**Учреждение образования**
**«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»**

**Факультет физики и информационных технологий**

**Кафедра теоретической физики**

СОГЛАСОВАНО
Заведующий кафедрой
теоретической физики

(подпись) Г.Ю. Тюменков

31 августа 2018 г.

СОГЛАСОВАНО
Декан факультета физики и
информационных технологий

(подпись) Д.Л.Коваленко

31 августа 2018 г.

Председатель методического совета
факультета физики и
информационных технологий
(подпись) Е.А. Дей

20 сентября 2018 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

# ЭЛЕКТРОННЫЙ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ ТЕРМОДИНАМИКА И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

для специальности
**1-31 04 08 Компьютерная физика**

Составитель: к.ф.-м.н., доцент Г.Ю. Тюменков

Рассмотрено и утверждено
на заседании кафедры теоретической физики
31 августа 2018 г.,
протокол № 1

Рассмотрено и утверждено
на заседании научно-методического
совета университета
31 августа 2018 г.,
протокол № 1

Содержание
учебно-методического комплекса по учебной дисциплине
«Термодинамика и статистическая физика»
для специальности
1-31 04 08 Компьютерная физика

01 Титульный лист
02 Содержание
03 Пояснительная записка
1. Теоретический раздел
    1.1 Теоретический материал в виде лекций по термодинамике
    1.2 Теоретический материал в виде лекций по статистической физике
2. Практический раздел
    2.1 Материал для практических занятий по термодинамике
    2.2 Материал для практических занятий по статистической физике
    2.3 Материал для УСР
3. Контроль знаний
    3.1 Тестовые задания по термодинамике
    3.2 Тестовые задания по статистической физике
    3.3 Перечень вопросов к зачету
    3.4 Перечень вопросов к экзамену
4. Вспомогательный материал
    4.1 Учебная программа дисциплины
    4.2 Перечень рекомендуемой литературы

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

# ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по учебной дисциплине «Термодинамика и статистическая физика» представляет собой комплекс систематизированных учебных, методических и вспомогательных материалов, предназначенных для использования в образовательном процессе специальности 1-31 04 08 Компьютерная физика.

ЭУМК разработан в соответствии со следующими нормативными документами:

1. Положением об учебно-методическом комплексе на уровне высшего образования, утвержденном постановлением Министерства образования Республики Беларусь от 26.07.2011 №167.

2. Образовательным стандартом ОСРБ 1-31 04 08 – 2013 «Высшее образование. Первая ступень. Специальность 1-31 04 08 Компьютерная физика.

3. Учебной программой по учебной дисциплине «Термодинамика и статистическая физика» для специальности 1-31 04 08 Компьютерная физика, утвержденной 07.06.2017, регистрационный номер № УД-33-2017-40/уч.

Цель создания ЭУМК – обеспечить приобретение необходимых для практической работы теоретических знаний в области теории макросистем, основывающейся на феноменологическом и статистическом методах исследования.

ЭУМК направлен на оказание помощи студентам в овладении основами теоретических знаний и методами практического исследования макросистем. Организация изучения учебной дисциплины на основе ЭУМК предполагает продуктивную образовательную деятельность, позволяющую сформировать социально-личностные и профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных и созидательных способностей личности.

ЭУМК способствует успешному осуществлению учебной работы, дает возможность планировать и осуществлять самостоятельную работу обучающихся, обеспечивает рациональное распределение учебного времени по темам учебной дисциплины и совершенствование методики проведения.

Учебная дисциплина «Термодинамика и статистическая физика» состоит из тридцати пяти тем: «Принципы температуры и энтропии», «Работа в термодинамике», «Принцип энергии», «Теплоемкость», «Круговые процессы в термодинамических системах», «Принцип Нернста», «Метод термодинамических коэффициентов», «Газ Ван-дер-Ваальса», «Процесс Джоуля-Томсона», «Термодинамика прочих систем», «Термодинамика излучения», «Термодинамика воды и плазмы», «Системы с переменным количеством вещества», «Фазовые перехода», «Химическое равновесие в термодинамической системе», «Элементы неравновесной термодинамики», «Компьютерное моделирование в термодинамике», «Статистический метод описания макросистем», «Энтропия и температура», «Работа при постоянной энтропии», «Каноническое распределение», «Связь статистической суммы

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

с макропараметрами системы», «Больцмановский идеальный газ», «Распределение Максвелла», «Термодинамические функции идеального газа», «Большое каноническое распределение», «Большая статистическая сумма и макропараметры системы», «Энтропия идеального газа в неравновесном состоянии», «Квантовые газы», «Неидеальные газы», «Теория Ландау фазовых переходов второго рода», «Теория флуктуаций», «Переход к классическим системам», «Элементы физической кинетики», «Компьютерное моделирование в статистической физике».

Общее количество часов для специальности «Компьютерная физика» – 260; аудиторное количество часов – 132, из них: лекции – 60, практические занятия – 60. Управляемая самостоятельная работа (УСР) – 12 часов. Форма отчётности – экзамен, зачет. Учебная дисциплина читается для студентов 4 курса.

ЭУМК включает в себя: титульный лист; пояснительную записку; теоретический раздел, который содержит тексты лекций по учебной дисциплине “Термодинамика и статистическая физика”; материал для самостоятельной работы студентов; практическую часть, которая содержит подробное описание практических занятий; список рекомендуемой литературы; раздел контроля знаний, включающий в себя тестовые задания, позволяющие определить соответствие результатов учебной деятельности обучающихся требованиям образовательных стандартов высшего образования; вспомогательный раздел, который содержит учебную программу с учебно-методической картой учебной дисциплины. Все разделы ЭУМК в полной мере соответствуют содержанию учебной программы и требованиям образовательного стандарта.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

# Теоретический материал

# в виде лекций

# по термодинамике

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . . 6
Введение . . . . . 9

ЧАСТЬ I

**ТЕРМОДИНАМИКА**

Глава I. **Общие законы термодинамики** . . . . . 11

§ 1. Равновесные состояния и равновесные процессы . . . . . 11
§ 2. Температура. Принцип температуры . . . . . 14
§ 3. Энтропия. Принцип энтропии . . . . . 16
§ 4. Абсолютная температура и абсолютная энтропия . . . . . 18
§ 5. Работа . . . . . 21
§ 6. Адиабатический и изотермический потенциалы . . . . . 22
§ 7. Принцип энергии. Подвод и отвод тепла . . . . . 24
§ 8. Теплоемкость газа. Политропические процессы . . . . . 27
§ 9. Круговые процессы. Цикл Карно . . . . . 31
§ 10. Аксиоматика термодинамики. Обобщение понятия энтропии на произвольные термодинамические системы . . . . . 35
§ 11. Термодинамические коэффициенты . . . . . 38
§ 12. Термодинамика газа Ван-дер-Ваальса . . . . . 44
§ 13. Методы охлаждения газов. Процессы Гей-Люссака и Джоуля — Томсона . . . . . 46
§ 14. Термодинамика стержней . . . . . 52
§ 15. Термодинамика парамагнетиков . . . . . 56
§ 16. Термодинамика излучения . . . . . 61
§ 17. Термодинамика воды . . . . . 66
§ 18. Термодинамический потенциал. Метод термодинамических функций 70
§ 19. Поливариантные системы. Магнитострикция и пьезомагнитный эффект . . . . . 73

Глава II. **Системы с переменным количеством вещества. Фазовые переходы** . . . . . 78

§ 20. Системы с переменным числом частиц. Химический потенциал . . . . 78
§ 21. Рост энтропии в процессах выравнивания. Экстремальные свойства термодинамических функций . . . . . 81
§ 22. Термодинамические неравенства . . . . . 89
§ 23. Равновесие фаз. Фазовые переходы первого рода . . . . . 90
§ 24. Равновесие трех фаз. Явления перегрева и переохлаждения . . . . . 97
§ 25. Фазовые переходы второго рода . . . . . 100
§ 26. Ферромагнетизм. Точка Кюри . . . . . 102
§ 27. Термодинамика сверхпроводников . . . . . 114



Репозиторий ГГУ имени Ф. Скор

ЧАСТЬ I

# ТЕРМОДИНАМИКА

ГЛАВА I

## ОБЩИЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика, подобно геометрии и механике, является аксиоматической наукой. В ее основе лежат три принципа, являющиеся обобщением опытных данных: *принцип температуры* (часто называемый нулевым началом термодинамики), *принцип энергии* (I начало термодинамики) и *принцип энтропии* (II начало термодинамики).

Как мы уже упоминали во «Введении», термодинамика не пользуется модельными, атомно-молекулярными представлениями, и можно было бы изложить все содержание термодинамики, ни разу не употребив термины атом, молекула, ион, фотон и т. д. Мы, однако, будем в отдельных местах обращаться к атомно-молекулярным представлениям, но в чисто иллюстративных целях.

Несколько слов о структуре этой части.

В §§ 1—11 мы рассмотрим общие законы термодинамики, вводя и иллюстрируя их, главным образом, на примере простейшей термодинамической системы — идеального газа (хотя многие из соотношений, полученных в этих параграфах, применимы и для других термодинамических систем).

В §§ 12—18 мы рассмотрим примеры других моновариантных (имеющих одну «механическую» степень свободы) термодинамических систем.

В § 19 мы проведем (весьма кратко) обобщение термодинамических методов на случай поливариантных (имеющих несколько «механических» степеней свободы) термодинамических систем.

Наконец, в §§ 20—29 мы рассмотрим термодинамику систем с переменным количеством вещества и особенно вопрос о фазовых равновесиях (переходах).

### § 1. Равновесные состояния и равновесные процессы

Будем называть термодинамической системой любое макроскопическое тело, находящееся в равновесном или близком к равновесному состоянии (понятие равновесного состояния см. ниже).

Состояния любой термодинамической системы могут быть заданы с помощью ряда параметров. Так, например, состояния газа или

жидкости (однородные системы) могут быть заданы с помощью параметров: $P$ (давление), $V$ (объем), $\tau$ (температура); состояния пленки жидкости — с помощью параметров: $\alpha$ (коэффициент поверхностного натяжения), $\sigma$ (площадь пленки) и $\tau$; состояния стержня — с помощью параметров: $l$ (длина), $\sigma$ (площадь поперечного сечения), $f$ (растягивающая сила), $E$ (модуль Юнга) и $\tau$ и т. д.

Следует, однако, заметить, что не в любом состоянии системы все ее параметры имеют определенный смысл. Так, например, представим себе сосуд, разделенный на две половины перегородкой с краном, и пусть вначале в левой половине находится газ, а в правой — вакуум. Если мы откроем теперь кран, то из крана вырвется струя газа. Ясно, что в первые моменты этого процесса объем газа будет неопределенным — плотность газа в правой половине сосуда будет меняться от точки к точке по какому-то сложному закону, и указать границы объема, в котором находится газ, невозможно.

Возможны также состояния, в которых какой-либо параметр системы различен в различных точках, так что единое значение этого параметра для всей системы не существует. Можно, например, представить себе систему, температура которой меняется от точки к точке, или газ, в разных точках которого давление различно. Опыт показывает, однако, что в таких состояниях термодинамических систем существуют потоки (поток тепла, поток массы газа и т. д.) и эти состояния не остаются неизменными (если они не поддерживаются искусственно с помощью теплонепроницаемых перегородок, газонепроницаемых стенок и т. д.). По прошествии некоторого времени устанавливается состояние, в котором каждый такой параметр имеет одно и то же значение во всех точках системы и остается неизменным сколь угодно долго, если не меняются внешние условия. Такие состояния называются *равновесными*. Если равновесие не установилось и в системе существуют градиенты макроскопических параметров (давление, плотность, температура и т. п.), состояние называется *неравновесным*.

Процесс перехода термодинамической системы из неравновесного состояния в равновесное называется *процессом релаксации*. При этом для выравнивания каждого параметра существует свое характерное время — *время релаксации* для данного параметра. Роль полного времени релаксации играет, очевидно, максимальное из этих времен. Вычисление времен релаксации для разных процессов не может быть выполнено в рамках термодинамики, так как механизм релаксации есть по существу процесс переноса молекулами (атомами, электронами и т. д.) энергии, массы, импульса и аналогичных физических величин. Оценка времен релаксации есть поэтому задача физической кинетики.

Представим себе процесс, протекающий в термодинамической системе со скоростью, значительно меньшей скорости релак-

сации; это значит, что на любом этапе этого процесса значения всех параметров будут успевать выравниваться и такой процесс будет представлять собой цепочку бесконечно близких друг к другу равновесных состояний. *Такие достаточно медленные процессы принято называть равновесными.* Ясно, что все реальные процессы являются неравновесными и могут лишь в большей или меньшей степени приближаться к равновесным.

Заметим далее, что при равновесном процессе в любой момент времени градиенты всех параметров равны нулю. Отсюда следует, что в силу симметрии процесс в системе может идти как в прямом, так и в противоположном направлении (как в направлении возрастания, так и в направлении убывания любого из параметров системы). Поэтому равновесный процесс может быть *обращен во времени*, и при обратном процессе система пройдет через те же состояния, что и при прямом процессе, но в обратном порядке. В связи с этим равновесные процессы называют также *обратимыми*.

В термодинамике широко используется графический метод изображения состояний и процессов. Так, например, в случае однородных систем (газ или жидкость), состояния системы изображают точками, а процессы — линиями на плоскости $(P, V)$. Легко понять, что такое *графическое изображение возможно только для равновесных состояний и равновесных (обратимых) процессов*, так как определенные значения параметров (например, давления) система имеет только в равновесных состояниях. В дальнейшем, вплоть до главы VII, мы будем везде, где это не оговаривается особо, рассматривать исключительно равновесные процессы.

В заключение этого параграфа заметим, что параметры, описывающие состояние системы, не являются независимыми, а связаны одним или несколькими уравнениями, которые называются *уравнениями состояния*. Так, например, в случае газа существует зависимость между давлением, температурой и объемом $f(P, V, \tau) = 0$, в случае стержня — связь между величиной растягивающей силы, температурой и длиной стержня и т. д. Методами термодинамики вид уравнений состояния не может быть установлен, и термодинамика черпает знание уравнений состояния из опыта или из других разделов теоретической физики (обычно из статистической физики). Однако и в статистической физике нахождение уравнений состояния представляет собой весьма сложную задачу, решенную лишь для небольшого числа простейших систем.

Мы рассмотрим сначала так называемые *идеальные газы,* для которых уравнение состояния имеет вид

$$PV = f(\tau) \tag{1.1}$$

или

$$PV = RT, \tag{1.2}$$

где $R$ — газовая постоянная, если в качестве температуры выбрать так называемую абсолютную температуру (см. ниже, § 2).

Все реальные газы вдалеке от точки сжижения (т. е. при достаточно высоких температурах и низких давлениях) в хорошем приближении могут рассматриваться как идеальные.

## § 2. Температура. Принцип температуры

В предыдущем параграфе мы уже пользовались понятием температуры, считая его интуитивно ясным. Введем температуру теперь более логичным, аксиоматическим путем.

Исходным пунктом для введения понятия температуры является весьма субъективный и расплывчатый термин — степень нагретости тела. Мы можем придать ему, однако, более объективный смысл, пользуясь тем, что существует целый ряд легко измеримых физических параметров, зависящих от степени нагретости. Примерами таких параметров могут служить: длина столбика жидкой ртути в стеклянной трубке, давление газа в сосуде с неизменным объемом, сопротивление проводника, излучательная способность накаленного тела и т. д. Измерение любого такого параметра может служить основой для создания эмпирического термометра. При этом шкала измерения условной или эмпирической температуры может быть выбрана произвольно. Например, при пользовании ртутным термометром мы можем назвать условной температурой длину столбика ртути, измеренную в любых единицах, или любую монотонно возрастающую функцию этой длины. Заметим также, что каждый эмпирический термометр имеет ограниченную (хотя бы с одной стороны) область пригодности. Так, нижняя граница пригодности ртутного термометра определяется точкой затвердевания ртути, нижняя граница пригодности газового термометра — точкой конденсации газа, верхняя граница применимости термометра сопротивления — точкой плавления (или кипения) металла и т. д. Благодаря тому, что эти области пригодности частично перекрываются, мы можем, выбрав за основу какой-то один эмпирический термометр, определить условную температуру по некоторой произвольной шкале в весьма широких пределах.

Введем теперь понятие *термостата*. Мы будем обозначать этим термином тело, масса которого велика по сравнению с любыми пробными телами, с которыми мы будем приводить его в контакт. Это значит, что, с одной стороны, при соприкосновении с пробными телами условная температура термостата не меняется и, с другой стороны, по истечении небольшого времени релаксации любое пробное тело, приведенное в контакт с термостатом, принимает его температуру.

Поместим в термостат сосуд с газом и будем с помощью поршня изменять его объем, измеряя одновременно давление. Если мы будем

наносить полученные результаты в виде точек на ($P$, $V$) плоскости, то мы получим кривую (изотерму), вид которой существенно зависит и от сорта газа и от условной температуры термостата. Меняя условную температуру термостата и повторяя каждый раз описанную выше процедуру, мы получим систему изотерм, соответствующих разным условным температурам газа (рис. 1).

Запишем уравнения изотерм с номерами $1, 2, \ldots$ в виде $\varphi_1(P, V) = 0$, $\varphi_2(P, V) = 0, \ldots$ Условимся при этом нумеровать изотермы так, чтобы увеличение номера $n$ соответствовало повышению условной температуры.

Перейдем теперь к бесконечно густой сетке изотерм, считая, что при переходе от одной изотермы к соседней условная температура термостата (а, следовательно, и газа) меняется бесконечно мало. Тогда номер изотермы следует заменить непрерывно меняющимся параметром $\tau$, в качестве которого мы и будем брать условную (эмпирическую) температуру.

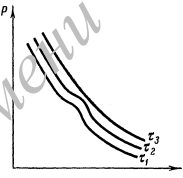


Рис. 1.

Пусть изотерма, соответствующая условной температуре $\tau$, описывается уравнением $\varphi(\tau|P, V) = 0$. Решая это неявное уравнение относительно $\tau$, получим $\tau = \tau(P, V)$. Опыт показывает, что изотермы одного и того же газа никогда не пересекаются и, следовательно, условная температура является однозначной функцией состояния.

Заметим, что условная температура может быть введена не единственным образом. Наряду с условной температурой $\tau$ с таким же правом мы можем ввести в качестве условной температуры любую монотонно возрастающую и непрерывную функцию $\tau' = f(\tau)$. Это соответствует изменению (в общем случае нелинейному) температурной шкалы.

Опыт показывает также, что вдали от точек сжижения газа (при высоких температурах и низких давлениях), т. е. в области, где газ может считаться идеальным, изотермы представляют собой равнобочные гиперболы с уравнением $PV = \text{const}$, и следовательно, условная температура есть функция от произведения $PV$, т. е. $\tau = \tau(PV)$.

Итак, обобщая данные опыта, мы вводим следующий постулат — *принцип температуры: существует (не единственная) функция состояния системы, которая остается постоянной при любом процессе, протекающем в термостате, называемая условной температурой.*

Для газов условная температура может рассматриваться как функция $P$ и $V$, $\tau = \tau(P, V)$. Для идеальных газов $\tau$ зависит только от произведения $PV$, т. е. $\tau = \tau(PV)$.

## § 3. Энтропия. Принцип энтропии

Будем называть сосуд с идеально теплонепроницаемыми стенками и поршнем *адиабатом*. Помещая газ в адиабат, мы можем следить за протеканием в нем равновесного процесса в условиях теплоизоляции (адиабатический процесс).

Меняя с помощью поршня объем газа и измеряя давление, получим вновь кривую на плоскости ($P$, $V$), носящую название *адиабаты*. Если теперь нарушить теплоизоляцию адиабата, приведя его на время в контакт с телом с большей или меньшей условной температурой, затем восстановить теплоизоляцию и вновь осуществить описанную выше процедуру, мы получим другую адиабату. Продолжая этот процесс, мы придем к сетке адиабат на ($P$, $V$)-плоскости (рис. 2), подобно тому, как, осуществляя процессы в термостате, мы пришли к сетке изотерм.

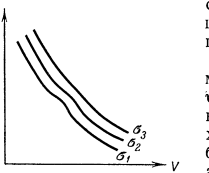


Рис. 2.

Запишем уравнения адиабат с номерами *1*, *2*,... в виде $\psi_1(P, V) = 0$, $\psi_2(P, V) = 0$,... Условимся при этом нумеровать адиабаты так, что для перехода от адиабаты с номером $n$ к адиабате с номером $n + 1$, мы приводим адиабату в контакт с телом, имеющим более высокую условную температуру, чем адиабат.

Перейдем к бесконечно густой сетке адиабат (для этого следует устранять тепловую изоляцию адиабата каждый раз на весьма малое время и приводить адиабат в контакт с телом, имеющим лишь немного более или немного менее высокую температуру). Тогда номер адиабаты следует заменить непрерывно меняющимся параметром σ, который мы будем называть *условной энтропией*. Решая уравнение $\psi(P, V) = 0$ относительно σ, найдем $\sigma = \sigma(P, V)$.

Опыт показывает, что адиабаты одного и того же газа не пересекаются друг с другом и, следовательно, условная энтропия является однозначной функцией состояния.

Так же, как и условная температура, условная энтропия может быть введена не единственным образом. Любая монотонно возрастающая и непрерывная функция $\sigma' = f(\sigma)$ также может рассматриваться как условная энтропия.

Опыт также с достоверностью говорит об еще одном важнейшем свойстве сетки адиабат и изотерм — каждая адиабата пересекается с каждой изотермой в одной и только одной точке ($P$, $V$)-плоскости.

Из этого следует, что соотношение между парами переменных ($P$, $V$) и (τ, σ) является взаимно однозначным. Каждой точке ($P$, $V$)-плоскости соответствует одна и только одна пара чисел (τ, σ), так как через эту точку проходит только одна изотерма (τ) и одна

адиабата (σ) (изотермы не пересекаются друг с другом и адиабаты не пересекаются друг с другом). Наоборот, если мы введем для изображения состояния газа (τ, σ)-плоскость, то каждой точке этой плоскости соответствует одна и только одна пара чисел (*P*, *V*), так как изотерма (τ) и адиабата (σ) пересекаются друг с другом, причем только в одной точке (*P*, *V*)-плоскости. Отсюда следует, что состояние газа столь же хорошо может быть охарактеризовано заданием пары чисел (τ, σ), как и заданием пары чисел (*P*, *V*), и для изображения состояний газа одинаково хорошо пригодны (*P*, *V*)-плоскость и (τ, σ)-плоскость.

Для идеальных газов в некотором интервале температур адиабаты описываются уравнением

$$PV^{\gamma} = \text{const}, \tag{3.1}$$

где величина $\gamma > 1$ называется *показателем адиабаты* и для данного газа является постоянной величиной. (Закон (3.1) выполняется для одноатомных газов при любых температурах, а для многоатомных — в довольно широком диапазоне температур.) В § 8 мы убедимся в том, что γ представляет собой отношение теплоемкости при постоянном давлении $C_P$ к теплоемкости при постоянном объеме $C_V$.

Введем в связи с этим понятие *совершенного газа*, понимая под этим идеальный газ (изотермы которого описываются уравнением $PV = \text{const}$) с постоянными теплоемкостями $C_V$ и $C_P$ (мы увидим, впрочем, что достаточно потребовать постоянства только одной из этих теплоемкостей). Адиабаты совершенного газа описываются уравнением $PV^{\gamma} = \text{const}$.

В силу того, что $\gamma > 1$, адиабаты круче наклонены к оси *V*, чем изотермы $PV = \text{const}$. Поэтому тот важнейший факт, что каждая адиабата пересекается с каждой изотермой в одной и только одной точке, для совершенного газа становится тривиальным, так как система уравнений $PV = a$, $PV^{\gamma} = b$ имеет одно решение

$$V = \left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}, \qquad P = \left(\frac{a^{\gamma}}{b}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}.$$

Очевидно, для совершенного газа условная энтропия зависит только от произведения $PV^{\gamma}$.

Мы можем теперь, обобщая данные опыта, сформулировать следующий постулат термодинамики — *принцип энтропии*: *существует (не единственная) однозначная функция состояния, остающаяся постоянной при любых процессах в адиабате, называемая условной энтропией. Между парами переменных* (*P*, *V*) *и* (τ, σ) *существует взаимно однозначное соответствие.* Для газов условная энтропия может рассматриваться как функция давления и объема $\sigma = \sigma(P, V)$. Для совершенного газа она зависит только от произведения $PV^{\gamma}$, т. е. $\sigma = \sigma(PV^{\gamma})$.

## § 4. Абсолютная температура и абсолютная энтропия

В предыдущих параграфах мы определили условную температуру и условную энтропию с точностью до преобразований $\tau' = f_1(\tau)$ и $\sigma' = f_2(\sigma)$, где $f_1$ и $f_2$ — монотонно возрастающие и непрерывные функции своих аргументов.

Произвол в выборе условной температуры и условной энтропии может быть, однако, устранен следующим образом.

Условием взаимной однозначности соответствия пар значений $(P, V)$ и $(\tau, \sigma)$ (для двух бесконечно малых областей $(P, V)$- и $(\tau, \sigma)$-плоскостей) является, как известно, отличие якобиана преобразования $J = \partial(P, V)/\partial(\tau, \sigma)$ от нуля и от бесконечности: $J \neq 0$, $1/J \neq 0$ (см. «Математическое приложение», п. А).

Геометрический смысл якобиана заключается в том, что его модуль дает коэффициент изменения элементарной площади при переходе от $(P, V)$- к $(\tau, \sigma)$-плоскости

$$dP\,dV \to |J|\,d\tau\,d\sigma.$$

Если мы потребуем полного равноправия $(P, V)$- и $(\tau, \sigma)$-плоскостей, то естественно наложить требование, чтобы якобиан $J$ равнялся единице. Такая нормировка якобиана приводит к определенному выбору (с точностью до начала отсчета и масштаба) температурной и энтропийной шкал. Температуру и энтропию, отсчитанные по этим шкалам, мы будем называть *абсолютной температурой $T$ и абсолютной энтропией $S$* (в последующих параграфах мы будем для краткости слово «абсолютная» опускать).

Заметим, забегая вперед, что существуют термодинамические системы, для которых калибровка абсолютной температуры и абсолютной энтропии с помощью соотношения $J = \partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ возможна не на всей $(P, V)$-плоскости. Примером такой системы является жидкая вода (см. § 17) и некоторые другие жидкости, представляющие, однако, весьма немногочисленные исключения.

Условие $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ позволяет определить температуру и энтропию как функции давления и объема для любой термодинамической системы, для которой известны уравнения изотерм и адиабат. Мы используем в качестве рабочего вещества для калибровки абсолютной температуры и абсолютной энтропии совершенный газ. Так как для него температура зависит только от $PV$, а энтропия от $PV^\gamma$, то, обозначая $PV = x$, $PV^\gamma = y$, имеем $T = T(x)$, $S = S(y)$ и

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = T'S'(\gamma - 1)\,y = 1, \quad T' = \frac{1}{S'(\gamma - 1)\,y}. \tag{4.1}$$

Здесь символами $T'$ и $S'$ обозначены производные $T(x)$ и $S(y)$ по их аргументам. Так как в (4.1) правая часть зависит только от

$y$, а левая только от $x$, то каждая из них равна одной и той же постоянной $1/R$. Тогда получаем уравнения

$$T'(x)=\frac{1}{R}, \qquad S'(y)=\frac{R}{(\gamma-1)y}, \tag{4.2}$$

интегрируя которые находим

$$T=\frac{x}{R}+\theta=\frac{PV}{R}+\theta,$$
$$S=\frac{R}{\gamma-1}\ln y+C=\frac{R}{\gamma-1}\ln(PV^{\gamma})+C, \tag{4.3}$$

где $\theta$ и $C$ — постоянные интегрирования. Поскольку удобно в качестве аргумента у логарифма иметь безразмерное число, выберем постоянную $C$ равной

$$S_0=\frac{R}{\gamma-1}\ln(P_0V_0^{\gamma}).$$

Тогда

$$S-S_0=\frac{R}{\gamma-1}\ln\left(\frac{PV^{\gamma}}{P_0V_0^{\gamma}}\right)=\frac{R}{\gamma-1}\ln\left[\frac{(T-\theta)V^{\gamma-1}}{(T_0-\theta)V_0^{\gamma-1}}\right]=$$
$$=\frac{R}{\gamma-1}\ln\left[\frac{(T-\theta)^{\gamma}P^{1-\gamma}}{(T_0-\theta)^{\gamma}P_0^{1-\gamma}}\right], \tag{4.4}$$

где $S_0$, $P_0$, $V_0$, $T_0$ — параметры некоторого произвольного состояния. Таким образом, мы определили абсолютную температуру и абсолютную энтропию с точностью до начала отсчета (постоянные $\theta$ и $S_0$). Постоянная энтропии в термодинамике остается произвольной и может быть найдена только в статистической физике (см. § 40). В противоположность этому постоянная $\theta$, как мы убедимся в § 8, однозначно определяется требованием постоянства теплоемкости $C_V$ и оказывается равной нулю: $\theta=0$.

В дальнейшем вплоть до § 8, в котором это утверждение будет доказано, мы будем пользоваться этим выбором начала отсчета температуры. В частности, формулы (4.3), (4.4) примут вид

$$PV=RT, \quad S-S_0=\frac{R}{\gamma-1}\ln\frac{PV^{\gamma}}{P_0V_0^{\gamma}}=\frac{R}{\gamma-1}\ln\frac{TV^{\gamma-1}}{T_0V_0^{\gamma-1}}=$$
$$=\frac{R}{\gamma-1}\ln\frac{T^{\gamma}P^{1-\gamma}}{T_0^{\gamma}P_0^{1-\gamma}}. \tag{4.5}$$

Постоянная $R$ определяет лишь масштаб шкал температуры и энтропии, и если выбрать $R=8{,}31\cdot10^7$ *эрг/град·моль*, шкала температуры совпадет со шкалой Кельвина.

Мы определили, таким образом, абсолютную температуру и абсолютную энтропию для идеальных газов.

Распространение понятия температуры на любые термодинамические системы может быть теперь проведено тривиальным способом.

Пусть имеется термостат, рабочим веществом которого является идеальный газ. Приводя в контакт с ним любое тело, мы, по определению, сообщаем этому телу температуру термостата. По существу это означает, что мы уславливаемся измерять температуру любой системы газовым термометром (с идеальным газом в качестве рабочего тела) или, что то же самое, любым эмпирическим термометром, но проградуированным с помощью газового.

Вопрос о том, как распространить понятие абсолютной энтропии на любые термодинамические системы, мы рассмотрим в § 10.

Найдем вид изохор, изобар, изотерм и изоэнтроп (адиабат) на $(P, V)$- и $(T, S)$-плоскостях для частного случая совершенного газа.

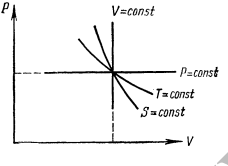



Рис. 3.

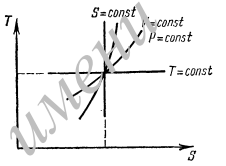



Рис. 4.

На $(P, V)$-плоскости линии $V = \text{const}$, $P = \text{const}$, $T = \text{const}$, $S = \text{const}$ изображены на рис. 3 (уравнение изотермы: $PV = \text{const}$, уравнение изоэнтропы $PV^{\gamma} = \text{const}$).

Уравнения изохоры и изобары на $(T, S)$-плоскости получим, выразив $P$ и $V$ через $T$ и $S$ с помощью уравнений

$$PV = RT, \quad PV^{\gamma} = \text{const}\, e^{(\gamma-1)S/R}.$$

Исключая из этих уравнений давление или объем, получим семейства изохор и изобар на $(T, S)$-плоскости:

при $V = \text{const}$ $\quad T = T_1(V)\, e^{(\gamma-1)S/R}$, (4.6)

при $P = \text{const}$ $\quad T = T_2(P)\, e^{(\gamma-1)S/\gamma R}$, (4.7)

где $T_1(V)$ и $T_2(P)$ имеют размерность температуры ($T_1(V) \sim V^{1-\gamma}$, $T_2(P) \sim P^{\gamma-1/\gamma}$).

На $(T, S)$-плоскости мы имеем две системы экспонент (рис. 4). Так как $\gamma > 1$, изохоры круче наклонены к оси $S$, чем изобары.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скор

## § 5. Работа

Понятие работы пришло в термодинамику из механики. Если (в случае одномерного движения) задана сила $f$, то элементарная работа определяется формулой

$$\delta A = f\,dx.$$

Заметим, что уже в механике выражение для элементарной работы не является, вообще говоря, дифференциалом некоторой функции координаты $x$, так как сила может явно зависеть не только от $x$, но и от времени и от производных $x$ по времени (например, от скорости) — в этом случае говорят о непотенциальных силах.

В случае расширения или сжатия газа работа, как известно, выражается формулой

$$\delta A = P\,dV. \tag{5.1}$$

Так же, как и в механике, выражение (5.1) в общем случае не является дифференциалом какой-либо функции состояния газа. Это становится особенно ясным, если рассмотреть графическую интерпретацию работы на ($P$, $V$)-диаграмме. Работа, совершаемая при расширении газа от объема $V_1$ до объема $V_2$, равна

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

и графически она изображается площадью фигуры, лежащей под кривой $P(V)$ (рис. 5).

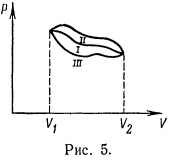


Рис. 5.

Так как давление газа не определяется однозначно его объемом, а является функцией состояния газа (которое мы можем задать, например, с помощью переменных $V$ и $T$), то давление газа в промежуточных точках может быть как больше, так и меньше давления на графике $I$ (графики $II$ и $III$), и, следовательно, работа не определяется начальным и конечным состояниями газа, но зависит от всего хода процесса. Следовательно, криволинейный интеграл $\int P\,dV$ зависит от пути интегрирования и подынтегральное выражение $\delta A = P\,dV$ не является полным дифференциалом какой-либо функции состояния газа. Физически это означает, что не существует величины $A$ (работа, аккумулированная в газе в данном его состоянии), приращением или убылью которой была бы величина $\delta A$. (Мы подчеркиваем этот факт тем, что обозначаем бесконечно малую работу символом $\delta A$, а не $dA$.) *В противоположность таким величинам, как $V$, $T$, $P$, $S$, являющимся функциями состояния газа, работа является функцией процесса и приобретает смысл только при указании условий сжатия или расширения газа.*

Так, в случае совершенного газа имеем:

1) Изотермический процесс: $P_1V_1 = P_2V_2 = PV$.

$$A_T = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = P_1V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = P_1V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (5.2)$$

2) Адиабатический процесс: $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma = PV^\gamma$.

$$A_S = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = P_1V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_1V_1}{\gamma-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right] =$$

$$= \frac{RT_1}{\gamma-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]. \quad (5.3)$$

3) Изобарический процесс: $P_1 = P_2 = P$.

$$A_P = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = P(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1). \quad (5.4)$$

4) Изохорический процесс: $V_1 = V_2 = V$

$$A_V = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = 0. \quad (5.5)$$

## § 6. Адиабатический и изотермический потенциалы

Обратимся опять к механической аналогии и допустим, что сила (при одномерном движении) есть функция только координаты $x$. Тогда выражение для работы $\delta A = f\,dx$ можно представить как убыль некоторой функции $U(x)$, которую называют потенциалом силы $f$:

$$\delta A = f\,dx = -\,dU(x),$$

откуда

$$f = -\frac{\partial U}{\partial x}.$$

В термодинамике, как следует из формулы $\delta A = P\,dV$, роль силы играет давление $P$ и роль координаты объем $V$. По аналогии с механическим потенциалом введем *термодинамические потенциалы* так, чтобы производная по объему от термодинамического потенциала равнялась давлению с обратным знаком.

Введенный таким образом потенциал зависит от того, при каких дополнительных условиях ведется сжатие или расширение газа. Мы требуем, однако, чтобы *каждый* введенный потенциал был бы однозначной функцией состояния газа. Рассмотрим два частных случая:

1) Адиабатический процесс.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скор

Приравняем работу при адиабатическом процессе убыли *адиабатического потенциала*, обозначив его $U$. Имеем

$$\delta A_S = P\,dV_S = -\,dU_S. \tag{6.1}$$

Очевидным обобщением (6.1) на случай произвольного неадиабатического процесса является равенство

$$dU = -\,P\,dV + \alpha\,dS. \tag{6.2}$$

Так как выражение (6.2) должно быть полным дифференциалом, то

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

что может быть записано в виде

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

откуда, пользуясь свойствами якобиана, находим

$$\frac{\partial(\alpha, S)}{\partial(P, V)} = 1.$$

В силу равенства $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ якобиан $\partial(\alpha, S)/\partial(P, V)$ обращается в единицу при $\alpha = T$ и выражение дифференциала $U$ принимает вид

$$dU = T\,dS - P\,dV. \tag{6.3}$$

Отсюда видно, что «естественными» переменными адиабатического потенциала являются энтропия и объем, и производные $U$ по этим переменным равны

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \qquad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S. \tag{6.4}$$

2) Изотермический процесс.

Приравнивая работу при изотермическом процессе $\delta A_T$ убыли *изотермического потенциала* $F$, получим

$$\delta A_T = P\,dV_T = -\,dF_T.$$

Естественным обобщением этого равенства на случай произвольного неизотермического процесса является соотношение

$$dF = -\,P\,dV + \beta\,dT.$$

Так как это выражение должно быть полным дифференциалом, мы имеем

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

или, переходя к якобианам,

$$\frac{\partial(\beta, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, T)}, \qquad \frac{\partial(\beta, T)}{\partial(P, V)} = 1.$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Ско

В силу равенства $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ якобиан $\partial(\beta, T)/\partial(P, V)$ обращается в единицу при $\beta = -S$, и, следовательно,

$$dF = -S\,dT - P\,dV. \tag{6.5}$$

Отсюда видно, что «естественными» переменными для изотермического потенциала являются температура и объем и производные $F$ по этим переменным равны

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \qquad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_S. \tag{6.6}$$

Найдем связь между адиабатическим и изотермическим потенциалами. Вычитая из (6.3), (6.5), находим

$$d(U-F) = T\,dS + S\,dT = d(TS),$$

откуда следует, что

$$F = U - TS, \tag{6.7}$$

где постоянную интегрирования мы выбрали равной нулю.

## § 7. Принцип энергии. Подвод и отвод тепла

Введем понятие *внутренней энергии* термодинамической системы, определяя ее как полную энергию (за вычетом кинетической и потенциальной энергий) системы как целого. Внутренняя энергия системы может быть изменена двумя физически различными способами:

1) совершение работы $\delta A$ газом или внешними силами над газом,

2) приведение газа в тепловой контакт с более нагретым (нагреватель) или менее нагретым (холодильник) телом. Если при этом работа не совершается, то количество энергии, полученное (или потерянное) газом при таком контакте, принято называть *подведенным к газу* (или отведенным от газа) *количеством тепла* и обозначать его символом $\delta Q$.

Это утверждение, представляющее по существу закон сохранения энергии, мы будем называть *принципом энергии* (первое начало термодинамики).

Заметим сразу же, что для процессов в адиабате второй способ изменения энергии исключен, и работа совершается за счет убыли внутренней энергии. Это значит, что введенный в предыдущем параграфе адиабатический потенциал $U$ тождествен с внутренней энергией.

Таким образом, принцип энергии может быть записан в виде

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - P\,dV, \tag{7.1}$$

причем тепло считается положительным, если оно подводится к системе, и отрицательным, если оно отводится от системы. Сравнивая

формулы (7.1) и (6.3), находим соотношение, связывающее тепло $\delta Q$ с дифференциалом энтропии:

$$\delta Q = T\,dS. \tag{7.2}$$

Чрезвычайно важно отметить следующее весьма важное отличие формулы (7.1), с одной стороны, от формулы (7.2) и формулы

$$dU = T\,dS - P\,dV, \tag{7.3}$$

с другой стороны. Формула (7.1), поскольку она представляет собой особую форму записи закона сохранения и превращения энергии, справедлива для любых процессов, как равновесных (обратимых), так и для неравновесных (необратимых). В противоположность этому формулы (7.2) и (7.3) справедливы только для равновесных процессов, а в случае неравновесных процессов, как будет показано в § 21, они должны быть заменены некоторыми неравенствами. С другой стороны (ограничиваясь рассмотрением только равновесных процессов), мы должны констатировать, что содержание равенства (7.3) значительно шире, чем содержание равенства (7.1), так как равенство (7.3) существенно опирается на постулаты о существовании температуры и энтропии и тем самым объединяет принципы температуры, энтропии и энергии. В связи с этим соотношение (7.3) часто называют основным термодинамическим тождеством (для равновесных процессов).

Заметим, что условие калибровки $\partial\,(T, S)/\partial\,(P, V) = 1$ является следствием (7.3), но только при условии, что $(\partial P/\partial S)_V \neq 0$ (как мы увидим в § 17, это условие может нарушаться для ряда веществ в некоторых точках $(P, V)$-плоскости).

Формула (7.2) весьма сходна с формулой элементарной работы

$$\delta A = P\,dV. \tag{7.4}$$

Ввиду этого сходства Гиббс предложил называть энтропию $S$ термодинамической координатой, а температуру $T$ — термодинамической силой. Так же, как работа связана с изменением механической координаты, подвод или отвод тепла связан с изменением термодинамической координаты — энтропии.

Подвод тепла к системе эквивалентен увеличению термодинамической координаты — подводу энтропии, отвод тепла от системы эквивалентен уменьшению термодинамической координаты — отводу энтропии. Можно сказать, что термодинамика равновесных процессов представляет собой некое расширение механики, связанное с введением дополнительной немеханической степени свободы. Если в механике одномерного движения возможно только изменение координаты $x$ (в механике газа — изменение объема $V$), то в термодинамике существует также изменение энтропии $S$, означающее подвод либо отвод тепла.

Изотермический потенциал $F$ называют также *свободной энергией*, а разность $U - F = TS$ — *связанной энергией*. Эти названия связаны с тем, что $F$ можно определить как ту часть внутренней энергии, убыль которой дает работу при изотермическом процессе, в то время как убыль части $TS$, равная $-T\,dS$ при $T = \text{const}$, компенсируется подведенным теплом $T\,dS$.

Займемся более детальным анализом формулы $\delta Q = T\,dS$.

Геометрическая интерпретация количества тепла на диаграмме $(T, S)$ совершенно аналогична интерпретации работы на диаграмме $(P, V)$, именно, количество тепла, подведенное к системе, аналитически выражается формулой

$$Q = \int_{S_1}^{S_2} T\,dS,$$

а геометрически изображается площадью фигуры, лежащей под кривой $T(S)$ (рис. 6).

Так как температура не является функцией одной только энтропии, а функцией состояния газа (например, функцией $S$ и $V$, или функцией $P$ и $V$), то площадь (тепло) зависит не только от начального и конечного состояний, но и от всего хода процесса. В промежуточных состояниях процесса температура может быть и больше и меньше, чем температура, соответствующая графику $I$. Поэтому количество тепла для процессов $II$, $III$ и т. д. будет соответственно больше и меньше количества тепла, соответствующего процессу $I$. Это значит, что криволинейный интеграл $\int T\,dS$ зависит не только от начальной и конечной точек, но и от всего контура интегрирования. Следовательно, подынтегральное выражение $\delta Q = T\,dS$ не является полным дифференциалом какой-либо функции состояния газа. Физически это значит, что *подобно тому, как не имеет смысла понятие работы, аккумулированной в газе в некотором его состоянии, не существует и величины $Q$ (количества тепла, аккумулированного в газе в некотором его состоянии), приращением или убылью которой была бы величина* $\delta Q$. (Мы подчеркиваем это так же, как и в случае работы, употреблением символа $\delta Q$, а не $dQ$ для бесконечно малого количества тепла.)

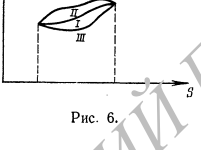


Рис. 6.

Так же как и работа, *количество тепла есть функция процесса, и оно приобретает однозначный смысл только в том случае, если указаны условия нагревания (охлаждения) газа*. Таким образом, и работа и количество тепла суть функции процесса, а не состояния газа, и величины $P\,dV$ и $T\,dS$ не являются в общем случае полными

дифференциалами. Только разность $T\,dS - P\,dV$ представляет собой полный дифференциал адиабатического потенциала (внутренней энергии), являющегося функцией состояния газа. Следовательно, не имеют смысла понятия: запас работы и запас тепла в газе, и можно говорить лишь о запасе энергии.

Покажем так же, как мы это делали в случае работы, как вычисляется количество тепла, подведенное или отведенное при разных процессах:

1) Изотермический процесс.

$$Q_T = \int_{S_1}^{S_2} T\,dS = T(S_2 - S_1). \tag{7.5}$$

Используя формулу (4.5) для энтропии и закон Бойля — Мариотта

$$S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma}\right), \qquad P_1 V_1 = P_2 V_2,$$

получим

$$Q = \frac{RT}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma}\right) = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right). \tag{7.6}$$

2) Изобарический процесс.

Из (4.5) находим при $P = \text{const}$, $dS = \frac{R\gamma\,dV}{(\gamma - 1)V}$ и

$$Q_P = \int T\,dS = \frac{R\gamma}{\gamma - 1} \int \frac{T\,dV}{V} = \frac{P\gamma}{\gamma - 1} \int dV =$$

$$= \frac{\gamma}{\gamma - 1} P(V_2 - V_1) = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1). \tag{7.7}$$

3) Изохорический процесс.

Из (4.5) получаем при $V = \text{const}$, $dS = R\,dP/(\gamma - 1)\,P$ и

$$Q_V = \int T\,dS = \frac{R}{\gamma - 1} \int \frac{T\,dP}{P} = \frac{V}{\gamma - 1}(P_2 - P_1) = \frac{R(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}. \tag{7.8}$$

4) Адиабатический процесс $S = \text{const}$.

$$Q_S = 0. \tag{7.9}$$

## § 8. Теплоемкость газа. Политропические процессы

Введем понятие теплоемкости газа, как количества тепла, которые нужно подвести к газу, чтобы повысить его температуру на 1°:

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T}. \tag{8.1}$$

Очевидно, что так же, как и количество тепла, теплоемкость есть функция процесса, и приобретает однозначный смысл при указании условий нагревания газа.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Ско

Частными примерами теплоемкостей являются теплоемкости при постоянном давлении $C_P$ и при постоянном объеме $C_V$. Адиабатическому процессу в силу условия $\delta Q = 0$ соответствует и теплоемкость, равная нулю, $C_S = 0$. Наконец, изотермическому процессу ($T = \text{const}$) мы можем условно приписать теплоемкость $C_T = \pm\infty$, рассматривая этот процесс как предельный случай процесса, в котором температура чрезвычайно медленно повышается или понижается при подводе тепла ($\delta Q > 0$, $\delta T = \pm\varepsilon$, $|\varepsilon| \to 0$). Так как условия нагревания газа можно бесконечно варьировать (так, что постоянными будут оставаться не $P$, $V$, $S$, $T$, а произвольные функции от $P$ и $V$), то существует бесчисленное множество различных теплоемкостей газа. Заметим, в частности, что возможны такие процессы, при которых теплоемкость отрицательна ($\delta Q$ и $\delta T$ имеют противоположные знаки). Это возможно в том случае, если газ при нагревании достаточно сильно расширяется и производит работу бо́льшую, чем подведенное к нему количество тепла. Тогда, несмотря на подвод тепла, его внутренняя энергия и температура будут уменьшаться и отношение $\delta Q/\delta T$ будет отрицательным. Найдем теплоемкости $C_V$ и $C_P$, выразив их через производные от энтропии. Согласно формуле $\delta Q = T\,dS$ имеем

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \qquad C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \tag{8.2}$$

Вычислим теплоемкости $C_V$ и $C_P$ для совершенного газа и докажем, что постоянная $\theta$ в выражении для абсолютной температуры $T = \frac{PV}{R} + \theta$ должна быть выбрана равной нулю. Дифференцируя по $T$ выражение энтропии (4.4)

$$S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1}\ln\left(\frac{(T-\theta)\,V^{\gamma-1}}{(T_0-\theta)\,V_0^{\gamma-1}}\right) = \frac{R}{\gamma-1}\ln\left(\frac{(T-\theta)^{\gamma}P^{1-\gamma}}{(T_0-\theta)^{\gamma}P_0^{1-\gamma}}\right)$$

один раз при $V = \text{const}$, а другой раз при $P = \text{const}$ и пользуясь формулами (8.2), находим

$$C_V = \frac{R}{\gamma-1}\frac{T}{T-\theta}, \qquad C_P = \frac{R\gamma}{\gamma-1}\frac{T}{T-\theta}. \tag{8.3}$$

Отсюда видно, что теплоемкости $C_V$ и $C_P$ являются постоянными только при $\theta = 0$; при этом

$$C_V = \frac{R}{\gamma-1}, \qquad C_P = \frac{R\gamma}{\gamma-1}, \tag{8.4}$$

откуда

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma \tag{8.5}$$

и

$$C_P - C_V = R. \tag{8.6}$$

Последнее уравнение называется *уравнением Майера*.

Итак, мы определили начало отсчета абсолютной температуры. Обратим внимание читателя на то, что нам пришлось для этого помимо измерений давления и объема (построение сетки изотерм в термостате и сетки адиабат в адиабате) произвести измерение одной калорической величины — теплоемкости $C_V$ (или $C_P$) и убедиться в ее независимости от температуры. Ситуация не изменилась бы, если бы в качестве рабочего тела для калибровки температурной и энтропийной шкал мы выбрали бы не совершенный газ, а иную термодинамическую систему. И в этом случае для определения начала отсчета температуры нам пришлось бы помимо измерения давлений и объемов базироваться на одном калориметрическом измерении. Глубокая причина этого заключается в том, что термодинамическое определение температурной шкалы в конечном счете базируется на формуле $\delta Q = T\,dS$. Нетрудно видеть, что эта формула неинвариантна по отношению к сдвигу начала отсчета температуры и предполагает определенный выбор величины $\theta$ (а именно $\theta = 0$).

Рассмотрим теперь процесс в совершенном газе с произвольной, но постоянной теплоемкостью $C$ (политропический процесс); при этом

$$\delta Q = C\,dT, \tag{8.6а}$$

$$dU = C_V\,dT. \tag{8.6б}$$

Последняя формула будет получена нами в § 11, где будет показано, что внутренняя энергия идеального газа при фиксированной температуре не зависит от его объема, т. е. $(\partial U/\partial V)_T = 0$; из (8.6а) и (8.6б) находим

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

$$(C - C_V)\,dT = P\,dV.$$

Разделив правую и левую части последнего равенства на правую и левую части уравнения $RT = PV$, получим

$$\frac{C - C_V}{R}\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V},$$

откуда, интегрируя, найдем

$$TV^{\varkappa - 1} = \text{const}, \tag{8.7}$$

где величина $\varkappa$ называется показателем политропы

$$\varkappa = \frac{C_P - C}{C_V - C}. \tag{8.8}$$

С помощью уравнения $PV = RT$ мы можем перейти к переменным $(P, V)$ и получим

$$PV^{\varkappa} = \text{const}. \tag{8.9}$$

Рассмотрим ряд частных случаев:

1) Изобарический процесс.

Тогда имеем $C = C_P$, $\varkappa = 0$ и уравнения (8.7) и (8.9) дают естественный результат

$$P = \text{const}, \qquad \frac{V}{T} = \text{const} \qquad \text{(закон Гей-Люссака)}.$$

2) Изотермический процесс.

Как мы видели в этом случае $C = \pm\infty$, $\varkappa = 1$ и уравнения (8.7) и (8.8) дают тривиальный результат

$$T = \text{const}, \quad PV = \text{const} \qquad \text{(закон Бойля—Мариотта)}.$$

3) Адиабатический процесс.

В этом случае $C = 0$, $\varkappa = \gamma = \frac{C_P}{C_V}$ и имеем

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad PV^{\gamma} = \text{const} \qquad \text{(закон Пуассона)}.$$

4) Изохорический процесс.

$C = C_V$, $\varkappa \to \infty$. Возводя уравнение (8.9) в степень $1/\varkappa$ и переходя к переменным $P$, $T$, получим

$$P/T = \text{const} \qquad \text{(закон Шарля)}.$$

Заметим, что из уравнения (8.8) следует

$$C = \frac{C_P - \varkappa C_V}{\varkappa - 1}. \tag{8.10}$$

Рассматривая неравенства $C > 0$ и $C < 0$, находим, что положительным теплоемкостям $C > 0$ соответствуют значения показателя политропы в интервалах $-\infty < \varkappa < 1$ и $\gamma < \varkappa < \infty$, а интервал $1 < \varkappa < \gamma$ соответствует отрицательным теплоемкостям $C < 0$. Это значит, что на $(P, V)$-плоскости область политроп, проходящих через заданную точку и соответствующих процессам с отрицательной теплоемкостью, лежит внутри угла, образованного изотермой и адиабатой, проходящими через ту же точку (рис. 7). Этот результат совершенно естествен, так как на адиабате к газу вообще не подводится тепло и $C = 0$, а на изотерме к газу подводится количество тепла, как раз достаточное, чтобы компенсировать работу, произведенную газом (для идеального газа $U = U(T)$ и при $T = \text{const}$ имеем $dU = 0$, $\delta Q = \delta A$). Для промежуточных же политроп имеем при расширении газа

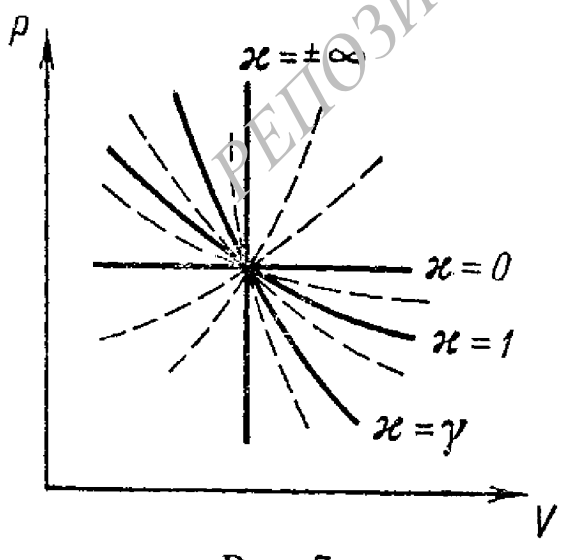



Рис. 7.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

$0 < \delta Q < \delta A$ и $dU = \delta Q - \delta A = C_v dT < 0$. Следовательно, $dT < 0$ и $C = \delta Q/\delta T < 0$.

Найдем уравнения политроп на $(T, S)$-плоскости. Угловой коэффициент политропы на $(T, S)$-плоскости равен

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_C = \frac{T}{C},$$

откуда, интегрируя, находим

$$T = T_0 e^{S/C} = T_0 e^{(\varkappa-1)(\gamma-1)S/(\varkappa-\gamma)R}, \tag{8.11}$$

где $T_0$ — постоянная, имеющая размерность температуры (мы воспользовались формулой (8.10) для $C$ и формулой $C_V = R/(\gamma - 1)$). Мы имеем систему экспоненциальных кривых (рис. 8), которые в частных случаях $\varkappa = 0$, $\varkappa = 1$, $\varkappa = \gamma$, $\varkappa \to \pm\infty$ совпадают с изобарами, изотермами, адиабатами и изохорами соответственно. Легко видеть, что для политроп с показателями $\varkappa$, лежащими в интервале $1 < \varkappa < \gamma$, производная $(\partial S/\partial T)_C$ отрицательна и, следовательно, отрицательна теплоемкость $C = T\,(\partial S/\partial T)_C$.

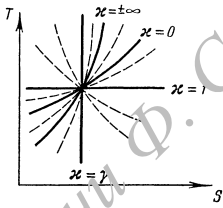


Рис. 8.

## § 9. Круговые процессы. Цикл Карно

Рассмотрим на $(P, V)$-плоскости обратимый (равновесный) круговой процесс (цикл) (рис. 9), и пусть точка, изображающая состояние газа, обходит цикл в направлении часовой стрелки. На участке $abc$ газ расширяется и (согласно формуле $A = \int P\,dV$) совершает положительную работу, измеряемую площадью, лежащей под кривой $abc$. На участке $cda$ газ сжимается внешними силами, и эти силы совершают отрицательную работу, измеряемую (по абсолютной величине) площадью, лежащей под кривой $cda$. При выбранном направлении обхода после завершения цикла мы получаем выигрыш в работе $A$, измеряемой площадью фигуры, ограниченной циклом $abcda$. Рассмотрим тот же круговой процесс на плоскости $(T, S)$ (рис. 10). Очевидно, он изображается другой замкнутой фигурой $a'b'c'd'a'$. Допустим, что изображающая точка пробегает цикл так же, как и на $(P, V)$-плоскости в направлении часовой стрелки (мы увидим, что обратное предположение привело бы нас к противоречию). Тогда на участке $a'b'c'$ энтропия растет и (согласно формуле

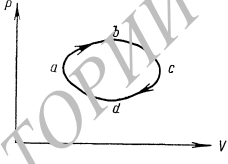


Рис. 9.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скор

$Q = \int T\,dS$) на этом участке тепло подводится к газу, причем количество тепла, подведенного к газу, измеряется площадью, лежащей под кривой $a'b'c'$. На участке $c'd'a'$ энтропия газа уменьшается, и тепло отводится от газа. Это количество тепла по абсолютной величине измеряется площадью, лежащей под кривой $c'd'a'$. В результате обхода полного цикла газ получает избыток тепла, измеряемый площадью фигуры, ограниченной кривой $a'b'c'd'a'$.

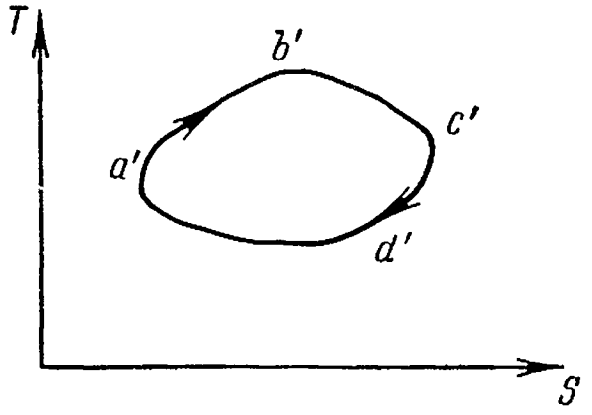



Рис. 10.

Согласно принципу энтропии (формула (7.1)) имеем

$$\oint \delta Q = \oint dU + \oint \delta A.$$

Так как внутренняя энергия есть функция состояния газа, то

$$\oint dU = 0$$

и, следовательно,

$$Q = A. \qquad (9.1)$$

Таким образом, площади циклов на ($P$, $V$)-плоскости и на ($T$, $S$)-плоскости должны быть одинаковы (заметим, что тем самым мы доказали, что направления обхода цикла на ($P$, $V$)-плоскости и ($T$, $S$)-плоскости должны быть одинаковыми, в противном случае мы получили бы физически и математически бессмысленное равенство положительной работы и отрицательного количества тепла).

Таким образом, круговой процесс, пробегаемый изображающей точкой в направлении часовой стрелки, представляет собой схему работы любой тепловой машины, трансформирующей тепло в работу (рис. 11). Газ получает от нагревателя количество тепла $Q_1$, часть этого тепла $Q_2$ ($Q_2 < 0$) отдает холодильнику, а разность $Q_1 - |Q_2|$ превращает в работу. Очевидно, коэффициент полезного действия тепловой машины целесообразно определить как отношение работы $A$ к полученному от нагревателя количеству тепла $Q_1$:

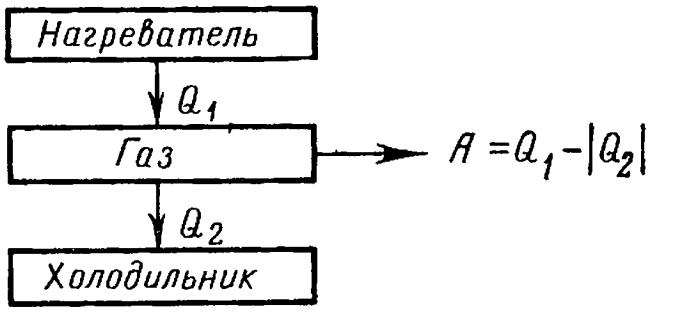



Рис. 11.

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}. \qquad (9.2)$$

Если мы рассмотрим теперь цикл, который обходится изображающей точкой в направлении против часовой стрелки, то переменятся на обратные направления всех процессов и знаки количества тепла и работы. Мы получим схему действия холодильной машины, ко-

Репозиторий ГГТУ им. П. О. Сухого

торая потребляет работу, но зато переводит тепло от менее нагретого к более нагретому телу ($Q_1 < 0$) (рис. 12).

Рассмотрим в качестве примера так называемый *цикл Карно*, состоящий из двух адиабат и двух изотерм. На рис. 13 и 14 изображен цикл Карно на ($P$, $V$)-плоскости и ($T$, $S$)-плоскости. Заметим, что в то время как на ($P$, $V$)-плоскости форма цикла зависит от сорта газа и, в частности, различна для реальных и идеальных газов, цикл Карно на ($T$, $S$)-плоскости имеет универсальную форму и для любых термодинамических систем представляет собой прямоугольник, стороны которого параллельны соответствующим координатным осям.

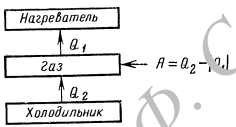


Рис. 12.

Вычислим коэффициент полезного действия цикла Карно (обратимого). Согласно формуле (7.5) имеем

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

откуда

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{9.3}$$

Из формулы (9.3) вытекают следующие следствия:

1) КПД цикла Карно не зависит от выбора рабочего вещества.

2) КПД цикла Карно зависит от отношения температур нагревателя и холодильника и не зависит от деталей конструкции машины. Чем меньше отношение $T_2/T_1$, тем больше КПД цикла Карно.

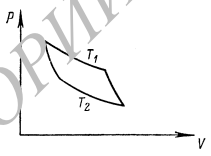


Рис. 13.

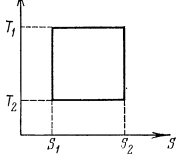


Рис. 14.

3) КПД цикла Карно всегда меньше единицы и приближается к единице только в том случае, если температура холодильника стремится к абсолютному нулю.

Заметим, что цикл Карно является естественным и единственно возможным рабочим циклом для машины, имеющей один нагреватель и один холодильник с постоянными температурами, так как для



ОЗИТОРИЙ ГУ имени Ф. Ско

такой машины процессы подвода и отвода тепла должны быть изотермическими, а промежуточные процессы обязаны быть адиабатическими (поскольку других нагревателей и холодильников нет).

Докажем теперь следующую теорему: *коэффициент полезного действия цикла Карно больше, чем коэффициент полезного действия любого равновесного цикла (отличного от цикла Карно), у которого максимальная температура нагревателя и минимальная температура холодильника равны соответственно температуре нагревателя и температуре холодильника цикла Карно.*

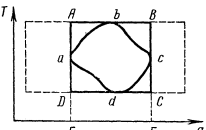


Рис. 15.

Для доказательства изобразим заданный цикл на ($T$, $S$)-плоскости (рис. 15) и опишем вокруг него цикл Карно. Обозначим сумму площадей фигур $aAb$ и $bBc$ через $q_1$, а сумму площадей $aDd$ и $cCd$ через $|q_2|$. Имеем, по определению, КПД $\eta_C$ для цикла Карно

$$\eta_C = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} \tag{9.4}$$

где $Q_1$ изображается площадью прямоугольника $ABFE$, а $|Q_2|$ — площадью прямоугольника $DCFE$. Для цикла $abcda$ имеем

$$\eta = \frac{Q_1 - q_1 - |Q_2 + q_2|}{Q_1 - q_1}. \tag{9.5}$$

Подставив согласно (9.4) в числитель последнего выражения $Q_1 - |Q_2| = \eta_C Q_1$, получим

$$\eta = \frac{\eta_C Q_1 - q_1 - |q_2|}{Q_1 - q_1},$$

откуда

$$\eta = \eta_C - \frac{q_1}{Q_1 - q_1}(1 - \eta_C) - \frac{|q_2|}{Q_1 - q_1}.$$

Так как второе и третье слагаемые правой части положительны, ($\eta_C \leqslant 1$), то $\eta_C \geqslant \eta$, причем равенство имеет место только при $q_1 = q_2 = 0$, т. е. для цикла, полностью совпадающего с циклом Карно.

Заметим, что условиям теоремы удовлетворяет не только цикл Карно, описанный вокруг заданного цикла, но и цикл Карно с иным положением адиабат (см. пунктирные линии на рис. 15). Так как, однако, $\eta_C$ не зависит от $S_1$ и $S_2$, то теорема и для таких циклов остается в силе. Ранее мы убедились в том, что $\eta_C < 1$, поэтому и для других циклов $\eta < 1$. Отсюда вытекает одна из классических формулировок II начала термодинамики: *невозможно построить*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

*вечный двигатель второго рода, т. е. такую периодически действующую машину, которая превращала бы все тепло, полученное от нагревателя, в работу (имела бы КПД, равный единице).*

Такая машина могла бы работать, например, за счет охлаждения океана или земной коры и, хотя она не нарушала бы закон сохранения энергии (не была бы вечным двигателем первого рода), практически была бы неограниченным источником даровой энергии. Однако законы природы таковы, что создание такой машины невозможно. Условием возможности превращения теплоты в работу является наличие наряду с нагревателем и холодильника, т. е. существование разности температур.

## § 10. Аксиоматика термодинамики. Обобщение понятия энтропии на произвольные термодинамические системы

В этом параграфе мы рассмотрим некоторые вопросы, связанные с системой аксиом термодинамики.

Поскольку в этой книге используется система аксиом (принципов), отличная от традиционной, мы считаем полезным изложить здесь набор аксиом, применяемый обычно при традиционном изложении классической термодинамики, и выяснить, в какой логической связи с этой системой аксиом находится применяемая нами.

В традиционных изложениях в качестве фундамента всего здания классической термодинамики принимаются следующие постулаты:

1) Нулевое начало термодинамики, постулирующее существование температуры. (Следует оговориться, что нулевой постулат вводится далеко не во всех изложениях термодинамики, хотя его логическая необходимость довольно очевидна (см., например, [1—3]).)

2) Первое начало термодинамики, выражающее принцип сохранения энергии, применительно к тепловым процессам

$$dU = \delta Q - \delta A. \tag{10.1}$$

3) Второе начало термодинамики, допускающее весьма значительное число различных, но эквивалентных формулировок. Прежде всего упомянем об исторически наиболее ранних качественных формулировках II начала термодинамики (Карно, Клаузиус, Кельвин):

а) невозможно перевести тепло от менее нагретого тела к более нагретому телу без каких-либо иных изменений в природе,

б) невозможно тепло, отнятое от некоторого тела, нацело превратить в работу без каких-либо иных изменений в природе,

в) невозможно построить вечный двигатель второго рода (Оствальд).

В применении к равновесным процессам из любой из этих (эквивалентных) формулировок следует существование функции

состояния системы (энтропии), связанной с количеством тепла соотношением

$$\delta Q = T\,dS. \tag{10.2}$$

Существуют и другие постулаты, эквивалентные в конечном счете формуле (10.2), на изложении которых мы не останавливаемся: принцип адиабатической недостижимости (Каратеодори, см. [1], [2]), утверждение о голономности пфаффовой формы для количества тепла (см. [3]) и др.

Объединяя формулы (10.1) и (10.2), получаем совместную запись I и II начал термодинамики в виде

$$dU = T\,dS - P\,dV. \tag{10.3}$$

Условием того, что правая часть — полный дифференциал, является соотношение

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

откуда при $\partial(P, V)/\partial(V, S) \neq 0$ получаем калибровку

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1. \tag{10.4}$$

Вернемся теперь к нашей системе аксиом. Мы постулировали прежде всего существование температуры и энтропии (принцип температуры и принцип энтропии). Условие калибровки абсолютной температуры и абсолютной энтропии $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ имеет следствием тот факт, что в выражении $dU = T\,dS - P\,dV$ правая часть есть полный дифференциал. Так как для процесса в адиабате это выражение равно $-P\,dV = -\delta A$, то адиабатический потенциал $U$ должен быть отождествлен с внутренней энергией. Присоединяя к нашей системе аксиом принцип энергии $dU = \delta Q - \delta A$, мы получаем как следствие формулу $\delta Q = T\,dS$. Таким образом, кроме принципа температуры и принципа энтропии и связывающего их условия калибровки (10.4), в систему аксиом необходимо включить принцип энергии (I начало термодинамики).

Мы считаем, однако, что несмотря на то, что такая система построения термодинамики не является наиболее экономичной в смысле числа аксиом, она обладает определенными методическими достоинствами. Эти достоинства заключаются, во-первых, в том, что с самого начала подчеркивается внутренняя связь понятий температуры и энтропии ($T$ — термодинамическая сила, $S$ — термодинамическая координата) и симметрия между парами переменных $(T, S)$ и $(P, V)$.

Укажем на еще одну возможность «выбрать» из множества условных температур и энтропий абсолютную температуру и энтропию. Она эквивалентна возможности, использованной в § 4, но основана на несколько ином подходе. Мы потребуем, чтобы на графике про-

извольного (но равновесного) процесса на ($T$, $S$)-диаграмме количество тепла изображалось бы, как и работа на ($P$, $V$)-диаграмме, площадью, лежащей под кривой процесса. Тогда элементарное количество тепла должно выражаться формулой

$$\delta Q = T\,dS.$$

Мы убедимся ниже, что этим требованием шкала температуры определяется с точностью до выбора масштаба, а шкала энтропии — с точностью до начала отсчета и выбора масштаба.

Введем естественное допущение, что для физически малого изменения состояния от начального состояния с параметрами $\tau$, $\sigma$ до конечного состояния $\tau + d\tau$, $\sigma + d\sigma$ (где $\tau$ и $\sigma$ — показатели условная температура и условная энтропия) количество тепла с точностью до малых первого порядка является линейной функцией $d\tau$ и $d\sigma$:

$$\delta Q = M(\tau,\ \sigma)\,d\tau + N(\tau,\ \sigma)\,d\sigma. \tag{10.5}$$

Выражение в правой части (10.5) называется пфаффовой формой от переменных $\tau$ и $\sigma$. Как доказывается в курсах математического анализа, пфаффова форма от двух переменных всегда имеет интегрирующий делитель $T(\tau, \sigma)$, обладающий тем свойством, что выражение

$$\frac{M(\tau,\ \sigma)\,d\tau + N(\tau,\ \sigma)\,d\sigma}{T(\tau,\ \sigma)} = \frac{\delta Q}{T(\tau,\ \sigma)}$$

есть полный дифференциал некоторой функции $S(\tau, \sigma)$. Поэтому можно написать

$$\delta Q = T(\tau,\ \sigma)\,dS(\tau,\ \sigma). \tag{10.6}$$

Легко понять, что функция $S(\tau, \sigma)$ есть одна из условных энтропий (так как при адиабатическом равновесном процессе $\delta Q = 0$ и функция $S(\tau, \sigma)$ постоянна вдоль любой адиабаты). Это значит, что $S$ является функцией только от $\sigma$. Этот результат является простым следствием математических теорем. Утверждение же о том, что множитель $T$ в (10.6) зависит только от $\tau$ и является, следовательно, одной из условных температур, не может быть доказано математически и является физическим постулатом (II начало термодинамики).

Выясним теперь, какая степень произвола в выборе абсолютной температуры и абсолютной энтропии допускается формулой (10.6). Допустим, что возможны две абсолютные температуры $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$ и две абсолютные энтропии $S_1(\sigma)$ и $S_2(\sigma)$. Тогда на основании (10.6)

$$\delta Q = T_1\,dS_1 = T_2\,dS_2$$

или

$$\frac{T_2(\tau)}{T_1(\tau)} = \frac{dS_1(\sigma)}{dS_2(\sigma)}. \tag{10.7}$$

Так как левая часть (10.7) зависит только от τ, а правая часть — только от σ, то обе части равны одной и той же постоянной $a$ и

$$T_2(\tau) = aT_1(\tau), \quad dS_2(\sigma) = \frac{1}{a}\, dS_1(\sigma), \quad S_2(\sigma) = \frac{1}{a}\, S_1(\sigma) + b.$$

Таким образом, произвол в определении абсолютной температуры и энтропии заключается только в том, что мы можем изменить одновременно «цену деления» температурной и энтропийной шкал в $a$ и $a^{-1}$ раз и произвольно выбрать начало отсчета энтропии.

Рассмотрим в заключение этого параграфа вопрос об обобщении понятия энтропии на случай произвольных термодинамических систем (и, в частности, реальных газов). Принципиально такое обобщение может быть осуществлено с помощью формулы $\delta Q = T\, dS$. В самом деле, принимая значение энтропии рассматриваемой системы в некотором произвольно выбранном состоянии за нуль (произвольное начало отсчета энтропийной шкалы) и подводя к этой системе (обратимым образом, т. е. при бесконечно малом перепаде температур между системой и нагревателем) количество тепла $\delta Q$, мы можем с помощью формулы $dS = \delta Q/T$ проградуировать энтропийную шкалу любой системы.

## § 11. Термодинамические коэффициенты

Будем называть термодинамическими коэффициентами выражения вида $(\partial\lambda/\partial\mu)_\nu$, где $\lambda$, $\mu$, $\nu$ — одна из величин $P$, $V$, $T$, $S$. Термодинамические коэффициенты характеризуют определенные свойства газа: величины $(\partial V/\partial T)_P$, $(\partial V/\partial T)_S$ связаны с коэффициентами объемного расширения газа (изобарическим и адиабатическим) $\alpha_P$ и $\alpha_S$ формулами

$$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \qquad \alpha_S = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S; \tag{11.1}$$

величины $(\partial P/\partial T)_V$ и $(\partial P/\partial T)_S$ связаны с термическими коэффициентами давления (изохорическим и адиабатическим) $\beta_V$ и $\beta_S$:

$$\beta_V = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \qquad \beta_S = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S; \tag{11.2}$$

величины $(\partial V/\partial P)_T$ и $(\partial V/\partial P)_S$ — с изотермической и адиабатической сжимаемостями газа $\gamma_T$ и $\gamma_S$:

$$\gamma_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \qquad \gamma_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S; \tag{11.3}$$

величины $(\partial S/\partial T)_V$ и $(\partial S/\partial T)_P$ — с изохорической и изобарической теплоемкостями $C_V$ и $C_P$:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \qquad C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \tag{11.4}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

величины $(\partial S/\partial P)_V = (1/T)(\delta Q/\delta P)_V$ и $(\partial S/\partial P)_T = (1/T)(\delta Q/\delta P)_T$ определяют количество тепла, которое следует подвести (отвести) к газу при увеличении давления на единицу, чтобы поддержать неизменным объем или температуру. Соответственно величины $(\partial S/\partial V)_P = (1/T)(\delta Q/\delta V)_P$ и $\partial S/\partial V)_T = (1/T)(\delta Q/\delta V)_T$ определяют количество тепла, которое следует подвести к газу при увеличении объема на единицу, чтобы поддержать неизменным давление или температуру.

Составим таблицу термодинамических коэффициентов так, чтобы первая строка не содержала $S$, вторая — $P$, третья — $V$ и четвертая — $T$:

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S & \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S & \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \end{vmatrix}. \tag{11.5}$$

Мы имеем 12 термодинамических коэффициентов. Нетрудно, однако, показать, что только 3 из них являются независимыми, а остальные 9 могут быть выражены через них. Действительно, нетрудно заметить, что произведение трех коэффициентов, стоящих в одной строке нашей таблицы, равно —1. Например, для первой строки таблицы

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{\partial (V, T)}{\partial (P, T)} \frac{\partial (P, V)}{\partial (T, V)} \frac{\partial (T, P)}{\partial (V, P)} = -1. \tag{11.6}$$

Выберем, далее, в таблице (11.5) три производные, вычисленные при одной и той же постоянной величине и найдем произведение каких-либо двух из этих коэффициентов. Мы убеждаемся, что оно равно третьему коэффициенту. Например, при $T = \text{const}$ находим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = \frac{\partial (V, T)}{\partial (P, T)} \frac{\partial (P, T)}{\partial (S, T)} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T. \tag{11.7}$$

Таким образом, мы имеем четыре соотношения типа (11.6) и четыре соотношения типа (11.7).

Наконец, термодинамическое тождество

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

дает нам девятое соотношение.

Выбор трех независимых термодинамических коэффициентов остается еще довольно произвольным (лишь бы остальные коэффи-

Позитонии Ф. Скоп

циенты могли быть выражены через выбранные три с помощью наших девяти уравнений). Естественно, однако, при выборе трех независимых термодинамических коэффициентов руководствоваться еще следующими соображениями: поскольку оставшиеся три коэффициента в рамках термодинамического метода найдены быть не могут, их значение должно быть почерпнуто из опыта или из статистической физики.

Выберем в качестве независимых коэффициентов

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\gamma_T V, \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \beta_V P, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}. \quad (11.8)$$

Эти коэффициенты сравнительно несложным образом могут быть найдены из эксперимента. Если же ставить вопрос о возможности их *вычисления*, то первые два непосредственно вычисляются, если известно уравнение состояния вещества, что касается третьего коэффициента, то зависимость $C_V$ от температуры может быть найдена только методами статистической физики. Однако зависимость $C_V$ от объема может быть найдена в рамках термодинамического метода, если известно уравнение состояния. Именно из (11.4) находим

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

$$= T\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\partial (V, P)}{\partial (V, T)}\right]_V = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V. \quad (11.9)$$

Если давление является линейной функцией температуры, что имеет место и для идеального газа $P = RT/V$ и для газа Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

то $(\partial^2 P/\partial T^2)_V = 0$ и $C_V = C_V(T)$.

*Таким образом, на долю статистической физики помимо вывода уравнения состояния остается задача установления зависимости теплоемкости от температуры.*

Отделим в таблице термодинамических коэффициентов три коэффициента $(\partial V/\partial P)_T$, $(\partial P/\partial T)_V$ и $(\partial S/\partial T)_V$, выбранных в качестве основных, сплошной линией и выразим через них коэффициенты $(\partial T/\partial V)_P$ и $(\partial S/\partial T)_P = C_P/T$. Имеем согласно (11.6):

1) $$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -\frac{1}{(\partial V/\partial P)_T (\partial P/\partial T)_V}. \quad (11.10)$$

Выразим теперь $C_P$ через три коэффициента, выбранных в качестве независимых:

$$C_P - C_V = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right] = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \frac{\partial (S, V)}{\partial (T, V)}\right].$$

Перейдем в правой части якобиана к переменным $T$, $P$. Раскрывая

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

якобиан $\partial(S, V)/\partial(T, P)$, получим

$$C_P - C_V = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)}\frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)}\right] =$$
$$= T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] =$$
$$= T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Производная $(\partial S/\partial P)_T$ будет нами вычислена в этом параграфе (формула (11.17)). Подставляя ее значение, находим

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2. \qquad (11.11)$$

Заметим, что для всех газов $(\partial P/\partial V)_T < 0$ и, следовательно, $C_P > C_V$ (физически это очевидно, так как при нагревании газа при $P = \text{const}$ тепло расходуется и на увеличение внутренней энергии газа и на работу расширения, в то время как при нагревании газа при $V = \text{const}$ работа равна нулю).

Выразим остальные коэффициенты таблицы через три независимых коэффициента и величины $(\partial T/\partial V)_P$ и $C_P/T = (\partial S/\partial T)_P$. Идея таких вычислений заключается в том, что энтропия «изгоняется» из якобианов либо с помощью соотношения $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ (если она стоит в паре с $T$), либо соответствующий якобиан выражается через теплоемкости

$$C_V = T\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \quad \text{и} \quad C_P = T\frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)}$$

(если энтропия стоит в паре с $P$ или $V$). Так, например,

$$3)\quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)}\frac{\partial(P, V)}{\partial(V, T)}\frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V; \qquad (11.12)$$

$$4)\quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)}\frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)}\frac{\partial(P, T)}{\partial(P, S)} = \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \qquad (11.13)$$

Читатель может легко проверить справедливость следующих вычислений:

$$5)\quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)}\frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)}\frac{\partial(P, T)}{\partial(P, S)} = \frac{C_V}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T; \qquad (11.14)$$

$$6)\quad \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)}\frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V; \qquad (11.15)$$

$$7)\quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)}\frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} = \frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P; \qquad (11.16)$$

$$8)\quad \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, V)}\frac{\partial(P, V)}{\partial(S, T)} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P; \qquad (11.17)$$

$$9)\quad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, P)}\frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V. \qquad (11.18)$$

Репозиторий ГГУ имени Ф. Скорины

Многие из формул этого параграфа допускают простую экспериментальную проверку. Особый интерес представляет проверка таких формул, при выводе которых использовалось соотношение $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$, так как при этом мы получаем непосредственное экспериментальное подтверждение II начала термодинамики. Так, например, соотношение

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

проверялось на опытах со сжатием жидкостей (опыты Джоуля). Так как изменения температуры при сжатии жидкости малы даже при довольно значительных изменениях давления, уравнение (11.13) можно переписать для конечных изменений в виде

$$\Delta T_S = \frac{\alpha_P V T}{C_P}\Delta P_S.$$

Эксперименты Джоуля представляли собой одну из первых опытных проверок справедливости II начала термодинамики и привели к весьма хорошему (учитывая уровень техники эксперимента) согласию с опытом.

Заметим, что, исходя из I начала термодинамики, нельзя ответить даже на вопрос о направлении эффекта. Действительно, при адиабатическом сжатии жидкости ее внутренняя энергия увеличивается на величину произведенной работы. Однако не зная, как меняется при этом потенциальная энергия молекул жидкости, мы не можем предсказать также, как будет меняться их кинетическая энергия и, следовательно, температура. Для решения этого вопроса мы должны были бы воспользоваться методами статистической физики. Однако применение II начала термодинамики дает прямой (хотя и формальный) ответ на вопрос — знак $(\partial T/\partial P)_S$ совпадает со знаком коэффициента изобарического расширения $\alpha_P$. Примечательно, что для воды при температурах, меньших 4 °C, коэффициент $\alpha_P$ отрицателен и в соответствии с этим вода в этом интервале температур должна охлаждаться при сжатии, что полностью подтверждается опытом.

Мы рассмотрели вопрос о вычислении термодинамических коэффициентов, т. е. производных вида $(\partial\lambda/\partial\mu)_\nu$, где $\lambda$, $\mu$, $\nu$ представляют собой одну из четырех основных термодинамических величин $P$, $V$, $T$, $S$. В термодинамике приходится также сталкиваться с вычислением производных того же вида, где величины $\lambda$, $\mu$, $\nu$ (или некоторые из них) могут представлять собой термодинамические потенциалы (внутреннюю энергию $U$, свободную энергию $F$, а также потенциалы, которые мы введем в последующих параграфах). В этом случае техника вычислений несколько меняется, и для того, чтобы выразить интересующую нас производную через легко измеримые величины, надо в соответствующих якобианах перейти к «естественным» для данного термодинамического потенциала пере-

менным (в случае $U$ к переменным $S$, $V$, в случае $F$ — к переменным $T$, $V$ и т. д.).

Рассмотрим в качестве примера физически важный вопрос о зависимости внутренней энергии от объема при $T = \text{const}$. Имеем

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

Переходя к переменным $S$, $V$, можем записать

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

и согласно (11.12)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{P}{T}\right]. \tag{11.19}$$

Выражение в правой части (11.19) может быть найдено, если известно уравнение состояния газа.

В частности, для идеального газа, пользуясь уравнением состояния $PV = RT$, находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \qquad U = U(T). \tag{11.20}$$

Для того чтобы найти зависимость $U(T)$, заметим, что при постоянном объеме

$$dU_V = \delta Q_V = C_V dT \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V.$$

Поэтому для идеального газа

$$U(T) = \int C_V(T)\, dT, \tag{11.21}$$

а для совершенного газа

$$U(T) = C_V T + \text{const}. \tag{11.22}$$

С точки зрения молекулярных представлений равенство $(\partial U/\partial V)_T = 0$ означает, что между молекулами идеального газа отсутствует взаимодействие на расстоянии (потенциальная энергия взаимодействия равна нулю), и поэтому изменение расстояний между молекулами не влияет на энергию, если постоянна кинетическая энергия ($T = \text{const}$).

Для газа Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + \frac{RT}{V-b} = \frac{a}{V^2} > 0, \tag{11.23}$$

т. е. с увеличением объема (при $T = \text{const}$) внутренняя энергия газа возрастает за счет сил притяжения между молекулами (поправка $a/V^2$).

## § 12. Термодинамика газа Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \tag{12.1}$$

представляет собой интерполяционное уравнение состояния, приближенно описывающее как газообразное, так и жидкое состояние вещества. Типичная изотерма газа Ван-дер-Ваальса изображена на рис. 16. Левая круто спадающая ветвь изотермы $T = T_1$ соответствует жидкому состоянию вещества с его малой сжимаемостью, правая пологая ветвь — газообразному состоянию. Переход из жидкого состояния в газообразное (и обратно) при обычных условиях происходит не вдоль изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса $ABCD$, а вдоль изобары $AD$ (изображенной пунктирной линией), которая одновременно является и реальной изотермой.

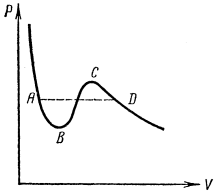


Рис. 16.

Точки изобары — изотермы $AD$ изображают двухфазные состояния вещества. Чем ближе изображающая точка к $A$, тем больше в системе жидкости и наоборот. Ветви $AB$ и $CD$ изотермы Ван-дер-Ваальса изображают метастабильные состояния вещества: переохлажденную жидкость и пересыщенный пар, и могут быть осуществлены при известных условиях (см. подробнее § 24). Участок $BC$, на котором $(\partial P/\partial V)_T > 0$, соответствует абсолютно неустойчивым состояниям вещества и ни при каких условиях осуществлен быть не может (см. § 22). С ростом температуры область горбов и впадин на изотерме Ван-дер-Ваальса уменьшается (рис. 17) и при температуре $T_к$ (критическая температура) превращается в точку перегиба. В этой точке (критическая точка) имеем

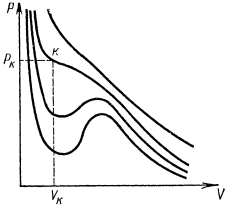


Рис. 17.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_к} = 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_к} = 0. \tag{12.2}$$

Из уравнений (12.1) и (12.2) можно найти все три параметра критической точки — критическую температуру $T_к$, критическое

давление $P_к$ и критический объем $V_к$:

$$T_к = \frac{8a}{27Rb}, \qquad P_к = \frac{a}{27b^2}, \qquad V_к = 3b. \tag{12.3}$$

При температурах более высоких, чем критическая, изотермы Ван-дер-Ваальса изображают состояния однофазной системы, причем чем выше температура, тем ближе эти изотермы к изотермам идеального газа $PV = \text{const}$.

Найдем основные термодинамические функции газа Ван-дер-Ваальса и в первую очередь его энтропию.

Согласно (11.18)

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

откуда с помощью (12.1) находим

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV. \tag{12.4}$$

Как мы видели в предыдущем параграфе, $C_V$ для газа Ван-дер-Ваальса не зависит от объема: $C_V = C_V(T)$. Поэтому в (12.4) оба слагаемых — полные дифференциалы, и, интегрируя, получаем

$$S = \int \frac{C_V(T)\,dT}{T} + R \ln (V-b) + S_0. \tag{12.5}$$

Если считать $C_V = \text{const}$, что можно делать в довольно широких температурных интервалах, то

$$S - S_0 = C_V \ln \left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln \left(\frac{V-b}{V_0-b}\right). \tag{12.6}$$

Найдем внутреннюю энергию газа Ван-дер-Ваальса. С помощью (12.1) и (12.4) получаем

$$dU = T\,dS - P\,dV = C_V\,dT + \frac{a}{V^2}\,dV.$$

Интегрируя, находим

$$U = \int C_V(T)\,dT - \frac{a}{V} + \text{const} \tag{12.7}$$

и при $C_V = \text{const}$

$$U - U_0 = C_V(T - T_0) - \frac{a}{V} + \frac{a}{V_0}. \tag{12.8}$$

Найдем разность $C_P - C_V$ для газа Ван-дер-Ваальса. Согласно формуле (11.11) имеем

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 = T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}$$

и, находя с помощью (12.1) производные в числителе и знаменателе этого выражения, получим

$$C_P - C_V = R\frac{P + \frac{a}{V^2}}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}}. \qquad (12.9)$$

Считая $a/V^2 \ll P$, $b \ll V$ и сохраняя только малые величины первого порядка, найдем

$$C_P - C_V \approx R\left(1 + \frac{2a}{PV^2}\right) \approx R\left(1 + \frac{2a}{RTV}\right). \qquad (12.10)$$

Найдем, наконец, изменение температуры при адиабатическом расширении газа в зависимости от давления. Имеем согласно (11.13) и (12.1)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{RT}{C_P\left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right)} \approx \frac{RT}{PC_P}\left(1 + \frac{a}{PV^2}\right). \qquad (12.11)$$

Так как правая часть этого выражения положительна, то $(\partial T/\partial P)_S > 0$ и с уменьшением давления (расширение газа) его температура падает, причем это понижение температуры является более сильным, чем для идеального газа.

## § 13. Методы охлаждения газов. Процессы Гей-Люссака и Джоуля—Томсона

Как видно из формулы (12.11), обратимое адиабатическое расширение газа может быть использовано как способ его охлаждения. Однако медленное (обратимое) расширение газа в условиях адиабатической изоляции не представляет собой технически удобный прием получения низких температур. Рассмотрим в связи с этим еще два эксперимента.

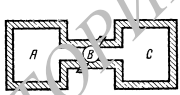


Рис. 18.

Первый из этих экспериментов был поставлен Гей-Люссаком. Газ из сосуда $A$ (рис. 18) в результате открывания крана $B$ вырывается в сосуд $C$ (который первоначально был откачан), причем весь процесс происходит в условиях теплоизоляции. По прошествии некоторого времени (большего, чем время релаксации давления, но меньшего характерного времени теплопроводности сквозь теплоизолирующие стенки) в сосудах установится термодинамическое равновесие и может быть измерено изменение температуры $T_2 - T_1$. В опытах Гей-Люссака в пределах погрешности опыта оказалось, что $T_2 = T_1$. Легко видеть, что отсюда следует независимость внутренней энергии от объема. Действительно, поскольку процесс Гей-Люссака адиабатический и протекает без со-

Репозиторий ГГТУ имени П. О. Скор

вершения работы против внешних сил (газ расширяется в пустоту), то внутренняя энергия остается постоянной:

$$U(V_1,\ T_1) = U(V_2,\ T_2). \tag{13.1}$$

Отсюда, благодаря тому, что $T_1 = T_2$, приходим к выводу о независимости внутренней энергии от объема. Посмотрим, каким изменением температуры должен на самом деле сопровождаться процесс Гей-Люссака в реальном газе. Заметим прежде всего, что этот процесс является *необратимым* адиабатическим процессом и, строго говоря, лежит вне рамок развитых до сих пор представлений. В частности, мы не можем утверждать, что в процессе Гей-Люссака энтропия остается постоянной: как мы увидим несколько позже в § 21, при необратимых адиабатических процессах энтропия возрастает. Мы можем, однако, расширить круг решаемых нами задач и включить в него процесс Гей-Люссака с помощью следующего, часто используемого в термодинамике, рассуждения. Поскольку нас интересует только конечное равновесное состояние газа после расширения его до объема $V_2$, *заменим мысленно необратимый процесс Гей-Люссака воображаемым обратимым процессом, ведущим к тому же конечному состоянию.* Мы можем себе мыслить этот процесс, как бесконечно медленное расширение газа до объема $V_2$, протекающее при постоянной внутренней энергии $U$. (Этот воображаемый процесс, конечно, не будет ни адиабатическим, ни изоэнтропическим. Напротив, как мы убедимся в § 21, он должен сопровождаться подводом к газу некоторого количества тепла.)

Поскольку нас интересует изменение температуры газа, сопровождающее процесс Гей-Люссака (это изменение, очевидно, будет таким же, как и в воображаемом изоэнергетическом процессе), найдем производную $\left(\partial T/\partial V\right)_U$. Переходя к «естественным» переменным внутренней энергии $S$ и $V$, получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{\partial(T,\ U)}{\partial(V,\ U)} = \frac{\partial(T,\ U)}{\partial(V,\ S)}\frac{\partial(V,\ S)}{\partial(V,\ U)} = \frac{1}{T}\left[T\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + P\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\right].$$

Пользуясь формулой (11.12), имеем окончательно

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{T}{C_V}\left\{\frac{P}{T} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right\}. \tag{13.2}$$

Легко видеть, что для идеального газа это выражение обращается в нуль.

Однако для реального газа, пользуясь в качестве модели уравнением Ван-дер-Ваальса, находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{a}{V^2 C_V}.$$

Из этой формулы видно, что для реального газа процесс Гей-Люссака должен сопровождаться охлаждением, правда, небольшим, так

как поправка $a/V^2$ в уравнении Ван-дер-Ваальса мала по сравнению с давлением $P$ и понижение температуры $-\frac{a}{V^2 C_V}\Delta V$ мало по сравнению с $T$. Поэтому в опытах Гей-Люссака, связанных с большими погрешностями (так как теплоемкость стенок сосуда велика по сравнению с теплоемкостью газа), такие малые изменения температуры не могли быть зафиксированы.

В связи с этим Джоулем и Томсоном был поставлен эксперимент, позволяющий провести значительно более точные измерения. Прежде чем переходить, однако, к описанию этого эксперимента, нам придется ввести еще одну термодинамическую функцию помимо адиабатического потенциала (внутренняя энергия) $U$ и изотермического потенциала (свободная энергия) $F$. Эта новая функция называется *теплосодержанием* или *энтальпией* и определяется формулой

$$W = U + PV. \tag{13.3}$$

Ее дифференциал равен

$$dW = dU + P\,dV + V\,dP,$$

или

$$dW = T\,dS + V\,dP, \tag{13.4}$$

и естественными переменными для $W$ являются $S$ и $P$. Производные теплосодержания по этим переменным равны

$$\left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P = T, \qquad \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S = V. \tag{13.5}$$

Рассмотрим теперь процесс, называемый процессом Джоуля — Томсона, идеальная схема которого изображена на рис. 19. Газ в теплоизолированной трубе продавливается с помощью поршня сквозь пористую перегородку. Слева и справа от перегородки поддерживается с помощью поршней постоянное давление $P_1$ и $P_2$ ($P_1 > P_2$), так что весь процесс является стационарным. (В реальных производственных условиях процесс Джоуля — Томсона осуществляется несколько иначе — роль поршней выполняет компрессор, создающий перепад давлений и стационарный поток газа, а роль пористой перегородки — вентиль).

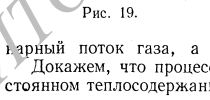


Рис. 19.

Докажем, что процесс Джоуля — Томсона происходит при постоянном теплосодержании (*изоэнтальпический процесс*). Пусть некоторое количество газа, занимавшее слева от перегородки объем $V_1$, занимает после продавливания справа от перегородки объем $V_2$. Изменение внутренней энергии газа $U_2 - U_1$ равно работе, произведенной над газом $P_1V_1 - P_2V_2$, откуда

$$U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2, \qquad W_2 = W_1. \tag{13.6}$$

Репозиторий ГГУ имени Ф. Скорины

Обратим теперь внимание на то, что процесс Джоуля — Томсона так же, как и процесс Гей-Люссака, является необратимым адиабатическим процессом. Рассуждая так же, как и в случае процесса Гей-Люссака, заменим его воображаемым изоэнтальпическим процессом, ведущим из того же начального состояния $P_1$, $V_1$, $T_1$ в то же конечное состояние $P_2$, $V_2$, $T_2$, что и реальный процесс Джоуля — Томсона.

Поскольку нас интересует изменение температуры газа, сопровождающее процесс Джоуля — Томсона (это изменение, очевидно, будет таким же и в воображаемом изоэнтальпическом процессе), найдем производную $(\partial T/\partial P)_W$. Имеем, переходя к естественным для $W$ переменным $S$, $P$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{\partial (T, W)}{\partial (P, W)} = \frac{\partial (T, W)}{\partial (P, S)} \frac{\partial (P, S)}{\partial (P, W)} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S\right].$$

В силу равенства $dW = T\,dS + V\,dP$ находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S - \frac{V}{C_P}.$$

Пользуясь формулой (11.13), получим окончательно

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{T}{C_P}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{V}{T}\right]. \tag{13.7}$$

В случае идеального газа получаем $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = 0$, т. е. эффект Джоуля — Томсона отсутствует.

Для исследования формулы (13.7) в случае реальных газов удобно перейти в правой части к переменным $T$, $V$, пользуясь соотношением

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

тогда получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = -\frac{1}{C_P}\left[V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]\frac{(\partial V/\partial P)_T}{C_P} = -\frac{\lambda\,(\partial V/\partial P)_T}{C_P}. \tag{13.8}$$

Так как $(\partial P/\partial V)_T < 0$, то знак производной $(\partial T/\partial P)_W$ совпадает со знаком величины $\lambda = V\,(\partial P/\partial V)_T + T\,(\partial P/\partial T)_V$.

Рассмотрим поведение газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса

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

В этом случае

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}, \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V - b)^2}$$

и

$$\lambda = \frac{2a}{V^2} - \frac{RTb}{(V - b)^2}. \tag{13.9}$$

При $\lambda < 0$ имеем отрицательный эффект Джоуля — Томсона (просачивание газа сквозь перегородку сопровождается нагреванием), при $\lambda > 0$ — положительный эффект (газ охлаждается) и при $\lambda = 0$ так называемую точку инверсии (смена знака эффекта). Точки инверсии определяются уравнением

$$\lambda = \frac{2a}{V^2} - \frac{RT_i b}{(V-b)^2} = 0. \tag{13.10}$$

Так как нас интересует температура инверсии, как функция давления, исключим из этого уравнения объем с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса. Из уравнения (13.10) находим

$$\frac{V-b}{V} = \sqrt{\frac{RT_i b}{2a}}.$$

Введем обозначение $\sqrt{RT_i b/2a} = x$. Тогда

$$V = \frac{b}{1-x}, \quad V - b = \frac{bx}{1-x}. \tag{13.11}$$

Подставляя в уравнение Ван-дер-Ваальса, получим для $x$ квадратное уравнение

$$x^2 - \frac{4}{3}x + \frac{1}{3}\left(1 + \frac{Pb^2}{a}\right) = 0, \tag{13.12}$$

откуда

$$x = \frac{2}{3}\left[1 \pm \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{3Pb^2}{a}}\right] \tag{13.13}$$

и температура инверсии равна

$$T_i = \frac{8a}{9Rb}\left[1 \pm \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{3Pb^2}{a}}\right]^2.$$

Вводя критическую температуру $T_к = 8a/27Rb$ и критическое давление $P_к = a/27b^2$, перепишем последнюю формулу в виде

$$T_i = 3T_к\left[1 \pm \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{P}{9P_к}}\right]^2. \tag{13.14}$$

Мы видим, что при $P < 9P_к$ существует две точки инверсии: верхняя $\overline{T}_i$ и нижняя $\underline{T}_i$, разница между которыми уменьшается с ростом давления; при $P = 9P_к$ обе точки инверсии сливаются в одну $T_i = 3T_к$. Наоборот, при $P \to 0$ имеем $\overline{T}_i \to \frac{27}{4}T_к$; $\underline{T}_i \to \frac{3}{4}T_к$. Для большинства газов нижняя точка инверсии находится в области жидкого состояния. На плоскости $(P, T)$ кривая инверсии имеет куполообразную форму, изображенную на рис. 20. Область положительного эффекта лежит внутри кривой. (Это видно хотя бы из того, что согласно формуле (13.9) при $T \to \infty$ и фиксированном $V$, $\lambda$ становится отрицательной.) Для большинства газов (за исключением водорода и гелия) верхние температуры инверсии велики по

сравнению с комнатными, и для них уже при комнатных температурах $\lambda > 0$, и эффект Джоуля — Томсона приводит к понижению температуры газа, с чем связано его техническое использование в установках для сжижения азота, кислорода и т. д.

Для $H_2$ и He верхние температуры инверсии при обычно употребляемых давлениях очень низки и при комнатных температурах процесс Джоуля — Томсона приводит к нагреванию газа. В связи с этим для сжижения $H_2$ и He необходимо предварительное их охлаждение ниже температуры инверсии другими методами (для водорода используется охлаждение с помощью теплового контакта с жидким воздухом, а для гелия — с жидким водородом).

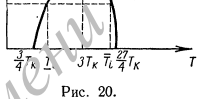


Рис. 20.

Как видно из выражения (13.9), положительный эффект имеет место в условиях, когда большую роль играет поправка $a/V^2$ в уравнении Ван-дер-Ваальса, а отрицательный эффект — когда превалирует поправка $b$. Это обстоятельство легко понять, пользуясь соображениями молекулярной теории. Поправка $a/V^2$ связана с действием сил притяжения между молекулами, и когда эти силы преобладают, они тормозят движение молекул при их удалении друг от друга (при расширении газа после прохождения через пористую перегородку). При этом кинетическая энергия молекул и, следовательно, температура газа падают. Поправка $b$ связана с конечностью объема молекул, т. е. с действием сил отталкивания между ними при непосредственном сближении. Если эти силы превалируют, то они ускоряют молекулы при их удалении друг от друга. При этом кинетическая энергия молекул и температура газа возрастают.

Мы рассматривали до сих пор дифференциальный эффект Джоуля — Томсона, имеющий место при бесконечно малых перепадах давлений. Представляющий технический интерес интегральный эффект определяется формулой

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W dP. \qquad (13.15)$$

В реальных условиях величина $T_1$ фиксирована выбором метода предварительного охлаждения газа, а величина $P_2$ приблизительно совпадает с атмосферным давлением. Найдем, при каком выборе начального давления $P_1$ эффект будет максимальным. Дифференцируя (13.15) по $P_1$, найдем

$$\left(\frac{\partial T_2}{\partial P}\right)_W = 0 \text{ при } P = P_1, \quad T = T_1,$$

но это есть условие того, что начальное состояние лежит на кривой инверсии для дифференциального эффекта Джоуля — Томсона, и, следовательно, выбрав температуру $T_1$ предварительного охлаждения, мы по кривой инверсии находим оптимальное начальное давление.

Заметим в заключение, что все полученные результаты только качественно согласуются с опытом, так как уравнение Ван-дер-Ваальса лишь приближенно описывает поведение реальных газов.

## § 14. Термодинамика стержней

Перейдем теперь от рассмотрения термодинамических свойств однородных систем, описываемых параметрами $P$, $V$, к рассмотрению других термодинамических систем.

В качестве первого примера рассмотрим стержень длины $l$, растягиваемый продольной силой $f$. Работа, совершаемая при растяжении стержня на величину $dl$, выражается (в соответствии с выбранным правилом знаков) формулой

$$\delta A = -f\,dl. \tag{14.1}$$

Сравнивая с формулой работы для газов $\delta A = P\,dV$, мы видим, что для перехода от соотношений термодинамики газов к соотношениям термодинамики стержней нужно во всех формулах сделать замену

$$P \to -f, \quad V \to l. \tag{14.2}$$

Таким образом, роль обобщенной силы в термодинамике стержней выполняет величина $-f$, а роль обобщенной координаты — длина стержня $l$. Основное термодинамическое тождество запишется в виде

$$dU(S,\ l) = T\,dS + f\,dl \tag{14.3}$$

или с помощью якобиана

$$\frac{\partial(T,\ S)}{\partial(f,\ l)} = -1. \tag{14.4}$$

В термодинамике стержней уравнение состояния, которое для газов записывалось в виде $P = P(V,\ T)$, будет, очевидно, представлять собой соотношение вида $f = f(l,\ T)$. Явный вид этого соотношения в области больших деформаций и в широких температурных интервалах достаточно сложен и может быть найден только эмпирически. Однако в довольно широких интервалах температур, далеких от точки плавления, и в области небольших (упругих) деформаций мы можем воспользоваться формулами

$$l(T,\ 0) = l(0,\ 0)(1 + \alpha T), \quad f = \text{const} = 0, \tag{14.5}$$

где $\alpha$ — коэффициент линейного температурного расширения стержня, зависящий только от материала стержня, но не от его длины и температуры, и

$$\frac{l(T, f)-l(T, 0)}{l(T, 0)} = \frac{1}{E\sigma} f, \tag{14.6}$$

где $E$ — модуль Юнга, зависящий от материала стержня и слабо зависящий от температуры, и $\sigma$ — площадь поперечного сечения стержня (закон Гука).

Объединяя соотношения (14.5) и (14.6), получим уравнение состояния «идеального» стержня

$$f = E\sigma\left[\frac{l}{l_0(1+\alpha T)} - 1\right], \tag{14.7}$$

где $l_0 = l(0, 0)$.

В дальнейшем мы будем считать для «идеального» стержня величины $E$ и $\alpha$ постоянными, а также пренебрежем изменением при растяжении поперечного сечения $\sigma$ (учет этого изменения дает эффекты второго порядка малости по относительной деформации $\Delta l/l$). Так как для большинства твердых тел коэффициент линейного расширения $\alpha \sim 10^{-5}$ *град*$^{-1}$, то произведение $\alpha T$ остается весьма малым по сравнению с 1 вплоть до температур, близких к температуре плавления, и мы будем в дальнейшем пренебрегать величинами второго порядка малости по $\alpha T$. В частности, формулу (14.7) мы можем записать в пределах нашей точности и в виде

$$f = E\sigma\left[\frac{l}{l_0}(1-\alpha T) - 1\right]. \tag{14.8}$$

В дальнейшем мы будем пользоваться уравнением состояния стержня исключительно в форме (14.8).

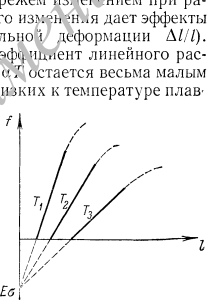


Рис. 21.

Таким образом, на плоскости ($f$, $l$) изотермы идеального стержня имеют вид, изображенный на рис. 21. Пунктирные части кривых — изотермы вне области упругих деформаций, где модуль Юнга становится зависящим от деформации и уменьшается по сравнению со своим значением в упругой области.

Найдем теперь важнейшие термодинамические функции идеального стержня и прежде всего его энтропию. Для этого воспользуемся формулой $(\partial S/\partial l)_T = -(\partial f/\partial T)_l$, которая получается из формулы (11.18) стандартной заменой (14.2), тогда

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l dT + \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T dl = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l dT - \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l dl. \tag{14.9}$$

На основании уравнения состояния (14.8) находим

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = -\frac{\alpha E\sigma l}{l_0},$$

В отличие от идеальных газов, энергия которых не зависит от объема, энергия идеальных стержней является квадратичной функцией деформации.

Мы можем составить для термодинамики стержней таблицу термодинамических коэффициентов, аналогичную таблице (11.5) для газов, которую удобно представить в виде

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f & \left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_T & \left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_l \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_f & \left(\frac{\partial f}{\partial S}\right)_T & \left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_S \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l & \left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_T & \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S \\ \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_f & \left(\frac{\partial f}{\partial S}\right)_l & \left(\frac{\partial l}{\partial f}\right)_S \end{vmatrix}. \tag{14.15}$$

Так же, как и в случае газов, только три из этих коэффициентов являются независимыми. В термодинамике стержней удобно в качестве основных трех коэффициентов выбрать $(\partial l/\partial T)_f$, $(\partial f/\partial l)_T$ и $(\partial S/\partial T)_f = C_f/T$. Первые два из этих коэффициентов, с одной стороны, легко могут быть измерены и, с другой стороны, определяются уравнением состояния стержня.

В частности, для идеальных стержней имеем

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f = \alpha l_0, \tag{14.16}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_T = \frac{E\sigma}{l_0}(1-\alpha T) \approx \frac{E\sigma}{l_0}. \tag{14.17}$$

Теплоемкость $C_f$ для стержней измеряется легче, чем $C_l$. Найдем разность $C_f - C_l$ для идеальных стержней. Проводя стандартную замену $P \to -f$, $V \to l$ в формуле (11.11), получим

$$C_f - C_l = T\left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_T \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f^2. \tag{14.18}$$

Подставляя (14.16) и (14.17) в (14.18), находим

$$C_f - C_l = \alpha^2 T E \sigma l_0, \tag{14.19}$$

и так как правая часть является величиной второго порядка по $\alpha T$, то разность $C_f - C_l$ очень мала и в выбранном нами приближении должна считаться равной нулю.

Выразим в качестве иллюстрации коэффициент $(\partial T/\partial f)_S$, характеризующий изменение температуры при адиабатическом растяжении стержня, через легко измеримые величины. Пользуясь формулой (11.13) и проводя стандартную замену $P \to -f$, $V \to l$, получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_S = -\frac{T}{C_f}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f \approx -\frac{\alpha l_0 T}{C_f}. \tag{14.20}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скор

Так как для большинства твердых тел $\alpha > 0$, то $(\partial T/\partial f)_S < 0$, т. е. при увеличении нагрузки стержни охлаждаются. Опыты по адиабатическому растяжению проволок ставились Джоулем и Хага и привели к весьма хорошему согласию с теорией. Отметим, что эти эксперименты наряду с опытами по адиабатическому сжатию жидкостей явились одной из первых опытных проверок II начала термодинамики.

Для некоторых тел (резина, некоторые полимеры) $\alpha < 0$ (при нагревании стержень из такого материала сокращается). Тогда из формулы (14.20) следует $(\partial T/\partial f)_S > 0$, т. е. стержень из такого материала при растяжении нагревается. Это обстоятельство легко проверить на опыте с резиновым жгутом.

## § 15. Термодинамика парамагнетиков

Мы будем рассматривать в этом параграфе парамагнетики: вещества, которые намагничиваются только в присутствии внешнего поля и для которых направление намагничения совпадает с направлением внешнего поля. Мы могли бы построить термодинамику парамагнетиков чисто феноменологическим путем, не прибегая к атомно-молекулярным моделям, взяв из статистической физики только вид уравнения состояния. Мы, однако, предпочтем такому чисто феноменологическому описанию качественное рассмотрение молекулярной модели парамагнетика, так как оно позволяет предвидеть важные свойства уравнения состояния (насыщение или предельное намагничение), не пользуясь его явным видом.

С молекулярной точки зрения парамагнетик представляет собой вещество, каждая молекула которого имеет постоянный магнитный момент. В отсутствие внешнего поля ориентация магнитных моментов отдельных молекул хаотична и в среднем сумма магнитных моментов равна нулю. Включение магнитного поля с напряженностью $\boldsymbol{H}$ приводит к преимущественной ориентации магнитных диполей по направлению поля и к возникновению отличного нуля магнитного момента парамагнетика $\boldsymbol{M}$. Эта величина носит название вектора намагничения (или для краткости просто намагничения). Мы будем считать, так же как и в случае газов, что мы имеем дело с одной грамм-молекулой магнетика, и величину $\boldsymbol{M}$ будем считать молярным намагничением. С ростом напряженности поля $\boldsymbol{H}$ и с уменьшением интенсивности теплового движения (с уменьшением $T$) степень ориентации элементарных магнитных диполей увеличивается. Имеется эффект насыщения (предельного намагничения)

$$\lim_{H \to \infty} M = M_0.$$

Каждому фиксированному значению напряженности поля $\boldsymbol{H}$ и заданной температуре $T$ соответствует промежуточное значение намаг-

ничения между $M = 0$ и $M = M_0$. Работа намагничивания при изменении вектора намагничения на $d\boldsymbol{M}$ равна, как известно из электродинамики,

$$\delta A = -\boldsymbol{H}\, d\boldsymbol{M} = -H\, dM. \tag{15.1}$$

(Мы ограничиваемся рассмотрением изотропных парамагнетиков, для которых направление намагничения $\boldsymbol{M}$ совпадает с направлением внешнего поля $\boldsymbol{H}$, и поэтому $\boldsymbol{H}\, d\boldsymbol{M} = H\, dM$.) Знак минус в (15.1) указывает (так же, как в случае стержней), что работа при $dM > 0$ совершается внешним полем. Таким образом, между параметрами термодинамики газов и термодинамики магнетиков существует соответствие

$$P \to -H, \quad V \to M. \tag{15.2}$$

Оказывается возможным провести дальнейшую аналогию между идеальным газом и магнетиком. У идеальных газов внутренняя энергия $U$ зависит только от температуры и не зависит от объема $U = U(T)$.

Найдем общий вид уравнения состояния газов, у которых $U = U(T)$. Из формулы $dS = \delta Q/T$ получаем

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}\, dV.$$

Если $U = U(T)$, то $dU/T$ — полный дифференциал. Тогда и член $(P/T)\, dV$ является полным дифференциалом. Последнее возможно только, если $V$ есть функция $P/T$.

Идеальный газ является частным случаем газов, уравнения состояния которых имеют вид $V = f(P/T)$.

Если отвлечься от механических переменных $P$ и $V$ (считать $V = \text{const}$), то основное термодинамическое тождество для магнетика запишется в виде

$$dU = T\, dS + H\, dM \tag{15.3}$$

или

$$\frac{\partial(T,\ S)}{\partial(H,\ M)} = -1. \tag{15.4}$$

По аналогии с идеальным газом предположим, что для парамагнетика также $U = U(T)$ (идеальный парамагнетик). Отсюда немедленно следует $M = f(H/T)$. Запишем это уравнение состояния идеального парамагнетика в безразмерной форме, вводя в качестве аргумента отношение $M_0 H/RT$ ($M_0$ — предельное намагничение):

$$\frac{M}{M_0} = L\left(\frac{M_0 H}{RT}\right). \tag{15.5}$$

Аналитический вид функции $L(x)$ может быть найден только методами статистической физики. Мы будем называть ее *обобщенной функцией Ланжевена* (или для краткости просто функцией

Ланжевена), и по своему физическому смыслу она представляет собой степень ориентации элементарных магнитных моментов. Мы увидим в дальнейшем (§ 56 гл. VI), что существует несколько различных функций $L(x)$ — классическая функция Ланжевена и ряд квантовых функций Ланжевена. По этой причине мы не будем пользоваться явным видом функции $L(x)$, тем более, что для получения большинства физических результатов существенны только следующие качественные свойства всех функций $L(x)$: при $x = M_0H/RT \gg 1$ (сильные поля и низкие температуры) имеет место эффект насыщения и $L(x) \to 1$ при $x \to \infty$. Наоборот, при $x \ll 1$ (слабые поля и высокие температуры) степень ориентации магнитных моментов мала и $L(x) \ll 1$. Тангенс угла наклона кривой Ланжевена при $x = 0$ отличен от нуля: $L'(0) \neq 0$, и разложение функции $L(x)$ при малых $x$ начинается с члена, пропорционального $x$:

$$L(x) \approx L'(0)\,x \quad \text{при} \quad x \ll 1. \tag{15.6}$$

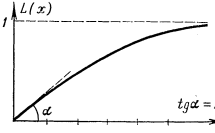


Рис. 22.

Наконец, и функция Ланжевена и ее производная $L'(x)$ монотонны ($L(x)$ монотонно возрастает, а $L'(x)$ монотонно убывает), так что качественно кривая Ланжевена имеет вид, изображенный на рис. 22.

При достижимых в настоящее время магнитных полях почти всегда (за исключением области температур, очень близких к 0° К) имеет место случай $M_0H/RT \ll 1$ и

$$M = M_0 L\left(\frac{M_0 H}{RT}\right) = \frac{M_0^2 L'(0)}{RT} H = \varkappa H, \tag{15.7}$$

где величина $\varkappa = M_0^2 L'(0)/RT$ называется магнитной восприимчивостью вещества, и формула (15.7) выражает закон Кюри, согласно которому магнитная восприимчивость парамагнетика обратно пропорциональна температуре. Найдем энтропию парамагнетика как функцию $T$ и $M$. Имеем

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M dT + \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T dM = \frac{C_M}{T}\,dT - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM.$$

Из уравнения (15.5) находим

$$\frac{dM}{M_0} = L'\left(\frac{M_0 H}{RT}\right) \frac{M_0\,(T\,dH - H\,dT)}{RT^2}, \tag{15.8}$$

откуда следует при $M = \text{const}$

$$\frac{H}{T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \tag{15.9}$$

и, следовательно,

$$dS = \frac{C_M\,dT}{T} - \frac{H}{T}\,dM. \tag{15.10}$$

Мы можем (в принципе) разрешить уравнение (15.5) относительно $H/T$:

$$\frac{H}{T} = \frac{R}{M_0}\tilde{L}\left(\frac{M}{M_0}\right), \tag{15.11}$$

где $\tilde{L}$ есть функция, обратная функции Ланжевена. (Заметим, что функция $\tilde{L}$ не может быть найдена аналитически.) Поэтому уравнение (15.10) может быть записано в виде

$$dS = \frac{C_M dT}{T} - \frac{R}{M_0}\tilde{L}\left(\frac{M}{M_0}\right)dM. \tag{15.12}$$

Из (15.11) видно, что для идеальных парамагнетиков $H$ есть линейная функция температуры, подобно тому, как для идеальных стержней $f$ есть линейная функция температуры и для идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса $P$ есть линейная функция температуры. Отсюда немедленно следует, что для идеальных парамагнетиков теплоемкость $C_M$ не зависит от $M$ (так же, как $C_l$ для идеальных стержней не зависит от $l$ и $C_V$ для идеального и реальных газов — от $V$). Доказательство может быть получено читателем путем замены $P \to -H$, $V \to M$ в формуле (11.5).

Таким образом, в уравнении (15.12) оба слагаемых в правой части — полные дифференциалы, и оно в принципе может быть проинтегрировано

$$S = \int \frac{C_M(T)\,dT}{T} - \frac{R}{M_0}\int \tilde{L}\left(\frac{M}{M_0}\right)dM + \text{const}. \tag{15.13}$$

Вдали от насыщения, пользуясь уравнением (15.7), имеем

$$dS = \frac{C_M dT}{T} - \frac{RM\,dM}{M_0^2 L'(0)}$$

и

$$S = \int \frac{C_M(T)\,dT}{T} - \frac{RM^2}{2L'(0)\,M_0^2} + \text{const} \tag{15.14}$$

или для совершенного парамагнетика ($C_M = \text{const}$)

$$S - S^* = C_M \ln\left(\frac{T}{T^*}\right) - \frac{R\,[M^2 - (M^*)^2]}{2L'(0)\,M_0^2}, \tag{15.15}$$

$S^*$, $T^*$, $M^*$ — параметры некоторого произвольного состояния.

Внутренняя энергия идеального парамагнетика зависит только от температуры и в силу формулы $(\partial U/\partial T)_M = C_M$ равна

$$U = \int C_M(T)\,dT \tag{15.16}$$

или для совершенного парамагнетика

$$U - U^* = C_M (T - T^*). \tag{15.17}$$

Мы могли бы так же, как и в случае стержней и газов, выписать таблицу из 12 термодинамических коэффициентов и выразить их через любые три коэффициента. В случае парамагнетиков удобно в качестве двух независимых коэффициентов выбрать величины $(\partial M/\partial T)_H$, $(\partial M/\partial H)_T$, определяемые из уравнения состояния:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = -\frac{M_0^2 H}{RT^2} L'\left(\frac{M_0 H}{RT}\right), \tag{15.18}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \frac{M_0^2}{RT} L'\left(\frac{M_0 H}{RT}\right), \tag{15.19}$$

а в качестве третьего независимого коэффициента — теплоемкость $C_H = T\,(\partial S/\partial T)_H$.

Найдем разность теплоемкостей $C_H - C_M$. С помощью стандартной замены (15.2) в формуле (11.11) получаем

$$C_H - C_M = T\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H^2$$

и, подставляя значения (15.18) и (15.19), найдем

$$C_H - C_M = R\left(\frac{M_0 H}{RT}\right)^2 L'\left(\frac{M_0 H}{RT}\right). \tag{15.20}$$

Вдали от точки насыщения $M_0 H/RT \ll 1$, и последнее уравнение принимает вид

$$C_H - C_M = RL'(0)\left(\frac{M_0 H}{RT}\right)^2 \ll R. \tag{15.21}$$

Следовательно, разница между $C_H$ и $C_M$ становится весьма малой (так же, как и разница между $C_f$ и $C_l$ в термодинамике стержней).

Найдем в качестве иллюстрации коэффициент $(\partial T/\partial H)_S$, описывающий изменение температуры при адиабатическом размагничивании (намагничивании) образца. С помощью стандартной замены (15.2) $P \to -H$, $V \to M$ в формуле (11.13) получим, учитывая (15.18),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{T}{C_H}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = \frac{M_0^2 H}{C_H RT} L'\left(\frac{M_0 H}{RT}\right).$$

При низких температурах, как мы убедимся в § 38, теплоемкость твердых тел пропорциональна $T^3$, т. е. $C_H = \gamma T^3$. Если образец далек от насыщения, то $L'(M_0 H/RT) \approx L'(0)$ и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S \approx \frac{M_0^2 L'(0)\, H}{R\gamma T^4}. \tag{15.22}$$

Копозиторий ГГУ имени Ф. Скор

Так как $(\partial T/\partial H)_S > 0$, то адиабатическое выключение поля приводит к охлаждению образцов. В силу того, что $(\partial T/\partial H)_S \sim T^{-4}$, этот метод получения низких температур становится особенно эффективным, если исходная температура уже низка. Поэтому вплоть до последних лет метод адиабатического размагничивания является наиболее действенным методом получения сверхнизких температур. Заметим, однако, что замена $L'(M_0H/RT)$ на $L'(0)$ становится незаконной при сверхнизких температурах. Более того, при $T \to 0°$ K производная $L'(M_0H/RT)$ стремится к нулю и, следовательно, метод магнитного охлаждения становится неэффективным (равно как и любые другие методы охлаждения, как это следует из теоремы Нернста (§ 39)).

## § 16. Термодинамика излучения

Рассмотрим замкнутую полость, стенки которой имеют температуру $T$. Благодаря излучению стенок полость заполнена электромагнитным излучением со всевозможными направлениями распространения, поляризациями и частотами. В равновесном состоянии во всех точках полости устанавливается одинаковая и не зависящая от времени плотность энергии излучения, зависящая от температуры $T$. Более того, равноправие всех точек полости и стационарность равновесного состояния подразумевают, что в каждой точке полости устанавливается одинаковое и постоянное распределение энергии по спектру, что позволяет ввести спектральную плотность энергии $\rho(\nu, T)$, так что произведение $\rho(\nu, T)\,d\nu$ есть количество лучистой энергии в единице объема с частотами в интервале от $\nu$ до $\nu + d\nu$. Очевидно, между спектральной и объемной плотностью энергии существует следующая связь:

$$\int_0^\infty \rho(\nu, T)\,d\nu = u(T). \tag{16.1}$$

Внутренняя энергия излучения связана с объемной плотностью соотношением

$$U = u(T)\,V. \tag{16.2}$$

Заметим, что малое отверстие в стенке полости с хорошей точностью представляет собой абсолютно черное тело, так как излучение, падающее извне на это отверстие, будет частично поглощаться при каждом падении на внутренние стенки полости и практически нацело поглотится, прежде чем когда-либо выйдет из отверстия. В связи с этим равновесное излучение в полости принято называть *абсолютно черным излучением*.

Легко видеть, что спектральная (и объемная) плотность энергии черного излучения не зависит от свойств стенок полости

и представляет собой универсальную функцию частоты и температуры (объемная плотность — только температуры).

Действительно, если бы две такие полости с разными материалами стенок, но одинаковой температурой имели бы, хотя бы для одной частоты $\nu$, разные спектральные плотности, то, соединив их световодом с фильтром, пропускающим свет только частоты $\nu$, мы получили бы поток энергии от одной полости к другой при равенстве температур, а затем от полости с более низкой температурой к полости с более высокой температурой, что запрещено принципами термодинамики (см. § 10).

Если рассматривать излучение, как газ фотонов, то тот факт, что плотность энергии $u(T)$ зависит только от температуры, но не от объема, делает фотонный газ похожим на насыщенный пар. Действительно, при опускании поршня над паром часть его молекул переходит в жидкую фазу, и при неизменной температуре плотность энергии (или энергия, приходящаяся на 1 молекулу) остается неизменной. Аналогично этому можно ожидать, что при сжатии фотонного газа с помощью поршня часть фотонов поглощается стенками полости и поршнем, и плотность энергии остается неизменной. Из наглядных соображений следует поэтому ожидать, что *фотонный газ так же, как и насыщенный пар, не пружинит, т. е. давление фотонного газа, подобно давлению насыщенного пара, не зависит от объема* (зависит только от температуры).

Приведенные соображения, конечно, не могут рассматриваться как доказательство и вообще лежат вне рамок термодинамики; однако они поясняют вид уравнения состояния для излучения.

Это уравнение будет нами доказано в § 37 в рамках представления об излучении как о фотонном газе. Оно может быть также получено, исходя из уравнений классической электродинамики Максвелла, и заключается в том, что давление светового излучения, падающего изотропно (под всевозможными углами) на любую поверхность, равно одной трети объемной плотности энергии (и, следовательно, зависит только от температуры)

$$P = \frac{1}{3} u(T). \tag{16.3}$$

Найдем, пользуясь уравнением состояния, выражение для энтропии излучения, как функции температуры и объема. На основании формул (16.2) и (16.3)

$$dS = \frac{dU + P\,dV}{T} = \frac{V}{T}\frac{du}{dT}\,dT + \frac{4}{3}\frac{u}{T}\,dV. \tag{16.4}$$

Условием того, что правая часть есть полный дифференциал, является равенство

$$\frac{1}{T}\frac{du}{dT} = \frac{4}{3}\frac{d}{dT}\left(\frac{u}{T}\right),$$

или

$$\frac{du}{u} = 4\,\frac{dT}{T}.$$

Интегрируя, получаем отсюда

$$u = aT^4. \tag{16.5}$$

Эта формула выражает известный закон Стефана — Больцмана для объемной плотности энергии излучения. Численное значение величины $a$ в (16.5) не может быть найдено методами термодинамики. Мы убедимся в части II, что статистическая физика позволяет найти численное значение $a$.

Подставляя значение (16.5) в (16.4) и интегрируя, найдем энтропию черного излучения

$$dS = 4aT^2V\,dT + \frac{4}{3}aT^3\,dV,$$
$$S = \frac{4}{3}aT^3V + \text{const}. \tag{16.6}$$

Таким образом, уравнение адиабаты для равновесного излучения имеет вид

$$T^3V = \text{const}. \tag{16.7}$$

С помощью (16.6) можно найти теплоемкость

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = 4aT^3V. \tag{16.8}$$

Теплоемкость при постоянном давлении, очевидно, не имеет смысла (так как $P = P(T)$ и формально

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_P = \infty.$$

Что касается спектральной плотности энергии излучения $\rho(\nu, T)$, то методами термодинамики ее найти не удается, и ее нахождение представляет собой задачу статистической физики. Однако и в термодинамике удается получить некоторые важные сведения о виде функции $\rho(\nu, T)$. Эти сведения составляют содержание *закона Вина*, к выводу которого мы теперь и приступим.

Для вывода закона Вина оказывается достаточно воспользоваться соображениями, связанными с размерностями, и законом Стефана — Больцмана.

С точки зрения классической физики в формулу, определяющую спектральную плотность энергии $\rho(\nu, T)$, могут входить величины $\nu$, $T$ и две универсальные постоянные: скорость света в вакууме $c$ и газовая постоянная $R$. Удобно, впрочем, ввести вместо газовой постоянной связанную с ней *постоянную Больцмана* $k = R/N_A$, где $N_A$ — число Авогадро (число молекул в моле). Если принять

в качестве основных величин энергию (размерность $\varepsilon$), длину (размерность $\lambda$), время (размерность $\tau$) и температуру (размерность $\theta$), то величины $\rho(\nu, T)$, $\nu$, $T$, $c$, $k$ имеют размерности

$$[\rho(\nu, T)] = \varepsilon\tau\lambda^{-3}, \quad [\nu] = \tau^{-1}, \quad [T] = \theta,$$
$$[c] = \lambda\tau^{-1}, \quad [k] = \varepsilon\theta^{-1}.$$

Положим, что $\rho(\nu, T)$ с точностью до численного множителя $\Lambda$ есть произведение неких степеней $\nu$, $T$, $c$, $k$:

$$\rho(\nu, T) = \Lambda\nu^m T^n c^p k^q. \tag{16.9}$$

Приравнивая размерности основных величин в левой и правой части последнего равенства, получим

$$m = 2, \quad n = 1, \quad p = -3, \quad q = 1,$$

и, следовательно, искомая зависимость имеет вид

$$\rho(\nu, T) = \Lambda \frac{kT}{c^3}\nu^2. \tag{16.10}$$

В § 37 мы увидим, что к точно такому же результату приводит классическая статистическая физика, причем оставшийся неопределенный множитель $\Lambda$ оказывается равным $8\pi$. Закон, выражаемый формулой (16.10), носит название *закона Релея — Джинса* и хорошо согласуется с опытом при малых частотах излучения; однако при больших частотах формула Релея — Джинса резко расходится с опытными данными, указывающими на то, что $\rho(\nu, T)$ как функция частоты имеет максимум при некоторой частоте и дальше с ростом частоты убывает. Закон Релея — Джинса, содержащий утверждение о неограниченном росте $\rho(\nu, T)$ с ростом частоты $\nu$, приводит к абсурдному выводу о том, что объемная плотность энергии в равновесном состоянии бесконечно велика ($\int_0^\infty \rho(\nu, T)\,d\nu$ расходится) — парадокс, который в истории физики получил название *ультрафиолетовой катастрофы*. Чтобы избежать этого парадокса и получить осмысленный результат, приходится выйти за рамки классической физики и допустить, что существует еще одна универсальная постоянная $h$, не фигурирующая в классических законах, и что она входит в определение $\rho(\nu, T)$. Это значит, что безразмерный множитель $\Lambda$ не является постоянной величиной, а зависит на самом деле от некоторой комбинации новой постоянной и величин $\nu$ и $T$. Мы можем, не нарушая общности, считать при этом, что в эту комбинацию частота $\nu$ входит в первой степени (в противном случае мы возвели бы весь аргумент функции в подходящую степень, чтобы сделать показатель степени при $\nu$ равным единице), а температура $T$ в некоторой степени $r$.

Коэффициент при $\nu$ обозначим через $h/k$. Тогда получим

$$\Lambda = \Lambda\left(\frac{h\nu T^r}{k}\right), \quad \rho(\nu, T) = \Lambda\left(\frac{h\nu T^r}{k}\right)\frac{kT}{c^3}\nu^2. \tag{16.11}$$

Определим теперь показатель $r$ требованием, чтобы для $u(T)$ выполнялся закон Стефана — Больцмана. Имеем из (16.1)

$$u(T) = \frac{kT}{c^3}\int_0^\infty \nu^2 \Lambda\left(\frac{h\nu T^r}{k}\right) d\nu$$

или, вводя переменную интегрирования $y = h\nu T^r/k$,

$$u(T) = \frac{k^4 T^{1-3r}}{c^3 h^3}\int_0^\infty y^2 \Lambda(y)\, dy.$$

Так как вся зависимость от температуры определяется теперь множителем $T^{1-3r}$, то для согласия с законом Стефана — Больцмана необходимо, чтобы $1-3r = 4$, т. е. $r = -1$.

Итак, мы получили для $u(\nu, T)$ выражение

$$\rho(\nu, T) = \frac{kT}{c^3}\nu^2 \Lambda\left(\frac{h\nu}{kT}\right). \tag{16.12}$$

Утверждение, содержащееся в (16.12), называется *законом Вина*.

Нетрудно теперь видеть, что размерность новой постоянной $h$ равна размерности действия: $[h] = \text{эрг}\cdot\text{сек}$. Забегая вперед, заметим, что в статистической физике постоянная $h$ оказывается совпадающей с постоянной Планка, и ее появление в законах излучения связано с существенной ролью в этих явлениях квантовых закономерностей.

Умножая числитель и знаменатель выражения (16.12) на $\nu$, запишем закон Вина в более распространенной форме

$$\rho(\nu, T) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right). \tag{16.13}$$

Таким образом, закон Вина сводит отыскание функции двух переменных $\rho(\nu, T)$ к отысканию функции одной переменной $f(\nu/T)$ (или $\Lambda(h\nu/kT)$).

Закон Вина позволяет установить важное правило, определяющее положение максимума излучаемой энергии в спектре черного излучения. Определим положение максимума $\rho(\nu, T)$. Дифференцируя (16.12) по $\nu$ и приравнивая производную нулю, получим

$$\frac{\partial \rho(\nu, T)}{\partial \nu} = \frac{kT}{c^3}\left[2\nu\Lambda\left(\frac{h\nu}{kT}\right) + \nu^2 \frac{h}{kT}\Lambda'\left(\frac{h\nu}{kT}\right)\right] = 0$$

при $\nu = \nu_m$.

Обозначая $h\nu_m/kT = z$, получим уравнение

$$2\Lambda(z) + z\Lambda'(z) = 0. \tag{16.14}$$

Из эксперимента известно, что на кривой, изображающей зависимость $\rho(\nu, T)$ от частоты при фиксированной температуре, есть лишь один максимум и, следовательно, уравнение (16.14) имеет только один положительный корень $z = b$, т. е.

$$\frac{h\nu_m}{kT} = b \tag{16.15}$$

— мы получили *закон смещения Вина,* который показывает, что с ростом температуры излучающего тела максимум энергии смещается в высокочастотную часть спектра и наоборот.

Подставляя (16.15) в (16.12), получим значение $\rho(\nu, T)$ в максимуме

$$\rho(\nu_m, T) = AT^3, \tag{16.16}$$

где $A = \frac{k^3 b^2}{c^3 h^2} \Lambda(b)$ — постоянная.

Значения $\rho(\nu_m, T)$ пропорциональны кубу абсолютной температуры.

Подчеркнем еще раз, что установление закона Вина представляет собой границу того, что может дать термодинамический метод в теории излучения. Точный вид функции $\Lambda(h\nu/kT)$, а следовательно, и численное значение постоянной $b$ в законе смещения и постоянной $a$ в законе Стефана — Больцмана методами термодинамики найдены быть не могут, и эта задача остается на долю статистического метода.

## § 17. Термодинамика воды

У читателя, прочитавшего предшествующие параграфы, могло сложиться впечатление, что использование $(P, V)$-плоскости (в общем случае, плоскости обобщенная сила — обобщенная координата) и $(T, S)$-плоскости для термодинамического описания однородных систем является универсальным методом, а соотношение $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ всегда применимо для решения конкретных термодинамических задач. Мы рассмотрим теперь важный пример термодинамической системы, для которой калибровка абсолютной температуры и абсолютной энтропии $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ не может быть использована, а применение $(P, V)$- и $(T, S)$-плоскостей для описания термодинамических свойств весьма неудобно и является явно не адекватным физической сути проблемы.

Следует, однако, подчеркнуть, что речь идет о довольно редких исключениях, таких как вода и еще некоторые жидкости (а также некоторые твердые вещества), причем непригодность калибровки $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ относится лишь к небольшой части $(P, V)$-плоскости. Для подавляющего же большинства термодинамических систем упомянутый выше метод действительно всегда пригоден для исследования термодинамических свойств.

Большинство термодинамических формул, полученных в §§ 1—11, справедливы не только для газов, но и для жидкостей. Однако в случае жидкостей значительно труднее извлечь из общих термодинамических формул конкретные результаты, поскольку не существует универсального уравнения состояния, пригодного для всех жидкостей (в противоположность идеальным газам, для которых справедливо уравнение $PV = RT$, и реальным газам, свойства которых приближенно описываются уравнением Ван-дер-Ваальса). Для жидкостей можно лишь качественно указать некоторые общие их свойства (например, то, что их сжимаемость по сравнению с газами очень мала), в то время как остальные свойства жидкостей весьма индивидуальны и описываются чаще всего эмпирическими соотношениями, различными для разных жидкостей.

Мы ограничимся качественным рассмотрением термодинамических свойств воды (и некоторых других жидкостей, например, иодистого серебра), для которых характерной чертой является так называемая тепловая аномалия — изобарический коэффициент теплового расширения при некоторой температуре $T_0$ меняет знак. Так, для воды производная $(\partial V/\partial T)_P$ положительна при $t > 4$ °C, отрицательна при $t < 4$ °C и равна нулю при $t = 4$ °C.

Для веществ с такой аномалией калибровка абсолютной энтропии и абсолютной температуры $\partial (T, S)/\partial (P, V) = 1$ становится невозможной в точках аномалии. Действительно, физическим принципом, справедливым для любых (однородных) физических систем, является основное термодинамическое тождество

$$dU = T\,dS - P\,dV,$$

объединяющее принцип температуры, принцип энтропии и принцип энергии. Условие полного дифференциала дает

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \tag{17.1}$$

или

$$\frac{\partial (T, S)}{\partial (V, S)} = \frac{\partial (P, V)}{\partial (V, S)}. \tag{17.2}$$

Однако для того, чтобы получить калибровку $\partial (T, S)/\partial (P, V) = 1$, следовало бы разделить последнее равенство на якобиан

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

обращающийся в нуль в точках аномалии. В связи с этим в этом параграфе не используется калибровка $\partial (T, S)/\partial (P, V) = 1$.

Рассмотрим термодинамические свойства воды на $(T, V)$-плоскости. Заметим, что якобиан преобразования от $(P, V)$- к $(T, V)$-

плоскости равен

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, V)} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (17.3)$$

и обращается в нуль на линии $L$ (рис. 23). Это делает особенно поучительным рассмотрение термодинамических свойств воды, так как в этой ситуации становится несправедливой теорема о взаимной однозначности соответствия между точками малых областей $(T, V)$ и $(P, V)$-плоскостей.

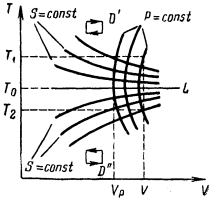


Рис. 23.

Найдем качественно вид изобар и адиабат на $(T, V)$-плоскости. Угловой коэффициент изобары на $(T, V)$-плоскости равен

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P};$$

он является положительным выше линии $L$, отрицательным ниже нее и обращается в $\pm\infty$ на самой линии $L$. Следовательно, изобары пересекают линию $L$ под прямым углом и сама линия $L$ является геометрическим местом точек, в которых объем при $P = \text{const}$ имеет минимальное значение $V_P$.

Обратимся теперь к рассмотрению адиабат на $(T, V)$-плоскости. Согласно (17.1) имеем для углового коэффициента адиабаты

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

$$= \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \qquad (17.4)$$

Так как $(\partial P/\partial V)_T < 0$, то выше линии $L$ адиабаты имеют отрицательный наклон к оси объемов, ниже — положительный и, наконец, сама линия $L$, являясь адиабатой, одновременно является изотермой.

Рассмотрим теперь кажущийся парадокс, указанный Зоммерфельдом.

Умножая обе части (17.2) на якобиан $\partial(V, S)/\partial(T, P)$, получим

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\delta Q}{\delta P}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \qquad (17.5)$$

где $(\delta Q/\delta P)_T$ — тепло, которое нужно подвести или отвести при изменении давления на единицу, чтобы температура оставалась постоянной. Представим себе цикл Карно, в котором вода служит рабочим веществом, причем температура нагревателя выше 4 °C,

а температура холодильника ниже 4 °С. Тогда на участке изотермического расширения давление падает, $\delta P < 0$ и, с другой стороны, $(\partial V/\partial T)_P > 0$. Следовательно, согласно (17.5) $\delta Q > 0$ — тепло подводится к рабочему веществу. На участке изотермического сжатия давление растет, $\delta P > 0$, но $(\partial V/\partial T)_P < 0$. Следовательно, и на этом участке $\delta Q > 0$. Так как остальные процессы в цикле Карно адиабатические, то мы получили машину, которая все подведенное тепло трансформирует в работу, т. е. вечный двигатель второго рода, что запрещено законами термодинамики. Разрешение «парадокса» следует немедленно из рассмотрения рис. 23. Как видно из него, не существует адиабат, соединяющих изотермы, лежащие выше изотермы $L$ и ниже изотермы $L$, и, следовательно, цикл Карно с температурой нагревателя $T_1 > T_0$ и температурой холодильника $T_2 < T_0$ невозможен.



Рис. 24.

Рассмотрим теперь термодинамическое поведение воды на ($P$, $V$)-плоскости.

Изотерма-адиабата $L$ изображается на ($P$, $V$)-плоскости круто спадающей (благодаря малой сжимаемости) кривой $L'$, делящей ($P$, $V$)-плоскость на две части — $I$ и $II$ (рис. 24). Легко видеть, что область $I$ представляет собой нефизическую область: точкам этой области не соответствуют никакие реально существующие состояния жидкой воды. Это следует из того, что, как видно на рис. 23, при каждом фиксированном давлении $P$ существует минимальный объем $V_P$, соответствующий точке пересечения изобары $P = \text{const}$ с изотермой $L$.

Наоборот, каждой точке области $II$ соответствуют два различных физических состояния. Действительно, из рис. 23 видно, что каждая изохора пересекается с изобарой в двух точках, имеющих разные ординаты $T_1$ и $T_2$, и, следовательно, две разные точки ($T$, $V$)-плоскости переходят в одну и ту же точку ($P$, $V$)-плоскости, лежащую в области $II$.

Отметим одно любопытное свойство этого двузначного соответствия. Если рассмотреть на ($P$, $V$)-плоскости в двукратно вырожденной области $II$ не точку, а малый круговой процесс, то ему соответствуют два разных круговых процесса на ($T$, $V$)-плоскости — один, лежащий выше, и другой, лежащий ниже линии $L$. Покажем, что эти два цикла на ($T$, $V$)-плоскости имеют противоположные направления обхода.

Рассмотрим в области $II$ ($P$, $V$)-плоскости малый круговой процесс $D$ (рис. 24), состоящий из двух изотерм и двух изохор с направлением обхода по часовой стрелке ($\delta A > 0$). На ($T$, $V$)-

плоскости ему соответствуют два цикла: один, лежащий выше линии $L$, и другой, лежащий ниже ее ($D'$ и $D''$ на рис. 23). Площади циклов $D'$ и $D''$ определяются формулой

$$\delta T\ \delta V = \delta P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \delta V = \delta A\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V. \tag{17.6}$$

Мы воспользовались тем, что на каждой изохоре можно приближенно (для малого цикла) заменить $\delta T$ на $\delta P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$. Но для цикла $D'$, лежащего выше линии $L$, величина $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$ положительна, и так как $\delta A > 0$, то положительна и его площадь. Следовательно, цикл $D'$ обходится по часовой стрелке. Для цикла $D''$, лежащего ниже линии $L$, все обстоит противоположным образом, и он обходится против часовой стрелки.

Итак круговой процесс, работающий на схеме тепловой машины (дающий выигрыш в работе, $A > 0$), изображается на ($T$, $V$)-плоскости замкнутой кривой с направлением обхода по часовой стрелке, если он лежит выше линии $L$, и с направлением обхода против часовой стрелки, если он лежит ниже линии $L$. Для кругового процесса, работающего по схеме холодильной машины ($A < 0$), все направления обхода меняются на противоположные.

Цикл Карно с изотермой нагревателя (и холодильника) $T_0$ вырождается в отрезок изотермы-адиабаты $L$.

Итак, пользование ($P$, $V$)-плоскостью для изображения термодинамических свойств воды мало удобно ввиду отсутствия взаимно однозначного соотношения между физическими состояниями воды и точками этой плоскости. Еще хуже обстоит дело с использованием ($T$, $S$)-плоскости. Изотерма-адиабата $L$ на этой плоскости, вообще, не может быть изображена, как двумерный континуум (она вырождается в точку). Поэтому наиболее адекватной физике явлений является в этом случае ($T$, $V$)-плоскость. Заметим, однако, что состояния жидкой воды, далекие от точек аномалии, вполне могут рассматриваться на ($P$, $V$)- и ($T$, $S$)-плоскостях, и пользование калибровкой $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ для таких состояний допустимо.

## § 18. Термодинамический потенциал. Метод термодинамических функций

В §§ 6 и 13 мы ввели три термодинамических потенциала:

1) Внутренняя энергия (адиабатический потенциал), для которой естественными переменными являются $S$ и $V$:

$$U = U(S, V), \quad dU = T\,dS - P\,dV,$$
$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S. \tag{18.1}$$

2) Свободная энергия (изотермический потенциал), для которой естественными переменными являются $T$ и $V$:

$$F = F(T, V) = U - TS, \quad dF = -S\,dT - P\,dV,$$
$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \tag{18.2}$$

3) Теплосодержание (энтальпия), для которого естественными переменными являются $S$ и $P$:

$$W = W(S, P) = U + PV, \quad dW = T\,dS + V\,dP, \tag{18.3}$$
$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S.$$

Имеется еще одна пара переменных $T$ и $P$, которую можно составить из двух пар $(T, S)$ и $(P, V)$, беря по одной переменной из каждой пары. Для того чтобы получить характеристическую термодинамическую функцию для этих переменных, прибавим к левой и правой части равенства (18.1) величину $d(PV - TS)$. Тогда получим:

4) *Термодинамический потенциал Гиббса* (или просто термодинамический потенциал), для которого естественными переменными являются $T$ и $P$:

$$\Phi(P, T) = U - TS + PV, \quad d\Phi = -S\,dT + V\,dP. \tag{18.4}$$

Все введенные нами термодинамические функции обладают тем свойством, что их производные по «своим» переменным дают сопряженные переменные.

В частности, для введенного в этом параграфе термодинамического потенциала $\Phi$ имеем

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T = V. \tag{18.5}$$

Зная любую из термодинамических функций, мы можем в принципе найти все термодинамические свойства системы, включая и ее теплоемкости, и уравнение состояния.

Так, например, зная $\Phi(T, P)$, находим по формуле $(\partial\Phi/\partial T)_P = -S$ энтропию и, следовательно, теплоемкость $C_P = T(\partial S/\partial T)_P$, а из формулы $(\partial\Phi/\partial P)_T = V$ находим связь между $P$, $V$, $T$, т. е. уравнение состояния.

Следует, однако, подчеркнуть, с другой стороны, что термодинамика дает нам только соотношения между термодинамическими функциями и их производными, позволяющие решать ряд конкретных термодинамических задач, если хотя бы одна термодинамическая функция известна. *Нахождение же явного вида любой термодинамической функции требует помимо термодинамических соотношений*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скор

*знания уравнения состояния и зависимости теплоемкости от температуры.* (Напоминаем, что производные типа $(\partial C_V/\partial V)_T$, $(\partial C_l/\partial l)_T$ и т. д. могут быть найдены термодинамическим методом.) Действительно, уже для нахождения внутренней энергии $U$ требуется знание производных

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Таким образом, соотношение между информацией, которую содержат термодинамические потенциалы ($U$, $F$, $W$, $\Phi$), с одной стороны, и информацией, содержащейся в уравнении состояния и в зависимости теплоемкости от температуры, с другой стороны, имеет двойственный характер.

*Зная термодинамические функции, мы можем с помощью термодинамических соотношений найти и вид уравнения состояния и теплоемкость (любую).* Мы увидим, что в статистической физике используется именно такой путь — вычисляются независимым образом по формулам статистической физики термодинамические функции, после чего с помощью термодинамических соотношений (18.1), (18.2), (18.3), (18.5) находится уравнение состояния и теплоемкость.

С другой стороны, *для нахождения термодинамических функций в рамках термодинамики, необходимо знать уравнение состояния и зависимость теплоемкости от температуры. Вид этих зависимостей должен быть почерпнут из статистической физики или из опыта.*

Заметим, что многие соотношения между термодинамическими коэффициентами, полученные нами в § 11 методом якобианов, могут быть получены еще быстрее, как условия того, что пфаффовы формы для $dU$, $dF$, $dW$, $d\Phi$ представляют собой полные дифференциалы. Так, формула (11.17) представляет собой условие того, что $d\Phi$ $(T, P)$ есть полный дифференциал, а формула (11.18) — условие того, что $dF$ $(T, V)$ есть полный дифференциал.

Заметим, однако, что уравнение состояния, энтропия и теплоемкости находятся путем простого дифференцирования только в случае, если термодинамические потенциалы заданы, как функции «своих» аргументов. Если же термодинамический потенциал задан в «чужих» переменных, то задача сводится к дифференциальному уравнению в частных производных, для решения которого требуется указать некоторое граничное условие.

Например, если внутренняя энергия задана как функция $T$ и $V$, то переходим к свободной энергии

$$F(T,V) = U(T,V) - TS(T,V) = U(T,V) + T\frac{\partial F(T,V)}{\partial T}. \quad (18.6)$$

Это уравнение называется уравнением Гиббса—Гельмгольца

Для его интегрирования поделим обе части на $T^2$ и запишем (18.6) в виде

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

откуда

$$F(T,V) = -T\int \frac{U(T,V)dT}{T^2} + \varphi(V), \qquad (18.7)$$

где $\varphi(V)$ — произвольная функция объема, для нахождения которой необходимо задание граничных условий. С аналогичными затруднениями мы сталкиваемся и при задании других термодинамических потенциалов в «чужих» переменных.

Подчеркнем в заключение этого параграфа, что метод исследования термодинамических систем с помощью термодинамических функций является наиболее удобным и в настоящее время практически единственным применяемым методом решения конкретных термодинамических задач. Этот метод был создан Д. Виллардом Гиббсом. Некоторые дополнительные аспекты этого метода будут нами рассмотрены в §§ 20 и 21.

## § 19. Поливариантные системы. Магнитострикция и пьезомагнитный эффект

Подведем некоторые итоги изложенному в предыдущих параграфах, в которых мы рассматривали термодинамику различных моновариантных (имеющих одну механическую степень свободы) систем. В общем случае произвольной моновариантной системы основное термодинамическое тождество записывается в виде

$$dU = T\,dS - X\,dx \qquad (19.1)$$

или через якобиан в виде

$$\frac{\partial(T,\ S)}{\partial(X,\ x)} = 1, \qquad (19.2)$$

где величина $X$ носит название обобщенной силы, а $x$ — обобщенной координаты (в случае стержня $X = -f$, $x = l$, в случае магнетика $X = -H$, $x = M$ и т. д.).

Как мы уже отмечали, для моновариантных систем второе начало термодинамики, утверждающее, что выражение $\delta Q/T$ есть полный дифференциал, строго говоря, не является в полном объеме постулатом, а есть частично следствие известной математической теоремы о том, что линейное дифференциальное выражение для двух переменных $dU + X\,dx$ всегда имеет интегрирующий делитель.

Постулат, который мы вводим в термодинамике заключается в том, что этот интегрирующий делитель мы отождествляем с температурой.

Мы можем для произвольной моновариантной системы записать также таблицу термодинамических коэффициентов

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T & \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X & \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_x \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x & \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S & \left(\frac{\partial x}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X & \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_S & \left(\frac{\partial X}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_x & \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S & \left(\frac{\partial x}{\partial S}\right)_X \end{vmatrix} \tag{19.3}$$

и выразить 9 коэффициентов через 3 коэффициента (наиболее легко измеримые или легко находимые в статистической физике), выбранных в качестве независимых. Определение свободной энергии $F = U - TS$ остается в силе и для произвольных моновариантных систем, а определения теплосодержания обобщается очевидным образом:

$$W = U + Xx, \quad \Phi = U - TS + Xx.$$

Перейдем теперь к рассмотрению систем, имеющих несколько механических (нетепловых) степеней свободы (поливариантные системы). Выражение для элементарной работы имеет для таких систем вид

$$\delta A = \sum_{i=1}^{n} X_i\, dx_i, \tag{19.4}$$

где $X_i$ — обобщенная сила, сопряженная с $i$-й обобщенной координатой $x_i$, и $n$ — число механических степеней свободы. Принцип энергии по-прежнему выражается уравнением

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - \sum_{i=1}^{n} X_i\, dx_i. \tag{19.5}$$

Мы могли бы, подобно тому, как это было сделано для моновариантных систем, сформулировать принцип температуры и принцип энтропии и для поливариантных систем. При этом условная температура $\tau$ и условная энтропия $\sigma$ оказались бы функциями всех обобщенных координат $x_i$ и обобщенных сил $X_i$. Однако симметрия между $(P, V)$-описанием состояний системы и $(\tau, \sigma)$-описанием для поливариантных систем исчезает, так как вместо пары $(P, V)$ имеется $n$ пар механических величин $(X_i, x_i)$ ($n$ механических степеней

свободы), в то время как тепловая степень свободы остается единственной (одна пара сопряженных тепловых величин τ, σ) и в случае поливариантной системы. Поэтому в случае поливариантной системы целесообразно непосредственно перенести в теорию как постулат соотношение

$$\delta Q = T\,dS. \tag{19.6}$$

Следует особенно обратить внимание на то, что для поливариантных систем утверждение о том, что выражение $dU + \sum_{i=1}^{n} X_i\,dx_i$ имеет интегрирующий делитель, уже не есть тривиальное следствие математических теорем, а представляет собой истинный постулат, согласно которому для обратимых процессов выражение

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \sum_{i=1}^{n} X_i\,dx_i}{T}$$

есть полный дифференциал.

Основное термодинамическое тождество запишется в виде

$$dU = T\,dS - \sum_{i=1}^{n} X_i\,dx_i. \tag{19.7}$$

Условием того, что правая часть этого равенства есть полный дифференциал функции $U(S, x_1, x_2, \ldots, x_n)$, является справедливость соотношений

$$\frac{\partial (T,\ S)}{\partial (X_i,\ x_i)} = 1 \qquad (i = 1,\ 2,\ \ldots,\ n), \tag{19.8}$$

$$\frac{\partial (X_i,\ x_j)}{\partial (X_i,\ x_i)} = 1 \qquad (i \neq j = 1,\ 2, \ldots,\ n). \tag{19.9}$$

Таким образом вместо одного равенства

$$\partial\,(T,\ S)/\partial\,(X,\ x) = 1$$

в случае моновариантной системы основное термодинамическое тождество дает нам в случае $n$-вариантной системы

$$n + \frac{n\,(n-1)}{2} = \frac{n\,(n+1)}{2}$$

равенств (19.8) и (19.9).

Для поливариантных систем определение свободной энергии $F = U - TS$ остается прежним. Теплосодержание $W$ и термодинамический потенциал $\Phi$ определим формулами

$$W = U + \sum_{i=1}^{i=n} X_i x_i \quad \text{и} \quad \Phi = U - TS + \sum_{i=1}^{n} X_i x_i = F + \sum_{i=1}^{n} X_i x_i.$$

Заметим, однако, что мы можем проделать преобразование Лежандра над $U$ или $F$ не по всем обобщенным координатам, а только по части их, добавив к $U$ или $F$ слагаемое $\sum_{i=1}^{m} X_i x_i$ $(m < n)$.

Тогда мы получим ряд новых термодинамических функций, для которых естественными переменными будут частично обобщенные силы $X_i$ $(i = 1, \ldots, m)$, а частично обобщенные координаты $x_i$ $(i = m + 1, m + 2, \ldots, n)$. Эти функции не имеют специальных названий, но пользование ими иногда может быть удобным.

Рассмотрим в качестве простого примера бивариантную систему — стержень в магнитном поле. Выражение для работы имеет вид

$$\delta A = -f\, dl - H\, dM, \tag{19.10}$$

т. е. мы имеем

$$X_1 = -f,\ x_1 = l,\ X_2 = -H,\ x_2 = M. \tag{19.11}$$

Равенства

$$\frac{\partial (T, S)}{\partial (X_1, x_1)} = 1, \qquad \frac{\partial (T, S)}{\partial (X_2, x_2)} = 1$$

вновь дадут нам ранее полученные результаты — выражения для изменения температуры при адиабатическом растяжении стержня (с дополнительным условием постоянства намагничения) или при размагничивании стержня (при постоянной его длине). Для рассмотрения интересующих нас физических эффектов удобно перейти от переменных $l$, $M$ к переменным $f$ и $H$. Для этой цели введем теплосодержание

$$W = U - fl - HM, \qquad dW = T\, dS - l\, df - M\, dH. \tag{19.12}$$

Условием того, что правая часть есть полный дифференциал (при $S = \text{const}$), является равенство

$$\left(\frac{\partial l}{\partial H}\right)_{S, f} = \left(\frac{\partial M}{\partial f}\right)_{S, H}. \tag{19.13}$$

Производная, стоящая в левой части (19.13), характеризует явление магнитострикции: деформацию стержня (удлинение или сокращение его) при изменении магнитного поля. Производная, стоящая в правой части, связана с пьезомагнитным эффектом — эффектом намагничивания (размагничивания) стержня при действии растягивающей (сжимающей) силы. Соотношение (19.13) без всякого анализа внутреннего (молекулярного) механизма явлений указывает на глубокую физическую связь этих эффектов. Магнитострикция и пьезомагнитный эффект могут существовать только одновременно, т. е. если для некоторого стержня $(\partial M/\partial f)_{S,H} = 0$, то и $(\partial l/\partial H)_{S,f} = 0$.

Далее, соотношение (19.13) указывает на связь между направлениями обоих эффектов. Если при увеличении растягивающей силы намагничение стержня возрастает $(\partial M/\partial f)_{S,H} > 0$, то стержень удлиняется при увеличении напряженности поля $(\partial l/\partial H)_{S,f} > 0$ и наоборот. В природе существуют тела и того, и другого типа.

Два других условия

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,f} = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_{H,f}$$

и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_{S,H} = -\left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_{H,f}$$

описывают уже известные нам эффекты: охлаждение при адиабатическом размагничивании (§ 15) и изменение температуры стержня при адиабатическом растяжении (§ 14).

ОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Ско

ГЛАВА II

# СИСТЕМЫ С ПЕРЕМЕННЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ВЕЩЕСТВА. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

## § 20. Системы с переменным числом частиц. Химический потенциал

До сих пор мы рассматривали системы с постоянным количеством вещества. Перейдем теперь к рассмотрению таких термодинамических систем, в которых количество вещества может изменяться. Примерами подобных систем могут служить тела, в которых происходят те или иные химические превращения (тогда количество данного химического соединения является переменным), или системы, в которых происходят фазовые превращения (плавление, кристаллизация, испарение, переход из одной кристаллической модификации в другую и т. д.) — в этом случае переменным является количество вещества в определенной фазе.

Внутренняя энергия такой системы с переменной массой, очевидно, зависит не только от $S$ и $V$ (ее характеристические переменные), но и от количества вещества, которое мы будем характеризовать числом молей $N$. Следовательно,

$$dU(S, V, N) = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN, \tag{20.1}$$

где величина $\mu$ имеет размерность энергии на моль и называется *химическим потенциалом вещества*. Химический потенциал, очевидно, определяется формулой

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,\,V}. \tag{20.2}$$

Разделим все термодинамические величины на экстенсивные (аддитивные) и интенсивные. К первому классу величин отнесем те, которые с ростом количества вещества в системе (при неизменных прочих условиях) возрастают пропорционально $N$. К числу таких величин, очевидно, относятся объем вещества $V$, внутренняя энергия $U$, для которых имеем

$$V = N\tilde{V}, \quad U = N\tilde{U}, \tag{20.3}$$

где $\tilde{V}$ и $\tilde{U}$ — объем и внутренняя энергия одного моля. В противоположность этому такие величины, как температура $T$ и давление $P$, не меняются при увеличении размеров системы и относятся к классу интенсивных величин. В силу формулы $dS = \delta Q/T$ энтропия является также аддитивной величиной — энтропия равновесной системы равна сумме энтропий ее частей, и мы можем ввести молярную энтропию $\tilde{S}$, связанную с полной энтропией соотношением

$$S = N\tilde{S}. \tag{20.4}$$

Наконец, в силу формул

$$F = U - TS, \quad W = U + PV, \quad \Phi = U - TS + PV$$

все термодинамические потенциалы являются величинами экстенсивными, и мы можем ввести молярные величины $\tilde{F}$, $\tilde{W}$, $\tilde{\Phi}$. (Очевидно, все молярные величины — молярный объем $\tilde{V}$, молярная энтропия $\tilde{S}$, молярные внутренняя и свободная энергии $\tilde{U}$, $\tilde{F}$, молярная энтальпия $\tilde{W}$ и т. д. являются интенсивными величинами).

Заметим, что молярные термодинамические функции зависят от $P$, $T$ и от молярных аргументов $\tilde{V} = V/N$, $\tilde{S} = S/N$, т. е. мы имеем

$$\begin{aligned} U(S, V, N) &= N\tilde{U}\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \\ F(T, V, N) &= N\tilde{F}\left(T, \frac{V}{N}\right), \\ W(S, p, N) &= N\tilde{W}\left(\frac{S}{N}, P\right), \\ \Phi(T, p, N) &= N\tilde{\Phi}(T, P). \end{aligned} \tag{20.5}$$

Вернемся теперь к химическому потенциалу и заметим, что в силу определений функций $F$, $W$, $\Phi$ слагаемое $\mu\, dN$ войдет в дифференциалы всех термодинамических функций

$$\begin{aligned} dU &= T\, dS - P\, dV + \mu\, dN, \\ dF &= -S\, dT - P\, dV + \mu\, dN, \\ dW &= T\, dS + V\, dP + \mu\, dN, \\ d\Phi &= -S\, dT + V\, dP + \mu\, dN, \end{aligned} \tag{20.6}$$

откуда

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{S, P} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T, P}. \tag{20.7}$$

Из соотношений (20.5) мы видим, что химический потенциал наиболее просто связан с термодинамическим потенциалом, аргументами

которого, кроме $N$, являются только интенсивные величины $T$ и $P$, именно

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,\,P} = \tilde{\Phi}(T,\,P) = \mu(T,\,P), \tag{20.8}$$

т. е. химический потенциал есть термодинамический потенциал, отнесенный к одному молю вещества. Вследствие этого имеем для дифференциала $\mu$ выражение

$$d\mu = -\tilde{S}\,dT + \tilde{V}\,dP. \tag{20.9}$$

Заметим, что система с переменным количеством вещества представляет собой особый случай бивариантной системы, имеющей помимо механической координаты $V$ еще одну своеобразную «координату» — число молей $N$, для которой сопряженной «обобщенной силой» является химический потенциал $\mu$.

Рассмотрим выражение для дифференциала внутренней энергии

$$dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN.$$

Условия того, что правая часть представляет собой полный дифференциал, могут быть записаны в виде

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,\,N}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,\,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,\,N}, \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,\,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,\,N}.$$

Переходя к якобианам, имеем

$$\frac{\partial(T,\,S)}{\partial(V,\,S)} = \frac{\partial(P,\,V)}{\partial(V,\,S)} \quad \text{при } N = \text{const},$$

$$\frac{\partial(T,\,S)}{\partial(N,\,S)} = -\frac{\partial(\mu,\,N)}{\partial(N,\,S)} \quad \text{при } V = \text{const},$$

$$\frac{\partial(P,\,V)}{\partial(N,\,V)} = \frac{\partial(\mu,\,N)}{\partial(N,\,V)} \quad \text{при } S = \text{const},$$

или

$$\frac{\partial(T,\,S)}{\partial(P,\,V)} = 1 \quad \text{при} \quad N = \text{const}, \tag{20.10}$$

$$\frac{\partial(T,\,S)}{\partial(\mu,\,N)} = -1 \quad \text{при} \quad V = \text{const}, \tag{20.11}$$

$$\frac{\partial(P,\,V)}{\partial(\mu,\,N)} = 1 \quad \text{при} \quad S = \text{const}. \tag{20.12}$$

При аналогичном рассмотрении дифференциалов свободной энергии, теплосодержания и термодинамического потенциала получим дополнительно к (20.10), (20.11), (20.12)

$$\frac{\partial(P,\,V)}{\partial(\mu,\,N)} = 1 \quad \text{при } T = \text{const}, \tag{20.13}$$

$$\frac{\partial(T,\,S)}{\partial(\mu,\,N)} = -1 \quad \text{при } P = \text{const}. \tag{20.14}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

В качестве иллюстрирующего примера выразим производную $(\partial N/\partial\mu)_{T,V}$ через легко измеримые величины. С помощью формулы (20.13) получаем

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left[\frac{\partial (N,V)}{\partial (\mu,V)}\right]_T = \left[\frac{\partial (N,V)}{\partial (N,P)}\frac{\partial (N,P)}{\partial (P,V)}\frac{\partial (P,V)}{\partial (\mu,V)}\right]_T =$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,T}\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{V,T}\left(\frac{\partial (N,P)}{\partial (\mu,N)}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,T}\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{V,T}\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{N,T}.$$

Химический потенциал, как интенсивная величина, не зависит ни от числа молей, ни от объема, и в силу формулы

$$d\mu = -\tilde{S}\,dT + \tilde{V}\,dP$$

имеем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{N,T} = \frac{1}{\tilde{V}} = \frac{N}{V}.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,T}\frac{N^2}{V^2}.$$

## § 21. Рост энтропии в процессах выравнивания. Экстремальные свойства термодинамических функций

До сих пор мы занимались изучением равновесных термодинамических систем и равновесных процессов. Однако *термодинамика позволяет сделать важные выводы и о направлении протекания неравновесных процессов, для которых и начальное и промежуточные состояния не являются равновесными*. В частности, к таким процессам относятся все процессы выравнивания, т. е. процессы, в ходе которых замкнутая система, состоящая из двух (или нескольких) частей, каждая из которых находится в равновесном состоянии, но между частями которой равновесие отсутствует, переходит в полностью равновесное состояние. Рассмотрим несколько примеров подобных процессов и покажем, что если процесс выравнивания происходит в теплоизолированной системе, $\delta Q = 0$, то энтропия этой системы не остается постоянной (как было бы для равновесного адиабатического процесса), а возрастает.

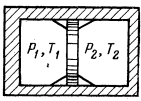


Рис. 25.

**1.** В теплоизолированном цилиндре имеется закрепленный поршень с теплоизолирующей прокладкой (рис. 25). Температура и давление газа в левом и правом отсеке различны и равны $T_1$, $P_1$ и $T_2$, $P_2$ соответственно. Затем теплоизолирующая прокладка убирается и поршень освобождается, в результате чего протекает необратимый процесс выравнивания температуры и давления. Выясним,

что происходит с энтропией системы в процессе выравнивания. Так как процесс является необратимым, мы не можем пользоваться для вычисления изменения энтропии формулой $dS = \delta Q/T$. Однако поскольку и начальное состояние газа (в каждом отсеке) и конечное состояние всего газа являются равновесными, а энтропия является функцией состояния газа, мы можем вычислить энтропию газа в начальном и конечном состояниях и составить разность конечной и начальной энтропии, не интересуясь тем, что происходило с энтропией на промежуточных этапах процесса. Будем считать газ совершенным и обозначим через $N_1$ и $N_2$ число молей газа в левом и правом отсеках соответственно. Воспользуемся формулой (4.5), которую в нашем примере удобно записать в виде

$$S = \frac{NR}{\gamma - 1} \ln (TV^{\gamma-1}) + A.$$

Имеем для начального состояния

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{N_1 R}{\gamma - 1} \ln (T_1 V_1^{\gamma-1}) + A_1, \\ S_2 &= \frac{N_2 R}{\gamma - 1} \ln (T_2 V_2^{\gamma-1}) + A_2, \end{aligned} \tag{21.1}$$

а для конечного состояния

$$S_{\text{кон}} = \frac{(N_1 + N_2) R}{\gamma - 1} \ln (T (V_1 + V_2)^{\gamma-1}) + A_1 + A_2 \tag{21.2}$$

(в силу экстенсивности энтропии постоянная $A$ для всего газа равна сумме $A_1$ и $A_2$).

Так как процесс выравнивания идет без изменения внутренней энергии (работа внешних сил и подвод тепла отсутствуют), то

$$U_1 + U_2 = U, \quad N_1 C_V T_1 + N_2 C_V T_2 = (N_1 + N_2) C_V T$$

и конечная температура

$$T = \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2}.$$

Подставляя это значение в (21.2) и составляя разность

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_1 - S_2,$$

получим

$$\Delta S = N_1 R \ln \left(1 + \frac{V_2}{V_1}\right) + N_2 R \ln \left(1 + \frac{V_1}{V_2}\right) + \\ + \frac{R}{\gamma - 1} \left[ (N_1 + N_2) \ln \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2} - N_1 \ln T_1 - N_2 \ln T_2 \right].$$

Репозиторий ГГУ имени Ф. Скор

Все три слагаемых выражения, стоящего в правой части, положительны. Для первых двух это очевидно. Докажем, что третье слагаемое также положительно.

Введем последовательность положительных чисел $a(1)$, $a(2)$, ..., $a(2^m)$. Запишем неравенства

$$a(1)\,a(2)=\left(\frac{a(1)+a(2)}{2}\right)^2-\left(\frac{a(1)-a(2)}{2}\right)^2\leqslant\left(\frac{a(1)+a(2)}{2}\right)^2,$$

$$a(1)\,a(2)\,a(3)\,a(4)\leqslant\left(\frac{a(1)+a(2)}{2}\right)^2\left(\frac{a(3)+a(4)}{2}\right)^2\leqslant$$

$$\leqslant\left(\frac{a(1)+a(2)+a(3)+a(4)}{4}\right)^4.$$

Путем индукции находим

$$a(1)\,a(2)\ldots a(2^m)\leqslant\left(\frac{a(1)+a(2)+\ldots+a(2^m)}{2^m}\right)^{2^m}.$$

Пусть среди чисел $a(i)$ имеется $N_1$ множителей, равных $T_1$, и $N_2$ множителей, равных $T_2$. Имеем

$$N_1+N_2=2^m,\quad T_1^{N_1}T_2^{N_2}\leqslant\left(\frac{N_1T_1+N_2T_2}{N_1+N_2}\right)^{N_1+N_2}.$$

Логарифмируя, получаем

$$(N_1+N_2)\ln\left(\frac{N_1T_1+N_2T_2}{N_1+N_2}\right)-N_1\ln T_1-N_2\ln T_2\geqslant 0.$$

Таким образом в рассмотренном процессе выравнивания температур и давлений энтропия возрастает.

Подчеркнем при этом тот фундаментальной важности факт, что, поскольку цилиндр теплоизолирован, энтропия в этом процессе не подводится извне, а «вырабатывается» внутри системы. Это значит, что, *когда в газе идет необратимый процесс выравнивания давления и температуры, с ним работают внутренние источники, которые «продуцируют» энтропию. По мере приближения к состоянию равновесия эти источники «иссякают» и перестают «производить» энтропию, как только газ приходит в равновесное состояние.*

Изучим с этой точки зрения еще два неравновесных процесса, рассматривавшихся нами ранее.

2. Процесс Гей-Люссака. Эквивалентный обратимый процесс должен протекать при постоянной внутренней энергии:

$$dU=T\,dS-P\,dV=0,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U=\frac{P}{T}>0, \tag{21.3}$$

т. е. энтропия в процессе необратимого расширения газа в вакуум увеличивается.

Полезно сопоставить в заключение реальный процесс Гей-Люссака и воображаемый процесс, которым мы его заменили мысленно, с помощью следующей таблицы:

| Реальный процесс Г-Л | Воображаемый процесс |
|---|---|
| 1. Неравновесный<br>2. Адиабатический, $\delta Q = 0$<br>3. Неизоэнтропический, $dS \neq \delta Q/T$<br>4. Изоэнергетический, $dU = 0$ | 1. Равновесный<br>2. Неадиабатический, $\delta Q \neq 0$<br>3. Неизоэнтропический, $dS = \delta Q/T$<br>4. Изоэнергетический, $dU = 0$ |

**3.** Процесс Джоуля — Томсона. Эквивалентный обратимый процесс протекает при постоянном теплосодержании:

$$dW = T\,dS + V\,dP = 0,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W = -\frac{V}{T} < 0, \tag{21.4}$$

и так как в процессе Джоуля — Томсона газ просачивается сквозь пористую пробку в область с пониженным давлением, то энтропия в этом процессе также возрастает.

Сопоставим реальный процесс Джоуля—Томсона и воображаемый процесс, которым мы его заменили, с помощью таблицы:

| Реальный процесс Д—Т | Воображаемый процесс |
|---|---|
| 1. Неравновесный<br>2. Адиабатический, $\delta Q = 0$<br>3. Неизоэнтропический, $dS \neq \delta Q/T$<br>4. Изоэнтальпический, | 1. Равновесный<br>2. Неадиабатический, $\delta Q \neq 0$<br>3. Неизоэнтропический, $dS = \delta Q/T$<br>4. Изоэнтальпический, $dW = 0$ |

Рассмотренные примеры показывают, что в процессах выравнивания в замкнутой системе энтропия возрастает. В полном объеме этот закон может быть доказан только с использованием атомно-молекулярных представлений, и это доказательство мы рассмотрим в разделе, посвященном кинетике (§ 69).

Мы принимаем таким образом, *пока в качестве постулата, положение о том, что в процессах выравнивания энтропия изолированной системы возрастает*, $dS > 0$. Конечным результатом процесса выравнивания является полностью равновесное состояние. При малых отклонениях от состояния равновесия градиенты всех параметров системы также малы и все процессы вблизи от состояния равновесия становятся медленными, приближенно равновесными процессами. Следовательно, в состоянии равновесия $dS = 0$. Отсюда

Репозиторий ГГУ имени Ф. Скор

вытекает важный вывод о том, что *по мере приближения к состоянию равновесия энтропия изолированной системы возрастает и в состоянии равновесия достигает своего максимального значения.*

Закон возрастания энтропии в изолированной системе играет чрезвычайно важную роль. Можно сказать, что в известном смысле он физически содержательнее, чем закон сохранения энергии. В самом деле, закон сохранения энергии для изолированной системы утверждает, что переход из состояния I в состояние II возможен лишь при условии, что $U_{\mathrm{I}} = U_{\mathrm{II}}$ — энергия системы в начальном состоянии равна энергии системы в конечном состоянии. Но если это условие выполнено, то с точки зрения энергетической столь же возможным является и обратный процесс перехода системы из состояния II в состояние I.

Например, с точки зрения закона сохранения энергии одинаково возможны:

1) Процессы перехода тепла от более нагретого тела к более холодному и обратный процесс (если соблюдается баланс энергии).

2) Процесс постепенного замедления и остановки благодаря трению тела, движущегося по шероховатой поверхности (при этом кинетическая энергия тела переходит в энергию беспорядочного движения молекул) и обратный процесс (энергия беспорядочного движения молекул переходит в энергию упорядоченного движения тела), в ходе которого покоящееся тело несколько остывает, но зато приходит в движение.

Количество подобных примеров, естественно, можно было бы умножить.

Закон возрастания энтропии разрешает прямые процессы 1) и 2), связанные с возрастанием (продуцированием) энтропии, но запрещает обратные, связанные с ее убыванием. По образному выражению Зоммерфельда, «в гигантской фабрике естественных процессов принцип энтропии занимает место директора, который предписывает вид и течение всех сделок. Закон сохранения энергии играет лишь роль бухгалтера, который приводит в равновесие дебет и кредит» [1].

Таким образом, глубокий смысл закона возрастания энтропии заключается в констатации существования необратимых процессов, в частности всех процессов выравнивания. Все эти процессы становятся обратимыми, когда система приближается к состоянию равновесия, а энтропия достигает максимальной величины.

Убедимся теперь, что аналогичными экстремальными свойствами обладают и другие термодинамические функции.

Рассмотрим прежде всего необратимый процесс в системе, которая не является теплоизолированной, а получает (или отдает) количество тепла $\delta Q$. Мы можем мысленно представить себе такой процесс, как последовательность двух процессов — процесс пере-

хода системы в равновесное состояние без подвода тепла, при котором энтропия возрастает: $dS_1 > 0$, и последующий обратимый подвод (отвод) тепла, при котором энтропия изменится на величину $dS_2 = \delta Q/T$ ($dS_2 > 0$, если тепло подводится, и $dS_2 < 0$, если тепло отводится от системы).

Объединяя эти два соотношения, получаем неравенство

$$dS_1 + dS_2 = dS \geqslant \frac{\delta Q}{T}, \quad \delta Q \leqslant T\,dS, \tag{21.5}$$

причем знак $=$ имеет место только для равновесных, обратимых процессов. Используя теперь принцип энергии

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

получим неравенство, заменяющее в случае необратимых процессов основное термодинамическое тождество:

$$dU \leqslant T\,dS - P\,dV. \tag{21.6}$$

Используя определения свободной энергии $F = U - TS$, теплосодержания $W = U + PV$ и термодинамического потенциала $\Phi = U - TS + PV$, получаем из (21.6) также неравенства

$$dF \leqslant -S\,dT - P\,dV, \tag{21.7}$$

$$d\Phi \leqslant -S\,dT + V\,dP, \tag{21.8}$$

$$dW \leqslant T\,dS + V\,dP. \tag{21.9}$$

Обратимся вначале к следствиям, вытекающим из неравенств (21.7), (21.8).

Рассмотрим процессы, протекающие в термостате ($T = \text{const}$) при двух разных дополнительных условиях: $V = \text{const}$ или $P = \text{const}$. Имеем согласно (21.7), (21.8)

$$dF \leqslant 0 \quad \text{при} \quad V = \text{const}, \quad T = \text{const},$$

$$d\Phi \leqslant 0 \quad \text{при} \quad P = \text{const}, \quad T = \text{const}.$$

Таким образом, при протекании необратимого процесса приближении к равновесию при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ убывает свободная энергия, а при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ — убывает термодинамический потенциал. Вблизи от равновесного состояния все процессы становятся равновесными, и мы имеем

$$dF = 0 \quad \text{при} \quad V = \text{const}, \quad T = \text{const},$$

$$d\Phi = 0 \quad \text{при} \quad P = \text{const}, \quad T = \text{const}.$$

Отсюда следует, что в равновесном состоянии системы с $V = \text{const}$, $T = \text{const}$ принимает минимальное значение свободная энергия

$F = F_{\min}$, а в системе с $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ — термодинамический потенциал $\Phi = \Phi_{\min}$.

Сделаем теперь следующее весьма важное замечание:

Неравенства (21.4) — (21.7) имеют смысл только в предположении, что параметры $P$, $V$, $T$, $S$ имеют определенные значения и для неравновесных состояний системы. Тот факт, что энтропия имеет определенное значение и в неравновесных состояниях, подразумевается и в самой формулировке закона возрастания энтропии. Впоследствии в §§ 33 и 47 мы увидим, что формулы статистической физики действительно определяют энтропию любого, как равновесного, так и неравновесного состояния системы. Что же касается параметров $P$, $V$, $T$, то мы ограничимся рассмотрением таких неравновесных состояний, в которых и эти величины имеют определенные значения (в частности, в этих состояниях отсутствуют градиенты давления и температуры). Отсюда следует, что имеются в виду такие термодинамические системы, состояния которых характеризуются, кроме величин $P$, $V$, $T$, $S$, еще одним или несколькими переменными параметрами $\xi_i$, и термодинамические потенциалы $U$, $F$, $W$, $\Phi$ зависят помимо своих естественных аргументов от параметров $\xi_i$. *В состоянии термодинамического равновесия эти параметры принимают значения $\xi_i^{(0)}$, которые и должны быть найдены из условий минимальности свободной энергии $F$ (при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$) или термодинамического потенциала $\Phi$ ($T = \text{const}$, $P = \text{const}$).*

Примерами подобных систем могут служить, например, системы, состоящие из нескольких химических веществ, реагирующих друг с другом, или системы, состоящие из нескольких фаз, в которых могут происходить процессы плавления, кипения и т. д. В этих случаях роль параметров $\xi_i$ выполняют числа, определяющие состав системы, например, числа молей всех химических компонент или всех фаз системы. Другой пример дают нам тела, которые могут поляризоваться или намагничиваться во внешних полях. Состояние таких тел определяется, помимо переменных $T$, $V$ или $T$, $P$ и напряженностей внешних полей, еще величиной поляризации или намагничения, которые и играют роль параметров $\xi_i$.

Перейдем теперь к рассмотрению неравновесных процессов, протекающих при $S = \text{const}$ и двух дополнительных условиях: либо $V = \text{const}$, либо $P = \text{const}$. Подчеркнем, что в отличие от процессов с $T = \text{const}$ легко реализуемых в термостате, необратимые процессы с $S = \text{const}$ могут быть реализованы только в весьма искусственных условиях. В самом деле, при необратимых процессах в системе продуцируется энтропия и для того, чтобы поддержать ее постоянной, необходимо кибернетическое устройство с обратной связью, которое бы отводило энтропию (тепло) как раз в нужном количестве. Поэтому условия

$$U = U_{\min} \quad (\text{при } S = \text{const}, V = \text{const})$$

и

$$W = W_{\min} \quad (\text{при } S = \text{const},\ P = \text{const}),$$

которые могут быть получены из неравенств (21.4) и (21.7), не имеют практического значения и приводятся только с методической целью.

Замеченное нами здесь различие между потенциалами $U$ и $W$, с одной стороны, и потенциалами $F$ и $\Phi$, с другой стороны, имеет в своей основе следующий фундаментальный факт.

Потенциалы $U$ и $W$ не имеют ни источников, ни стоков внутри системы и могут только «подводиться» к системе извне или «отводиться» из системы наружу. Для внутренней энергии этот факт непосредственно очевиден — внутренняя энергия может меняться только за счет подвода (отвода) тепла и совершения (положительной или отрицательной) работы.

Для теплосодержания это следует из того, что эта функция может рассматриваться, как энергия некоторой «расширенной» системы. Например, для газа в цилиндре, закрытом поршнем с площадью $\sigma$ и грузом $\mathscr{P}$ на поршне, имеем для полной энергии

$$U_{\text{полн}} = U + \mathscr{P}h = U + P\sigma h = U + PV = W$$

($h$ — высота столба газа под поршнем).

Поэтому функции $U$ и $W$ однозначно определены *и в равновесных и в неравновесных состояниях системы*, и при неравновесных процессах выравнивания они не меняются (при $\delta Q = 0$ и $V = \text{const}$ для внутренней энергии, при $\delta Q = 0$ и $P = \text{const}$ для теплосодержания). Конечно, в неравновесных состояниях внутренняя энергия $U$, являясь однозначной функцией состояния, уже не может рассматриваться как однозначная функция параметров $S$ и $V$, а теплосодержание, являясь однозначной функцией состояния, не может рассматриваться как однозначная функция параметров $S$ и $P$ (эти параметры в общем случае, не имеют определенных значений в неравновесных состояниях).

Отсутствие внутренних источников для функций состояния $U$ и $W$ проявляется в том, что помимо неравенств

$$dU \leqslant T\,dS - P\,dV,$$
$$dW \leqslant T\,dS + V\,dP$$

для них справедливы равенства

$$dU = \delta Q - P\,dV,$$
$$dW = \delta Q + V\,dP = \delta Q + d\,(PV) - P\,dV,$$

показывающие, что величины $U$ и $W$ могут меняться только за счет подвода (отвода) тепла и совершения работы (для $W$ это работа над «расширенной» системой, включающая работу поднятия груза,

ПОЗИТОРИЙ Учебных Скор

лежащего на поршне

$$d(PV) = d(\mathcal{F}h).$$

В противоположность этому, для функций $F$ и $\Phi$, поскольку в их определения входит энтропия

$$F = U - TS,$$
$$\Phi = W - TS,$$

существуют отрицательные источники (стоки), функционирующие внутри системы при необратимых процессах. Их существование есть следствие того, что при этих процессах энтропия имеет положительные источники внутри системы. Вследствие этого функции $F$ и $\Phi$ (в противоположность функциям $U$ и $W$) в неравновесных состояниях, вообще, не имеют определенных значений. Именно поэтому они обладают отмеченными выше экстремальными свойствами, которых не имеют функции $U$ и $W$.

## § 22. Термодинамические неравенства

Условием термодинамического равновесия при постоянных температуре и давлении является минимальность термодинамического потенциала. Это значит, что если в равновесном состоянии параметры $S$ и $V$ ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) получат малые приращения $\delta S$ и $\delta V$, то приращение термодинамического потенциала $\delta\Phi$ должно быть неотрицательным при любых $\delta S$ и $\delta V$. Необходимым условием этого является обращение в нуль коэффициентов при $\delta S$ и $\delta V$ (так как члены, содержащие $\delta S$ и $\delta V$ линейно, меняют знак при перемене знака $\delta S$ и $\delta V$), а в качестве достаточного (для малых отклонений от равновесия) условия минимальности $\Phi$ остается требование положительности дифференциала второго порядка. Рассмотрим это условие для однородной системы.

При небольшом отклонении от равновесного состояния при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ имеем

$$\delta\Phi = \delta(U - TS + PV) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \delta V +$$
$$+ \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\delta S\delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S (\delta V)^2\right] - T\delta S + P\delta V \geqslant 0, \tag{22.1}$$

где все производные внутренней энергии $U$ берутся в равновесном состоянии. В равновесном состоянии

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P, \tag{22.2}$$

и в выражении (22.1) остаются лишь члены второго порядка.

Далее из (22.2) находим

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}, \qquad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \tag{22.3}$$
$$\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V.$$

Запишем неравенство (22.1) в виде

$$\infty < \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V (\delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \delta S\,\delta V - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S (\delta V)^2 > 0. \tag{22.4}$$

Условиями выполнения (22.4) при произвольных $\delta S$ и $\delta V$ являются, как известно, неравенства

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \tag{22.5}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0. \tag{22.6}$$

Первое неравенство дает

$$C_V > 0. \tag{22.7}$$

Второе неравенство может быть записано в виде

$$\frac{\partial (T, P)}{\partial (S, V)} = \frac{\partial (T, P)}{\partial (T, V)} \frac{\partial (T, V)}{\partial (S, V)} = \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

и вследствие (22.7) дает

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0. \tag{22.8}$$

В устойчивых состояниях однородной системы изотермическое сжатие приводит к росту давления и наоборот.

Наглядный смысл неравенства (22.8) совершенно ясен: в устойчивом состоянии газ должен «пружинить» — уменьшение объема некоторой массы газа должно сопровождаться увеличением давления внутри этой массы и наоборот. При этом небольшие флуктуации плотности газа будут рассасываться. Наоборот, при $(\partial P/\partial V)_T > 0$ они имели бы тенденцию катастрофически нарастать, и такие состояния были бы абсолютно неустойчивыми.

## § 23. Равновесие фаз. Фазовые переходы первого рода

До сих пор мы рассматривали термодинамическое поведение систем, однородных по своим физическим свойствам. Перейдем теперь к рассмотрению системы, состоящей из нескольких фаз, находящихся в равновесии друг с другом.

*Фазой* мы называем физически однородную часть системы, отличающуюся своими физическими свойствами от других ее частей и отделенную от них четко выраженной границей. Примерами двухфазных систем могут служить жидкость и насыщенный пар, жидкость и кристалл, две кристаллические модификации одного и того же вещества, находящиеся в соприкосновении друг с другом, и т. д. Заметим, что в системе, в которой фазы находятся в равновесии, незначительное изменение внешних условий (например, подвод или отвод некоторого количества тепла) приводит к тому, что некое количество вещества переходит из одной фазы в другую (плавление, кипение и т. д.). Поэтому, изучая условия равновесия фаз, мы одновременно изучаем протекание так называемых фазовых переходов.

Мы будем рассматривать протекание фазового перехода при постоянных давлении и температуре. Термодинамический потенциал для двухфазной системы зависит, кроме $P$ и $T$, от числа молей в каждой фазе $N_1$ и $N_2$:

$$\Phi = \Phi(T,\ P,\ N_1,\ N_2)$$
$$d\Phi = -S\,dT + V\,dP + \mu_1\,dN_1 + \mu_2\,dN_2, \tag{23.1}$$

где

$$\mu_1 = (\partial\Phi/\partial N_1)_{T,P,N_2},$$
$$\mu_2 = (\partial\Phi/\partial N_2)_{T,P,N_1}$$

— химические потенциалы первой и второй фазы соответственно, или

$$d\Phi_{T,P} = \mu_1\,dN_1 + \mu_2\,dN_2.$$

Записывая соотношение (23.1), мы предполагаем, что в системе отсутствуют градиенты давления и температуры, так что состояние «равновесно» по этим параметрам. Неравновесные значения могут иметь лишь числа молей $N_1$ и $N_2$, и нас интересует, как будут меняться эти числа в процессе выравнивания.

Если в системе происходит процесс выравнивания, то, как было выяснено в § 21, термодинамический потенциал уменьшается: $d\Phi < 0$. Но

$$N_1 + N_2 = N = \text{const}$$

и, следовательно,

$$(\mu_1 - \mu_2)\,dN_1 < 0, \tag{23.2}$$

откуда следует, что $dN_1 < 0$ при $\mu_1 > \mu_2$ и, наоборот, $dN_1 > 0$ при $\mu_1 < \mu_2$, т. е. поток вещества направлен от фазы с бо́льшим химическим потенциалом к фазе с меньшим химическим потенциалом.

В состоянии термодинамического равновесия термодинамический потенциал системы $\Phi$ имеет минимум, $d\Phi = 0$, откуда следует, что равновесие двух фаз достигается при $\mu_1 = \mu_2$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Таким образом, для потока вещества из одной фазы в другую химический потенциал играет такую же роль, какую температура играет для потока тепла или же давление для потока газа в соответствующих процессах выравнивания. Поток тепла направлен от точек с бо́льшей температурой к точкам с меньшей температурой и прекращается, когда температуры выравниваются. Поток газа направлен от точек с бо́льшим давлением к точкам с меньшим давлением и прекращается, когда давления выравниваются. *Поток вещества направлен от фазы с бо́льшим химическим потенциалом к фазе с меньшим химическим потенциалом и прекращается, когда химические потенциалы выравниваются.* Заметим, что в случаях, когда в веществе возникает (вследствие существования градиента температуры) поток тепла или (вследствие существования градиента давления) поток массы газа, непосредственно очевидно, что эти потоки ведут к выравниванию температуры и давления соответственно. Неравенство (23.2) имеет своим непосредственным следствием изменение чисел молей $N_1$ и $N_2$, и возникает вопрос, каким образом переход частиц из одной фазы в другую может вести к выравниванию химических потенциалов фаз $\mu_1$ и $\mu_2$. Ответ на этот вопрос будет дан в конце этого параграфа, когда мы изучим (качественно) зависимость химического потенциала от температуры и давления.

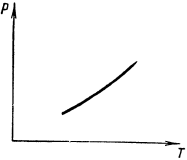


Рис. 26.

Итак, равновесие двух фаз вещества требует, помимо равенства давлений $P_1 = P_2$ и равенства температур $T_1 = T_2$, еще равенства химических потенциалов обеих фаз:

$$\mu_1(T,\ P) = \mu_2(T,\ P). \tag{23.3}$$

Это уравнение в принципе позволяет выразить один из аргументов химического потенциала через другой, т. е. найти зависимость $P = P(T)$ или $T = T(P)$ (например, найти давление насыщенного пара как функцию температуры или температуру плавления как функцию давления и т. д.), и, следовательно, определяет на плоскости $(P, T)$ кривую равновесия фаз (рис. 26). Однако для того, чтобы найти уравнение кривой $P = P(T)$, в конкретном случае надо иметь аналитическое выражение для химических потенциалов обеих фаз. Мы можем, однако, и не зная конкретного выражения химических потенциалов $\mu_1(T, P)$, $\mu_2(T, P)$, найти дифференциальное уравнение кривой фазового перехода. Уравнение (23.3) показывает, что при фазовом превращении химический потенциал изменяется непрерывно (без скачка). В общем случае, однако, производные химического потенциала $(\partial\mu/\partial T)_P = -\tilde{S}$

и $(\partial\mu/\partial P)_T = \tilde{V}$ при фазовом превращении меняются скачком, т. е. молярный объем и молярная энтропия первой фазы не равны молярному объему и молярной энтропии второй фазы: $\tilde{V}_1 \neq \tilde{V}_2$, $\tilde{S}_1 \neq \tilde{S}_2$. Такие фазовые переходы называются *фазовыми переходами первого рода*. Так как фазовый переход происходит при неизменной температуре $T$, то из формулы $dS = \delta Q/T$ находим, что скачок энтропии $\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1$ связан с молярной теплотой перехода $\lambda$ формулой

$$\lambda = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1), \tag{23.4}$$

и утверждение о том, что при фазовом переходе первого рода $\tilde{S}_2 \neq \tilde{S}_1$, эквивалентно $\lambda \neq 0$. Таким образом, *фазовые переходы первого рода сопровождаются скачкообразным изменением объема и поглощением или выделением теплоты перехода*. К таким переходам принадлежат все изменения агрегатного состояния (кипение, плавление и т. д.) и многие взаимные превращения кристаллических модификаций одного и того же вещества друг в друга.

Переместимся вдоль кривой фазового перехода первого рода из одной точки в другую, весьма близкую к первой. В силу уравнения (23.3) при этом

$$d\mu_1(T, P) = d\mu_2(T, P),$$

и, воспользовавшись формулой

$$d\mu = -\tilde{S}\,dT + \tilde{V}\,dP,$$

получим дифференциальное уравнение кривой перехода

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1}{\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1}, \tag{23.5}$$

которое может быть с помощью (23.4) записано в виде

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}. \tag{23.6}$$

Это уравнение носит название *уравнения Клапейрона—Клаузиуса*.

Уравнение (23.6) показывает, что при $\lambda > 0$ (переход с поглощением тепла) $dP/dT > 0$ при $\tilde{V}_2 > \tilde{V}_1$, и, наоборот, т. е. при переходе, сопровождающемся увеличением объема, температура перехода возрастает с увеличением давления (например, кипение жидкости), а при переходе, сопровождающемся уменьшением объема, наоборот (например, плавление льда).

Мы рассмотрели кривую фазового перехода первого рода на $(P, T)$-плоскости, на которой интенсивные величины $P$ и $T$ не имеют скачков.

Рассмотрим (качественно) картину фазового перехода *I* рода на плоскости экстенсивных переменных $(S, V)$. Начертим на $(S, V)$-

плоскости изобары и изотермы для *I* фазы (рис. 27). В точках, образующих кривую *I*, происходит фазовый переход. Энтропия и объем меняются скачками (пунктирные линии), и на кривой *II* начинаются изобары и изотермы *II* фазы. Между кривыми *I* и *II* лежит область запрещенных значений $S$ и $V$.

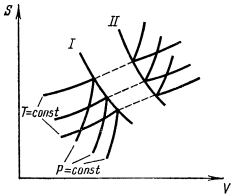


Рис. 27.

Рассмотрим фазовый переход первого рода также на ($P$, $V$)- и ($T$, $S$)-диаграммах на конкретном примере перехода из жидкого состояния в газообразное, воспользовавшись в качестве конкретной модели газом Ван-дер-Ваальса. Как уже упоминалось в § 12, уравнение Ван-дер-Ваальса

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

описывает (весьма приближенно) единым образом жидкое и газообразное состояния вещества. Изотермы этого уравнения имеют вид, изображенный на рис. 28. Часть кривой (между точками *1* и *2*) должна описывать переход из жидкой фазы в газообразную. Однако реальный фазовый переход при обычных условиях не идет по кривой *1rq2*, а соответствует изобаре *1—2* (как и должно быть, поскольку при фазовом переходе давление не испытывает скачка).

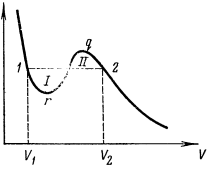


Рис. 28.

Докажем, что уравнение фазового равновесия

$$\mu_1(T, P)=\mu_2(T, P)$$

эквивалентно условию равенства площадей *I* и *II* на рис. 28 (правило Максвелла).

Действительно, как мы видели в § 6, работа при изотермическом процессе равна убыли свободной энергии. Для работы на изотерме *1rq2* имеем

$$A_T=\int\limits_{1rq2} P\,d\tilde{V}=\tilde{F}_1-\tilde{F}_2.$$

С другой стороны, условие равенства химических потенциалов жидкости и газа $\mu_1=\mu_2$ дает

$$\tilde{F}_1+P\tilde{V}_1=\tilde{F}_2+P\tilde{V}_2,$$

откуда находим

$$\int\limits_{1rq2} P\,d\tilde{V}=P(\tilde{V}_2-\tilde{V}_1), \qquad (23.7)$$

т. е. интеграл по кривой Ван-дер-Ваальса равен площади прямоугольника, лежащего под изобарой *1—2*, и, следовательно, площади *I* и *II* равны. На (*P*, *V*)-диаграмме мы имеем, таким образом, скачок объема ($\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1$), величина которого определяется правилом Максвелла.

Рассмотрим переход из жидкого состояния в газообразное также на (*T*, *S*)-плоскости, где отчетливо проявляется скачок энтропии. Изобары на (*T*, *S*)-плоскости для газа Ван-дер-Ваальса изображены на рис. 29 (вид этих кривых может быть найден только качественно, так как выразить в конечном виде энтропию газа Ван-дер-Ваальса как функцию *T* и *P* не удается). Для нахождения температуры фазового перехода и скачка энтропии мы должны провести изотерму *1—2*. Докажем, что положение этой изотермы определяется тем же правилом Максвелла — площади *I* и *II* должны быть равны.

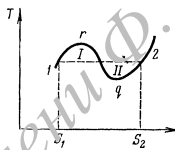


Рис. 29.

Из формулы для дифференциала теплосодержания $dW = T\,dS + V\,dP$ видно, что при изобарическом процессе подведенное тепло равно изменению теплосодержания. Поэтому вдоль изобары *1rq2* для одного моля газа имеем

$$Q = \int\limits_{1rq2} T\,d\tilde{S} = \tilde{W}_2 - \tilde{W}_1.$$

С другой стороны, условие равенства химических потенциалов жидкости и газа $\mu_1 = \mu_2$ дает

$$\tilde{W}_1 - T\tilde{S}_1 = \tilde{W}_2 - T\tilde{S}_2,$$

и, сравнивая эти два равенства, находим

$$\int\limits_{1rq2} T\,d\tilde{S} = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1), \tag{23.8}$$

т. е. площадь, лежащая под изобарой *1rq2*, равна площади, лежащей под изотермой *1—2*.

Рассмотрим качественно характер пересечения кривых $\mu_1(T, P)$ и $\mu_2(T, P)$ при $T = \text{const}$ либо $P = \text{const}$. Так как

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \tilde{V} > 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T < 0,$$

то кривые $\mu_1(P)$ и $\mu_2(P)$ при $T = \text{const}$ имеют вид, изображенный на рис. 30. Абсцисса точки пересечения $P_t$ определяет, очевидно, давление в точке фазового перехода при заданной температуре *T*. Так как равновесное состояние соответствует минимуму термодинамического потенциала, то при $P > P_t$ устойчивой является

вторая фаза (с меньшим молярным объемом) и при $P < P_t$ — первая фаза (с большим молярным объемом). Вертикальные стрелки на рис. 30 указывают направление фазового перехода при $P < P_t$ и $P > P_t$.

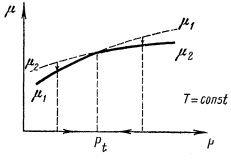


Рис. 30.

Таким образом, на увеличение давления система реагирует превращением фазы с большим молярным объемом в фазу с меньшим молярным объемом, что приводит к уменьшению давления. Это свойство фазового перехода является частным проявлением принципа Ле-Шателье — *внешнее воздействие на систему вызывает в ней такую реакцию, которая уменьшает результат внешнего воздействия.*

Рассмотрим график зависимости $\mu(T)$ при $P = \text{const}$. Имеем

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\tilde{S} < 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{\tilde{C}_P}{T} < 0.$$

(Заметим, что в термодинамике энтропия определена только с точностью до постоянного слагаемого, и говорить о ее знаке бессмысленно. Однако, как мы убедимся в § 53, в статистической физике доказывается, что энтропия достигает значения $S = 0$ при температуре абсолютного нуля, а при всех $T > 0$ °K она положительна.)

В связи с этим график зависимости $\mu_1(T)$ и $\mu_2(T)$ при $P = \text{const}$ имеет вид, изображенный на рис. 31.

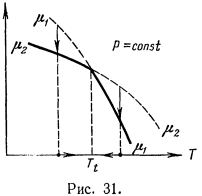


Рис. 31.

На нашем рисунке кривая $\mu_1(T)$ идет круче, чем кривая $\mu_2(T)$, и, следовательно, молярная энтропия первой фазы больше молярной энтропии второй фазы. Абсцисса точки пересечения определяет температуру фазового перехода при данном давлении. Справа от точки перехода устойчива первая фаза, слева — вторая. (Смысл вертикальных стрелок на рис. 31 тот же, что и на рис. 30.) Заметим, что увеличение температуры приводит к превращению второй фазы в первую. При этом скрытая теплота перехода

$$\lambda = T(\tilde{S}_1 - \tilde{S}_2) > 0,$$

т. е. процесс идет с поглощением тепла, что влечет понижение температуры. Это дает еще один пример проявления принципа Ле-Шателье.

Мы можем теперь ответить на вопрос, поставленный в начале этого параграфа, о механизме выравнивания химических потенциалов при переходе частиц из одной фазы в другую. Мы убедились, что при отклонении давления или температуры двухфазной системы от равновесных значений $P_t$ и $T_t$ (в ту или в другую сторону) переход частиц из одной фазы в другую приводит к уменьшению этого отклонения (стрелки на оси абсцисс на рис. 30 и 31). Это значит, что равновесие фаз является устойчивым. Мы видим, что в ходе процесса приближения к равновесному состоянию ($P_t$ или $T_t$) разность химических потенциалов $\mu_1$ и $\mu_2$ уменьшается и в точке равновесия обращается в нуль.

## § 24. Равновесие трех фаз. Явления перегрева и переохлаждения

Кривая равновесия первой и второй фазы на $(P, T)$-плоскости задается уравнением

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T),$$

а кривая равновесия второй и третьей фазы — уравнением

$$\mu_2(P, T) = \mu_3(P, T).$$

Если две эти кривые пересекаются в точке $P_0$, $T_0$, то в этой точке выполняются соотношения

$$\mu_1(P_0, T_0) = \mu_2(P_0, T_0) = \mu_3(P_0, T_0), \qquad (24.1)$$

и, следовательно, в этой точке находятся в равновесии одновременно три фазы вещества. Уравнения (24.1) дают в принципе возможность найти параметры $P_0$, $T_0$ такого состояния. Соответствующая точка на $(P, T)$-диаграмме называется *тройной точкой*. В тройной точке сходятся три кривые, изображающие равновесие первой и второй, второй и третьей, первой и третьей фазы. Так, например, для воды эта диаграмма состояний имеет вид, изображенный на рис. 32. Параметры тройной точки для воды $T_0 = 0{,}0078$ °C, $P_0 = 0{,}006$ *атм*. При таких температуре и давлении жидкая вода, лед и водяной пар находятся в равновесии. Из диаграммы состояния видно, что при давлении, меньшем чем $P_0$, лед при нагревании превращается непосредственно в пар, минуя жидкое состояние — сублимация. При температуре, меньшей $T_0$, лед при увеличении давления тает, а при уменьшении давления сублимирует.

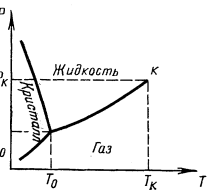


Рис. 32.

Тройная точка не обязательно описывает равновесие твердой, жидкой и газообразной фазы. Большинство тел природы имеет не одну, а несколько кристаллических модификаций. Поэтому область существования твердой фазы фактически разбивается на ряд подобластей. В связи с этим и тройная точка может изображать равновесие двух кристаллических и одной жидкой фазы, или двух кристаллических и газообразной фазы или, наконец, трех кристаллических фаз. Более того, у гелия одновременное равновесие твердой, жидкой и газообразной фазы, вообще, невозможно. Диаграмма состояний гелия изображена на рис. 33. Кривая $AB$, разделяющая области существования жидких модификаций гелия — HeI и HeII, есть линия фазового перехода второго рода (см. § 23).

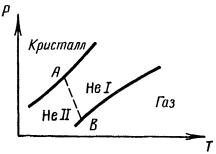


Рис. 33.

Отметим еще некоторые особенности диаграммы состояний. Кривая равновесия жидкой и газообразной фазы оканчивается в критической точке $P_к$, $T_к$, в которой исчезает разница между жидким и газообразным состоянием вещества. Кривая равновесия между твердой и газообразной фазой для всех веществ (кроме гелия) подходит к началу координат. Кривая равновесия между твердой и жидкой фазой, по-видимому, нигде не обрывается, а уходит в бесконечность, так как различие между твердой (симметричной) фазой и жидкой (несимметричной) фазой не может исчезнуть.

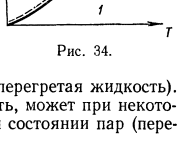


Рис. 34.

К кривым равновесия двух фаз вещества примыкают области существования метастабильных состояний (пунктирные линии на рис. 34). Это значит, например, что в области 1, в которой строго термодинамически устойчивым является газообразное состояние вещества, может при некоторых условиях существовать в полуустойчивом, метастабильном состоянии жидкость (перегретая жидкость). Наоборот, в области 2, где устойчива жидкость, может при некоторых условиях существовать в метастабильном состоянии пар (пересыщенный пар).

В области 3, где устойчивой является кристаллическая фаза, может при некоторых условиях существовать в метастабильном состоянии жидкость (переохлажденная жидкость).

Возможность существования таких метастабильных состояний тесно связана с поведением молекул, находящихся в тонком поверхностном слое (с размерами порядка радиуса молекулярного взаимодействия), разделяющем две фазы.

Детальное изучение поверхностного слоя требовало бы знания сил взаимодействия между молекулами и представляет собой весьма сложную задачу. Мы можем, однако, в рамках термодинамики подойти к проблеме чисто феноменологически, заменив мысленно поверхностный слой бесконечно тонкой граничной поверхностью, разделяющей фазы. Опыт показывает, что поверхность раздела обладает дополнительной свободной энергией; для того чтобы при неизменной температуре увеличить площадь поверхности на $d\sigma$, надо совершить работу $\alpha\, d\sigma$, где величина $\alpha$ не зависит от площади, но зависит только от сорта вещества обеих фаз и от температуры. Величина $\alpha$ имеет размерность энергии, деленной на площадь, и называется *коэффициентом поверхностного натяжения*. Таким образом, при учете граничных эффектов свободная энергия двухфазной системы перестает быть аддитивной и выражается формулой

$$F = N_1\tilde{F}_1 + N_2\tilde{F}_2 + \alpha\sigma, \tag{24.2}$$

где $\tilde{F}_1$ и $\tilde{F}_2$ — молярные свободные энергии каждой фазы, $N_1$ и $N_2$ — числа молей первой и второй фазы, а $\sigma$ — площадь граничной поверхности.

В силу формулы $\Phi = F + PV$ мы можем написать аналогичное выражение и для полного термодинамического потенциала двух фаз

$$\Phi = N_1\mu_1 + N_2\mu_2 + \alpha\sigma. \tag{24.3}$$

Если, однако, количества вещества в обеих соприкасающихся фазах велики, то роль последнего члена в равенствах (24.2) и (24.3) ничтожно мала и им можно пренебречь (что мы и делали в предшествующих рассуждениях), так как число молей вещества, находящегося в поверхностном слое, пропорционально площади поверхности, т. е. квадрату линейных размеров, а число молей вещества, находящегося внутри каждой фазы, пропорционально объему фаз, т. е. кубу линейных размеров. Доля вещества, находящегося в поверхностном слое, обратно пропорциональна линейным размерам и крайне мала при больших размерах фаз.

Однако при фазовом переходе в веществе, хорошо очищенном от всяких посторонних включений (частицы пыли, пузырьки газа в жидкости или капли жидкости в паре и т. д.), новая фаза возникает в мелкодисперсном виде: в форме мелких кристалликов, мелких капель жидкости, пузырьков пара. В таких мелких зародышах новой фазы значительная доля частиц находится в тонком поверхностном слое, и слагаемое $\alpha\sigma$ в (24.3) начинает играть существенную роль. Поэтому рост достаточно мелкого зародыша новой фазы оказывается термодинамически невыгодным, так как уменьшение объемной части термодинамического потенциала вследствие перехода вещества из первой фазы во вторую (мы считаем $\mu_1 > \mu_2$) с избытком компенсировалось бы увеличением поверхностной части

$\alpha\sigma$ и полный термодинамический потенциал возрастал бы при таком переходе. В этом случае первая фаза оказывается в метастабильном состоянии за точкой фазового перехода, так как, несмотря на то, что полный переход всего вещества из первой фазы во вторую привел бы к уменьшению термодинамического потенциала, начальная стадия этого процесса требует его увеличения. Такая ситуация, естественно, не возникает, если в веществе имеются достаточно крупные «центры» возникновения новой фазы (пылинки, пузырьки газа и т. п. вкрапления). В этом случае относительная роль поверхностного члена с самого начала мала и «задержки» фазового перехода не происходит. Заметим, что по этой причине, как правило, не происходит «затяжки» процесса плавления или сублимации твердого тела и не существует области существования «перегретого» кристалла. Это связано с тем, что на поверхности кристалла всегда существуют дефекты кристаллической решетки, играющие роль «центров» плавления или сублимации. По-видимому, однако, метастабильное состояние перегретого кристалла можно осуществить с хорошими монокристаллами, если нагревание ведется изнутри (с помощью, например, высокочастотного поля).

## § 25. Фазовые переходы второго рода

Наряду с рассмотренными выше фазовыми переходами первого рода, при которых в точке перехода химический потенциал изменяется непрерывно $\mu_1 = \mu_2$, а его производные $(\partial\mu/\partial T)_P = -\tilde{S}$ и $(\partial\mu/\partial P)_S = \tilde{V}$ меняются скачком, существуют фазовые переходы второго рода, при которых первые производные химического потенциала не имеют скачков (в точке перехода $\tilde{S}_1 = \tilde{S}_2$, $\tilde{V}_1 = \tilde{V}_2$), но скачком меняются вторые производные:

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{\tilde{C}_P}{T}, \quad \frac{\partial^2\mu}{\partial p\,\partial T} = \left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P. \qquad (25.1)$$

Таким образом, *при фазовых переходах второго рода не происходит скачкообразного изменения объема и поглощения или выделения тепла перехода, но скачком меняются сжимаемость, коэффициент объемного расширения и теплоемкость.*

Фазовые переходы второго рода чаще всего связаны со скачкообразным изменением каких-либо свойств симметрии тела. Например, если в центрированной кубической решетке узлы, находящиеся в центрах ячеек, испытывают даже сколь угодно малое смещение, симметрия решетки скачкообразно изменяется. Другой пример дает нам решетка, в которой атомы определенного сорта могут занимать места двух типов — «свои» (для которых вероятность встретить здесь атом больше 1/2) и «чужие» (для которых вероятность встретить атом меньше 1/2).

С изменением температуры обе вероятности меняются и при некоторой температуре становятся равными. В этот момент постоянная решетки скачкообразно уменьшается и, следовательно, скачком меняется симметрия. При переходе магнетика из ферромагнитного состояния в парамагнитное (см. § 26) скачком изменяется симметрия в расположении элементарных магнитных моментов.

Все эти примеры показывают, *что скачкообразное изменение симметрии в точке фазового перехода второго рода связано с перемещением весьма малого числа атомов или с их перемещением на весьма малые расстояния, и поэтому это перемещение не приводит ни к затрате энергии, ни к скачкообразному изменению объема.*

Нетрудно получить для фазовых переходов второго рода формулы (Эренфест), заменяющие формулу Клапейрона — Клаузиуса $dP/dT = \lambda/T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)$, выведенную в § 23 для фазовых переходов первого рода. Эта формула, очевидно, не имеет смысла для фазовых переходов второго рода, так как ее правая часть представляет собой неопределенность типа 0/0.

Запишем выражение для $[\mu]$ (символом $[A]$ мы обозначили $A_2 - A_1$ — скачок величины $A$ при переходе из первой фазы во вторую) вдоль кривой фазового перехода с точностью до членов второго порядка по $dP$ и $dT$:

$$[\mu] = \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T\right] dP + \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P\right] dT + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T\right](dP)^2 + \left[\frac{\partial^2 \mu}{\partial P\, \partial T}\right] dP\, dT + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P\right] dT^2,$$

или

$$[\mu] = [\tilde{V}]\, dP - [\tilde{S}]\, dT + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right](dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right] dT\, dP - \frac{1}{2}\frac{[C_P]}{T}(dT)^2.$$

Так как при фазовом переходе второго рода $[\tilde{V}] = 0$ и $[\tilde{S}] = 0$, то

$$[\mu] = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right](dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right] dP\, dT - \frac{1}{2}\frac{[C_P]}{T}(dT)^2. \quad (25.2)$$

Вдоль кривой фазового равновесия $[\mu] = 0$, и тогда

$$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right](dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right] dP\, dT - \frac{1}{2}\frac{[C_P]}{T}(dT)^2 = 0. \quad (25.3)$$

Последнее равенство и должно давать дифференциальное уравнение кривой равновесия. Для того чтобы значение $dP/dT$ было единственным, дискриминант квадратного уравнения (25.3) должен равняться нулю:

$$[C_P]\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right] + T\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right]^2 = 0. \quad (25.4)$$

Для производной $dP/dT$ вдоль кривой фазового равновесия из (25.3) получаем два эквивалентных выражения

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right]}{\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right]} = \frac{[C_P]}{T\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right]}. \tag{25.5}$$

Совокупность уравнений (25.4), (25.5) носит название *уравнений Эренфеста*.

Более детальная теория фазовых переходов второго рода была создана Л. Д. Ландау (см. [4]). Мы рассмотрим приложение этой теории к конкретной задаче о переходе магнетика из ферромагнитного в парамагнитное состояние.

## § 26. Ферромагнетизм. Точка Кюри

В § 15, рассматривая термодинамику парамагнетиков, мы сделали предположение о том, что внутренняя энергия магнетика зависит только от температуры и, следовательно, намагничение зависит только от отношения $H/T$. В статистической физике этому соответствует гипотеза о том, что взаимодействие магнитных моментов молекул отсутствует и ориентация магнитных моментов происходит только под действием внешнего поля (см. вывод функции Ланжевена в § 56). Это допущение является несостоятельным для ферромагнитных тел. Опыт показывает, что у ферромагнетиков: 1) существует спонтанное (самопроизвольное) намагничение в отсутствии внешнего поля и 2) уже в относительно слабых полях намагничение достигает насыщения. Эти свойства указывают на то, что в ферромагнетиках *ориентация магнитных моментов вызывается не столько внешним полем, сколько некоторым внутренним ориентирующим полем, как правило, более сильным, чем внешнее поле $H$, и связанным с взаимодействием магнитных моментов атомов.* Такая гипотеза была введена Вейссом, который допустил, что внутреннее поле пропорционально уже имеющемуся намагничению

$$H_{\text{int}} = \gamma M, \tag{26.1}$$

где $\gamma$ — безразмерный коэффициент *(коэффициент Вейсса)*, зависящий от вещества и имеющий очень большие численные значения ($\gamma \sim 10^4$). Это предположение имеет следующее наглядное физическое обоснование: внутреннее (или молекулярное) поле возникает только в ранее намагниченной среде (в которой уже имеется преимущественное направление магнитных моментов частиц). Естественно, в первом приближении считать зависимость $H_{\text{int}}$ от $M$ линейной. Более точное обоснование эта гипотеза получает в квантовомеханической теории ферромагнетизма, в которой внутреннее поле

появляется как результат действия так называемых обменных сил (см., например, [19]).

Принимая гипотезу Вейсса, мы должны заменить в правой части уравнения (15.5) $M = M_0 L\,(M_0 H/RT)$ внешнее поле $H$ эффективным полем $H_{ef}$, равным сумме внешнего поля $H$ и внутреннего поля $H_{int}$:

$$H_{ef} = H + H_{int} = H + \gamma M. \tag{26.2}$$

Тогда получим уравнение

$$M = M_0 L\left(\frac{M_0 (H + \gamma M)}{RT}\right). \tag{26.3}$$

Точное решение этого уравнения, естественно, невозможно, и мы обратимся к его графическому исследованию, записав его предварительно в параметрическом виде. Обозначим аргумент функции Ланжевена через

$$\frac{M_0 (H + \gamma M)}{RT} = x. \tag{26.4}$$

Тогда уравнение (26.3) может быть записано в виде системы двух уравнений, содержащих параметр $x$:

$$\frac{M}{M_0} = L(x), \tag{26.5}$$

$$\frac{M}{M_0} = \frac{RT}{\gamma M_0^2} x - \frac{H}{\gamma M_0}. \tag{26.6}$$

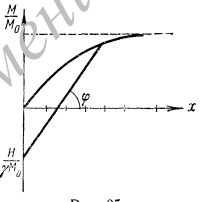


Рис. 35.

На плоскости $(M/M_0, x)$ (рис. 35) первое из этих равенств изображается кривой Ланжевена, а второе — прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок $-H/\gamma M_0$, наклон которой к оси абсцисс определяется формулой

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{RT}{\gamma M_0^2}. \tag{26.7}$$

Из рис. 35 видно, что при наличии внешнего поля, т. е. при $H \neq 0$, кривая Ланжевена (26.5) и прямая (26.6) всегда пересекаются не в начале координат, и, следовательно, существует отличное от нуля намагничение $M$. Поведение точки пересечения при $H \to 0$ (исключение внешнего поля) существенно зависит от угла наклона $\varphi$ прямой (26.6) и, следовательно, от температуры.

Следует раздельно рассмотреть случаи, когда $\varphi$ больше и меньше угла, между касательной к кривой Ланжевена в начале координат и осью абсцисс. Эти два случая характеризуются неравенствами

$$\frac{RT}{\gamma M_0^2} > L'(0) \quad \text{и} \quad \frac{RT}{\gamma M_0^2} < L'(0)$$

соответственно.

Введем величину $T_C$, имеющую размерность температуры (*температура Кюри*), определенную формулой

$$T_C = \frac{\gamma M_0^2 L'(0)}{R}. \tag{26.8}$$

В случае $T < T_C$ прямая (26.6) в пределе $H \to 0$ пересекается с кривой Ланжевена в точке с ординатой $M/M_0 \neq 0$ (рис. 36), и, следовательно, образец имеет спонтанное намагничение, тем более близкое к насыщению $M_0$, чем ниже температура.

Так как спонтанным намагничением обладают только ферромагнетики, то это значит, что при $T < T_C$ вещество находится в ферромагнитном состоянии.

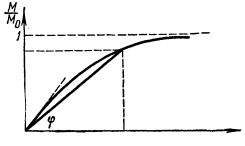



Рис. 36.

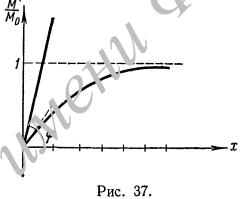



Рис. 37.

При $T > T_C$ прямая (26.6) при $H \to 0$ пересекается с кривой Ланжевена только в начале координат (рис. 37), и, следовательно, спонтанное намагничение отсутствует, $M = 0$. Так как это свойство характерно для парамагнитных тел, то при $T > T_C$ вещество находится в парамагнитном состоянии.

Таким образом, температура Кюри представляет собой температуру перехода из ферромагнитного состояния в парамагнитное или наоборот. Физически это следует трактовать следующим образом: *при температуре Кюри тепловое движение атомов становится настолько интенсивным, что компенсирует ориентирующее действие внутреннего поля Вейсса. При более высоких температурах нескомпенсированным ориентирующим фактором становится только внешнее поле, что является характерным свойством парамагнетика.*

Таким образом, при понижении температуры в точке Кюри (при $H = 0$) возникает скачком новый элемент симметрии — преимущественное направление магнитных моментов (спонтанное намагничение). Следует поэтому ожидать, что точка Кюри является точкой фазового перехода второго рода.

Изучим термодинамические свойства вещества в окрестности точки Кюри, используя идеи, развитые Л. Д. Ландау, в общей теории фазовых переходов второго рода [5].

ОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скор

Рассматривая ферромагнетик как систему с двумя «механическими» степенями свободы («координаты» — молярный объем $\tilde{V}$ и молярное намагничение $M$ и «силы» — давление $P$ и взятая с обратным знаком напряженность магнитного поля $-H$), запишем выражение для химического потенциала $\mu$ и его дифференциала

$$\begin{aligned} \mu &= \tilde{U} - T\tilde{S} + P\tilde{V} - HM, \\ d\mu &= -\tilde{S}\,dT + \tilde{V}\,dP - M\,dH, \end{aligned} \tag{26.9}$$

где $\mu$, $\tilde{S}$, $\tilde{V}$, $M$ должны рассматриваться как функции переменных $T$, $P$ и $H$.

Перейдем с помощью преобразования Лежандра по переменным $M$ и $H$ к функции от переменных $T$, $P$, $M$, введя потенциал $\tilde{\tilde{\mu}} = \mu + MH$:

$$\begin{aligned} \mu &= \tilde{\tilde{\mu}} - MH, \\ d\tilde{\tilde{\mu}}\,(T,\ P,\ M) &= -\tilde{S}\,dT + \tilde{V}\,dP + H\,dM. \end{aligned} \tag{26.10}$$

Введем теперь основное допущение теории Ландау, заключающееся в том, что вблизи точек фазового перехода потенциал $\tilde{\tilde{\mu}}\,(T,\ P,\ M)$ может быть разложен в ряд по степеням $M$. Мы будем рассматривать изотропную модель магнетика, так что противоположные направления намагничения $-M$ и $M$ физически эквивалентны, и разложение ведется по четным степеням $M$. Ограничиваясь тремя членами, имеем

$$\mu = \tilde{\tilde{\mu}}\,(T,\ P,\ 0) + \frac{\alpha\,(T,\ P)}{2} M^2 + \frac{\beta\,(T,\ P)}{4} M^4 - MH. \tag{26.11}$$

В состоянии термодинамического равновесия химический потенциал должен иметь минимальное значение и, следовательно, при фиксированных $T$ и $P$

$$\frac{\partial \mu}{\partial M} = 0, \qquad \frac{\partial^2 \mu}{\partial M^2} > 0.$$

Отсюда получим

$$M\,[\alpha\,(T,\ P) + \beta\,(T,\ P)\,M^2] - H = 0, \tag{26.12}$$

$$\alpha\,(T,\ P) + 3\beta\,(T,\ P)\,M^2 > 0. \tag{26.13}$$

Отметим, что соотношения (26.12), (26.13) определяют намагничение $M$ как функцию $T$, $P$ и $H$, т. е. $M = M\,(T,\ P,\ H)$, а подставляя эту функцию в разложение (26.11), мы найдем химический потенциал как функцию тех же переменных.

Рассмотрим теперь магнетик при выключенном внешнем поле, $H = 0$. Соотношения (26.12) и (26.13) принимают вид

$$M\,[\alpha\,(T,\ P) + \beta\,(T,\ P)\,M^2] = 0, \tag{26.14}$$

$$\alpha\,(T,\ P) + 3\beta\,(T,\ P)\,M^2 > 0. \tag{26.15}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Уравнение (26.14) имеет два корня

$$M=0 \quad \text{и} \quad M=\sqrt{-\frac{\alpha(T,\ P)}{\beta(T,\ P)}}.$$

При этом неравенство (26.15) дает $\alpha\ (T,\ P)>0$ для первого корня и $\alpha\ (T,\ P)<0$, $\beta\ (T,\ P)>0$ для второго корня.

Корень $M=0$ соответствует парамагнитному состоянию магнетика (в отсутствие внешнего поля намагничение равно нулю), которое, как показывает опыт, существует при температурах более высоких, чем температура перехода $T_C$ (температура Кюри). Корень $M_S=\sqrt{-\alpha(T,\ P)/\beta(T,\ P)}$ соответствует ферромагнитному состоянию ($M_S$ — спонтанное намагничение в отсутствие внешнего поля), которое существует при $T<T_C$. Полученные результаты удобно записать в виде таблицы:

| $T<T_C$ — ферромагнитное состояние | $T>T_C$ — парамагнитное состояние |
|---|---|
| $M=M_s=\sqrt{-\frac{\alpha(T,\ P)}{\beta(T,\ P)}}$ | $M=0$ |
| $\alpha(T,\ P)<0$<br>$\beta(T,\ P)>0$ | $\alpha(T,\ P)>0$ |

(26.16)

В точках Кюри коэффициент $\alpha\ (T,\ P)$ меняет знак, и поэтому

$$\alpha(T_C,\ P_C)=0. \tag{26.17}$$

Мы получили уравнение, которое определяет кривую фазового перехода на $(P,\ T)$-плоскости. Заметим, что парамагнитное состояние неустойчиво при $\alpha\ (T,\ P)<0$, $T<T_C$, а ферромагнитное состояние неустойчиво при $\alpha\ (T,\ P)>0$, $T>T_C$, так как этим значениям $\alpha$ соответствуют не минимальные, а максимальные значения химического потенциала ($\partial^2\mu/\partial M^2<0$).

Вблизи от точек фазового перехода ($\alpha\ (T_C,\ P_C)=0$) функцию $\alpha\ (T,\ P)$ может быть разложена в ряд по степеням $(T-T_C)$ с сохранением одного лишь первого (линейного) члена

$$\alpha(T,\ P)=\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_C(T-T_C), \tag{26.18}$$

где

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_C=\left.\frac{\partial\alpha(T,\ P_C)}{\partial T}\right|_{T=T_C}.$$

Библиотека ГГТУ им. П.О. Сухого

Подставляя это выражение в формулу для $M_S$ (26.16), находим

$$M_S = \sqrt{\frac{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_C}{\beta_C}} \sqrt{T_C - T}, \tag{26.19}$$

откуда видно, что по мере приближения к точке Кюри спонтанное намагничение убывает пропорционально $\sqrt{T_C - T}$.

Вычислим, пользуясь разложением (26.11), химический потенциал, энтропию и объем магнетика. Подставляя в (26.11) значения намагничения (26.16) и полагая $H = 0$, получим:

в парамагнитной области ($\alpha\ (T,\ P) > 0$)

$$\mu_п = \tilde{\mu}\ (T,\ P,\ 0), \tag{26.20}$$

в ферромагнитной области ($\alpha(T,\ P) < 0$)

$$\mu_ф = \tilde{\mu}\ (T,\ P,\ 0) - \frac{\alpha^2\ (T,\ P)}{4\beta\ (T,\ P)}. \tag{26.21}$$

Дифференцируя (26.20) и (26.21) по температуре, получим выражения для энтропии:

в парамагнитной области

$$\tilde{S}_п = -\frac{\partial \tilde{\mu}\ (T,\ P,\ 0)}{\partial T} = \tilde{S}_0, \tag{26.22}$$

в ферромагнитной области

$$\tilde{S}_ф = \tilde{S}_0 + \frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\alpha^2\ (T,\ P)}{\beta\ (T,\ P)}\right) = \tilde{S}_0 + \frac{\alpha\ (2\alpha'_T\beta - \alpha\beta'_T)}{4\beta^2}. \tag{26.23}$$

Дифференцируя (26.20) и (26.21) по давлению, найдем выражения для объема:

в парамагнитной области

$$\tilde{V}_п = \frac{\partial \tilde{\mu}\ (T,\ P,\ 0)}{\partial P} = \tilde{V}_0, \tag{26.24}$$

в ферромагнитной области

$$\tilde{V}_ф = \tilde{V}_0 - \frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\alpha^2\ (T,\ P)}{\beta\ (T,\ P)}\right) = \tilde{V}_0 - \frac{\alpha\ (2\alpha'_P\beta - \alpha\beta'_P)}{4\beta^2}. \tag{26.25}$$

Так как в точке Кюри $\alpha\ (T,\ P)$ обращается в нуль, то из формул (26.22) — (26.25) видно, что скачки энтропии и объема в точке Кюри равны нулю.

Вычислим скачки теплоемкости и сжимаемости в точке Кюри и покажем, что они отличны от нуля, и, следовательно, переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное при $H = 0$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

представляет собой фазовый переход второго рода. Получаем

$$[C_P] = T_C \frac{\partial}{\partial T} (\tilde{S}_\Phi - \tilde{S}_\Pi)_{T_C} = \frac{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_C^2 T_C}{2\beta_C}, \tag{26.26}$$

и, так как $\beta_C > 0$, теплоемкость в ферромагнитном состоянии больше, чем в парамагнитном. Далее, находим

$$\left[-\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right] = \frac{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_C^2}{2\beta_C}, \tag{26.27}$$

и, следовательно, сжимаемость в ферромагнитном состоянии больше, чем в парамагнитном.

Наконец, пользуясь формулой Эренфеста (25.5), получаем для скачка объемного расширения $(\partial \tilde{V}/\partial T)_P$ при $H = 0$

$$\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right]^2 = \frac{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_C^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_C^2}{4\beta_C^2}. \tag{26.28}$$

Что касается знака скачка $(\partial \tilde{V}/\partial T)_P$, то уравнением (26.28) он не определяется. Из уравнений Эренфеста (25.4) — (25.5) видно, что знак $(\partial \tilde{V}/\partial T)_P$ совпадает со знаком производной $dP/dT$ вдоль кривой равновесия фаз. Опыт показывает, что существуют магнетики с обоими знаками $dP/dT$ и, следовательно, с обоими знаками $[(\partial \tilde{V}/\partial T)_P]$.

Перейдем к рассмотрению процессов в магнетике при $H \neq 0$. Мы должны исследовать систему, состоящую из кубического уравнения

$$M^3 + \frac{\alpha(T, P)}{\beta(T, P)} M - \frac{H}{\beta(T, P)} = 0 \tag{26.29}$$

и неравенства

$$\alpha(T, P) + 3\beta(T, P) M^2 > 0. \tag{26.30}$$

Как известно (см., например, [22а]), уравнение (26.29) имеет один вещественный корень при условии

$$\frac{27}{4} H^2 > -\frac{\alpha^3}{\beta} \tag{26.31}$$

и три вещественных корня в случае выполнения противоположного неравенства

$$\frac{27}{4} H^2 \leqslant -\frac{\alpha^3}{\beta}. \tag{26.32}$$

В первом случае, очевидно, возможно существование лишь одной фазы вещества, причем из уравнения (26.29) видно, что намагничение в области слабых полей (совместимых, однако, с (26.31)) про-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скор

порционально $H$ («параподобный корень»). Действительно, при слабых полях в (26.29) можно пренебречь слагаемым $M^3$, откуда $M \approx H/\alpha$. При более сильных полях намагничение пропорционально $H^{1/3}$ (в (26.29) можно отбросить слагаемое $(\alpha/\beta)\,M$ и $M \approx (H/\beta)^{1/3}$).

В случае выполнения неравенства (26.32) $\alpha$ заведомо отрицательно ($\beta\,(T,\ P) > 0$), и удобно ввести величину

$$\gamma\,(T,\ P) = -\,\alpha\,(T,\ P).$$

Перепишем в новых обозначениях разложение (26.11) и соотношения (26.29), (26.30)

$$\mu = \tilde{\mu}\,(T,\ P,\ 0) - \frac{\gamma\,(T,\ P)}{2}\,M^2 + \frac{\beta\,(T,\ P)}{4}\,M^4 - MH, \qquad (26.33)$$

$$M^3 - \frac{\gamma\,(T,\ P)}{\beta\,(T,\ P)}\,M - \frac{H}{\beta} = 0, \qquad (26.34)$$

$$3M^2 - \frac{\gamma\,(T,\ P)}{\beta\,(T,\ P)} > 0. \qquad (26.35)$$

Уравнение (26.34) имеет в этом случае три вещественных корня, которые даются формулами (см. [22a])

$$M = 2\left(\frac{\gamma}{3\beta}\right)^{1/2}\cos\left(\varphi + \frac{2k\pi}{3}\right), \qquad k = 0,\ 1,\ 2, \qquad (26.36)$$

где

$$\cos 3\varphi = \frac{3\sqrt{3}}{2}\,\frac{H\beta^{1/2}}{\gamma^{3/2}}, \quad 0 \leqslant \varphi \leqslant \frac{\pi}{6}. \qquad (26.37)$$

Подставляя (26.36) в достаточное условие минимальности $\mu$ (26.35), получаем неравенство

$$\left|\cos\left(\varphi + \frac{2k\pi}{3}\right)\right| > \frac{1}{2}, \qquad (26.38)$$

которое выполняется при $k = 0$, 1, но не выполняется при $k = 2$. Таким образом, решения с $k = 0$ и $k = 1$ соответствуют минимумам $\mu$, а решение с $k = 2$ соответствует максимуму $\mu$ и должно быть отброшено.

Нам остается исследовать, какое из двух решений ($k = 0$, $k = 1$) соответствует абсолютному минимуму, и выяснить, возможны ли переходы между фазами, соответствующими этим двум решениям. Подставляя выражение (26.36) с $k = 0$ и $k = 1$ в (26.33) и учитывая (26.37), получим после некоторых преобразований

$$\mu_{k=0} = \tilde{\mu}\,(T,\ P,\ 0) + \frac{\gamma^2}{6\beta}\,(1 + \cos 2\varphi)\,(1 - 3\cos 2\varphi), \qquad (26.39)$$

$$\mu_{k=1} = \tilde{\mu}\,(T,\ P,\ 0) + \frac{\gamma^2}{6\beta}\left[1 + \cos 2\left(\varphi + \frac{2\pi}{3}\right)\right]\left[1 - 3\cos 2\left(\varphi + \frac{2\pi}{3}\right)\right]. \qquad (26.40)$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Читатель легко убедится в том, что уравнение $\mu_{k=0} = \mu_{k=1}$ не имеет корней, удовлетворяющих условию $0 \leqslant \varphi < \pi/6$, и что имеет место неравенство $\mu_{k=0} \leqslant \mu_{k=1}$ (знак равенства наступает при $\varphi = \pi/6$ или $(27/4)\, H^2 = \gamma^3/\beta$).

Таким образом, и при выполнении неравенства (26.32) возможно устойчивое состояние лишь одной фазы ($k = 0$), состояния же с $k = 1$ возможны лишь как метастабильные (отметим, что при $k = 1$ намагничение противоположно по направлению внешнему полю, $M < 0$).

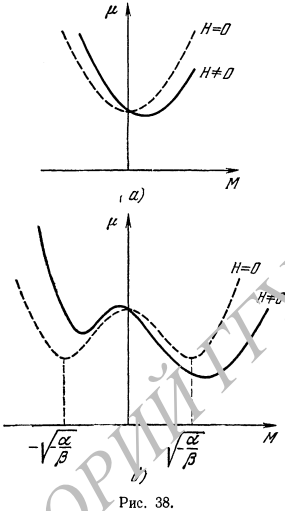



Рис. 38.

Результаты изложенного выше исследования состояний магнетика при $H \neq 0$ можно понять из следующих качественных соображений. Зависимость химического потенциала от намагничения при $H = 0$ изображается в случае парамагнитного состояния кривой с одним минимумом при $M = 0$ (пунктирная кривая на рис. 38), а в случае ферромагнитного состояния кривой с двумя минимумами при $M = \pm\sqrt{-\alpha/\beta}$. При включении магнитного поля к химическому потенциалу добавляется слагаемое $-MH$, в результате чего зависимость химического потенциала от намагничения изменяется (см. сплошные кривые на рис. 38, *а*, *б*). Из рис. 38, *б* видно, что правый минимум всегда глубже, чем левый. Заметим, что решение с $k = 0$, $M = 2\,(\gamma/3\beta)^{1/2} \cos\varphi$ имеет «ферроподобный» характер (слабая зависимость намагничения от $H$): при изменении $\varphi$ от 0 до $\pi/6$ (этому соответствует, как следует из (26.37), уменьшение напряженности от значения $2\gamma^{3/2}/3/\sqrt{3}\,\beta^{1/2}$ до нуля) намагничение уменьшается всего в $2/\sqrt{3}$ раз.

Таким образом, при $H \neq 0$ фазовый переход исчезает и заменяется непрерывным переходом от «ферроподобного» поведения магнетика к «параподобному» (при увеличении параметра $H^2\beta/\gamma^3$ от значений, меньших 4/27, до значений, больших 4/27). Следовательно,

в плоскости $H$, $T$ ($P = \text{const}$) имеется изолированная точка фазового перехода второго рода, лежащая на оси абсцисс. (В плоскости переменных $P$, $T$ ($H = 0$) мы имеем, конечно, кривую фазового перехода второго рода.)

Найдем, далее, магнитную восприимчивость магнетика $\varkappa = (\partial M/\partial H)_{T,P}$. Дифференцируя (26.12) по $H$, получим

$$\varkappa = \frac{1}{\alpha(T, P) + 3\beta(T, P) M^2}. \tag{26.41}$$

Отсюда для «начальной» восприимчивости $\varkappa_0 = \varkappa_{H=0}$ находим:

в случае парамагнитного состояния ($M = 0$, $\alpha(T, P) > 0$)

$$\varkappa_0 = \frac{1}{\alpha(T, P)}, \tag{26.42}$$

в случае ферромагнитного состояния ($M = \sqrt{-\alpha/\beta}$, $\alpha(T, P) < 0$)

$$\varkappa_0 = -\frac{1}{2\alpha(T, P)}. \tag{26.43}$$

Вблизи от точки Кюри, где справедливо разложение (26.18), эти формулы принимают вид

$$\varkappa_0 = \frac{1}{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_C (T - T_C)} \quad \text{при } T > T_C, \tag{26.44}$$

$$\varkappa_0 = \frac{1}{2\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_C (T_C - T)} \quad \text{при } T < T_C. \tag{26.45}$$

При слабых магнитных полях $H \ll M_S/\varkappa_0 \sim |\alpha|^{3/2}/\beta^{1/2}$ последние уравнения могут быть проинтегрированы по $H$, что дает:

в парамагнитной области ($T < T_C$)

$$M = \varkappa_0 H = \frac{H}{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_C (T - T_C)}, \tag{26.46}$$

в ферромагнитной области ($T > T_C$)

$$M = M_S + \varkappa H = \sqrt{-\frac{\alpha(T, P)}{\beta(T, P)}} + \frac{H}{2\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_C (T_C - T)}. \tag{26.47}$$

Заметим, что область применимости последних двух формул ограничена с двух сторон: возможность использовать разложение (26.18) требует, чтобы температура была достаточно близкой к температуре Кюри, но, с другой стороны, при любом фиксированном $H$ неравенство

$$H \ll \frac{|\alpha|^{3/2}}{\beta^{1/2}} \sim \frac{(\partial\alpha/\partial T)_C^{3/2} (T - T_C)^{3/2}}{\beta_C^{1/2}}$$

нарушается при $|T - T_C| \to 0$. Следовательно, мы получим в качестве условия применимости формул (26.46) и (26.47)

$$\frac{H^{2/3}\beta_C^{1/3}}{\left|\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_C\right|} \ll \left|\frac{T-T_C}{T_C}\right| \ll \left|\frac{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_C}{\left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial T^2}\right)_C T_C}\right|.$$

Соотношения (26.44) — (26.47) дают формулировку закона Кюри — Вейсса, согласно которому начальная восприимчивость и индуцированное намагничение обратно пропорциональны величине $|T - T_C|$. При этом восприимчивость и индуцированное намагничение в ферромагнитной области вдвое меньше, чем в парамагнитной (при одинаковых значениях $|T - T_C|$).

Отметим теперь глубокое отличие фазовых переходов второго рода от фазовых переходов первого рода.

При фазовых переходах первого рода каждая фаза сама по себе устойчива по обе стороны от точки перехода. Это следует из того, что как химический потенциал первой фазы $\mu_1(T, P)$, так и химический потенциал второй фазы $\mu_2(T, P)$ определены по обе стороны от точки перехода, и при фиксированной температуре мы можем найти давление, соответствующее наименьшему значению $\mu_i$, и, наоборот, при фиксированном давлении найти температуру, соответствующую минимуму $\mu_i$ для каждой фазы. Такие давления и температуры соответствуют равновесному состоянию каждой фазы по обе стороны от точки перехода. На диаграммах ($\mu$, $P$) и ($\mu$, $T$) (рис. 30, 31) это следует из того факта, что кривые $\mu_1$ и $\mu_2$ существуют по обе стороны от точки пересечения, но одна из них соответствует абсолютному минимуму $\mu$, т. е. абсолютно равновесному состоянию (кривая с меньшим значением $\mu$), а другая (кривая с большим значением $\mu$) соответствует минимуму для данной фазы, т. е. метастабильному состоянию вещества. В связи с этим при фазовых переходах первого рода возможны явления перегрева и переохлаждения.

При переходе между парамагнитным и ферромагнитным состояниями при $H = 0$, т. е. при фазовом переходе второго рода, как следует из формул (26.14), (26.15), парамагнитное состояние ($M = 0$) абсолютно неустойчиво при $\alpha < 0$, $T < T_C$, а ферромагнитное состояние ($M = M_S = (-\alpha/\beta)^{1/2}$) абсолютно неустойчиво при $\alpha > 0$, $T > T_C$ (термодинамический потенциал имеет в этих случаях максимум $\partial^2\mu/\partial M^2 < 0$). Это значит, что химический потенциал парамагнитной фазы вообще не определен при $T < T_C$ так же, как химический потенциал ферромагнитной фазы при $T > T_C$. Поэтому *при фазовых переходах второго рода невозможно метастабильное состояние перегретой или переохлажденной фазы.*

Эту особенность фазовых переходов второго рода можно понять, исходя и из других более наглядных физических соображений. Так как в точке фазового перехода химический потенциал меняется непрерывно, то возможно либо возникновение весьма малого количества новой фазы, свойства которой сильно отличаются от свойств старой фазы, либо возникновение новой фазы во всем объеме вещества, но со свойствами, крайне мало отличающимися от свойств старой фазы. Первый случай имеет место при фазовых переходах первого рода, когда новая фаза возникает в малых «зародышах», но имеет молярный объем и молярную энтропию, отличные от соответствующих величин для старой фазы. В этом случае, как мы видели в § 24, благодаря существованию поверхностной энергии может происходить «затяжка» фазового перехода и возникают метастабильные состояния.

Второй случай имеет место при фазовых переходах второго рода, когда новая фаза (в большинстве случаев фаза с симметрией, отличной от симметрии исходной фазы) возникает сразу во всем объеме, а не в малых «зародышах». Поэтому границ раздела между фазами в этом случае не возникает и «затяжка» фазового перехода невозможна.

Зависимость химического потенциала от температуры и давления при фазовом переходе второго рода изображается одной плавной кривой, а не пересечением двух кривых, как при фазовых переходах первого рода. Ясно, однако, что линия перехода $\alpha$ ($T_C$, $P_C$) = 0 является линией, на которой термодинамические функции имеют какую-то особенность; это ясно уже из того, что вторые производные химического потенциала меняются на этой линии скачком. Характер особенности химического потенциала на линии фазовых переходов второго рода до сих пор неизвестен. В связи с этим возможность разложения химического потенциала в ряд по степеням $M^2$ (формула (26.11)) является, собственно говоря, проблематичной. Поэтому все рассуждения этого параграфа основаны на непроверенной до сих пор гипотезе о том, что особенности термодинамического потенциала в точках фазового перехода не сказываются на тех членах разложения (26.11), которые используются в наших выкладках. Это обстоятельство настоятельно подчеркивалось и самим автором общей теории фазовых переходов второго рода Л. Д. Ландау.

В последние годы фазовые переходы второго рода, в частности, переход между парамагнитным и ферромагнитным состояниями, изучаются весьма интенсивно как теоретически, так и экспериментально. В результате этих исследований (хотя они не привели до сих пор к созданию последовательной микроскопической теории фазовых переходов второго рода) можно считать установленным, что теория Ландау перестает быть справедливой в непосредственной близости точки Кюри. В частности, теплоемкость в точке Кюри

имеет, по-видимому, не конечный скачок, а обращается в бесконечность по логарифмическому закону

$$C_P \sim \ln \frac{|T - T_C|}{T_C}.$$

Конечный скачок $[C_P]$ обнаруживается только в том случае, если измерение теплоемкости каждой фазы проводится на некотором конечном, хотя и малом расстоянии от точки Кюри (на шкале температур). Далее в непосредственной близости от точки Кюри спонтанное намагничение $M_S$ изменяется как $(T_C - T)^\beta$, где $\beta \approx 0{,}33$, а не 0,5, как в теории Ландау, а магнитная восприимчивость при $T > T_C$ пропорциональна $(T - T_C)^{-\gamma}$, где $\gamma \approx 1{,}33$, а не 1, как в теории Ландау, и т. д.

В связи с этим следует настоятельно подчеркнуть, что все результаты, полученные в этом параграфе, справедливы лишь в некоторой области вблизи кривой фазового перехода. Эта область, с одной стороны, не уходит чересчур далеко от точек Кюри (так, чтобы можно было пользоваться разложением $\alpha = (\partial\alpha/\partial T)_C (T - T_C)$), но, с другой стороны, не подходит чересчур близко к точкам Кюри, так как там, по-видимому, становится непригодным разложение химического потенциала по степеням $M^2$.

Заметим в заключение этого параграфа, что спонтанное намагничение ферромагнетика при $T < T_C$ в макроскопических образцах обнаруживается далеко не всегда (только в специально намагниченных образцах). Это объясняется тем, что ферромагнетик состоит из ряда микроскопических областей (доменов), в каждом из которых спонтанное намагничение существует. В соседних доменах в отсутствие поля, как правило, направления вектора намагничения противоположны и среднее (макроскопическое) намагничение всего образца равно нулю. При включении внешнего поля направления намагничения в доменах поворачиваются и границы между доменами смещаются, так что суммарное намагничение становится направленным по полю. При уменьшении внешнего поля картина становится необратимой — кривая размагничивания отстает от кривой намагничивания и при $H = 0$ образец остается намагниченным (остаточный магнетизм).

## § 27. Термодинамика сверхпроводников

Многие металлы и сплавы при низких температурах, близких к 0 °K, испытывают фазовое превращение, переходя в так называемое *сверхпроводящее состояние*. Наиболее бросающимся в глаза свойством вещества в этом состоянии является полное отсутствие сопротивления прохождению электрического тока, что и было обнаружено уже в первых экспериментах (1911 г., Камерлинг-Оннес). Следует отдавать себе отчет в том, что ток, протекающий по

проводнику, представляет собой неравновесный процесс, связанный с существованием потока заряженных частиц, и поэтому эффект исчезновения сопротивления не есть предмет термодинамики равновесных процессов и должен изучаться кинетикой. Оказывается, однако, что сверхпроводящее и нормальное состояния металла отличаются друг от друга не только проводимостями, но имеют также различные значения ряда чисто термодинамических величин. Это значит, что эти состояния представляют собой разные термодинамические фазы вещества, а переход из одного состояния в другое представляет собой фазовый переход (первого рода, если он происходит при наличии магнитного поля, и второго рода при выключенном магнитном поле). Отметим, что с аналогичной ситуацией мы сталкиваемся при изучении жидкого гелия. Вязкость как неравновесный процесс выравнивания скорости направленного движения не входит в компетенцию термодинамики. Однако сверхтекучая и нормальная модификации гелия (HeI и HeII) представляют собой две термодинамические фазы, а превращение одной в другую — фазовый переход второго рода. Поэтому переход металла из нормального состояния в сверхпроводящее (в отсутствие тока) и превращение HeI в HeII (при отсутствии потока жидкости) могут изучаться термодинамическими методами. Переход металла из нормального в сверхпроводящее состояние сопровождается изменением его магнитных свойств. Это изменение заключается в том, что магнитное поле не проникает внутрь массивного сверхпроводника (точнее говоря, магнитное поле существует только в тонком поверхностном слое толщиной $\sim 10^{-5}$ *см*). Следовательно, в толще массивного сверхпроводника

$$\boldsymbol{B}=0. \tag{27.1}$$

Так как нормальная проекция индукции $B_n$ непрерывна на границе, то линии внешнего магнитного поля касательны к его поверхности.

Переход из нормального в сверхпроводящее состояние происходит (в отсутствие внешнего поля) при определенной характерной для данного сверхпроводника температуре, называемой критической температурой $T_к$. При наличии внешнего поля переход из нормального в сверхпроводящее состояние (или обратный переход) существенно зависит от формы сверхпроводника и может происходить неодновременно в разных точках сверхпроводника (если поле неоднородно вдоль поверхности образца). Ограничимся поэтому рассмотрением цилиндрического сверхпроводника, ось которого параллельна направлению внешнего магнитного поля $\boldsymbol{H}$, так что поле на боковой поверхности этого цилиндра (не обязательно кругового) одинаково во всех его точках. В таком цилиндрическом образце сверхпроводимость исчезает, если напряженность внешнего поля достигает некоторого значения $H_к$ (критическое поле).

Величина критического поля зависит от температуры $H_к = H_к(T)$ и обращается в нуль при $T = T_к$:

$$H_к(T_к) = 0. \tag{27.2}$$

На плоскости ($H$, $T$) зависимость $H_к$ от $T$ изображается кривой (рис. 39), разделяющей области нормального $n$- и сверхпроводящего $s$-состояний. Если образец находится в поле с напряженностью $H < H_к(0)$, то сверхпроводимость исчезает (наступает) при температуре $T_к(H) < T_к(0)$. Введенная выше критическая температура исчезновения сверхпроводимости в отсутствие поля есть $T_к(0)$. Кривая на рис. 39 есть кривая точек фазового перехода из $n$-состояния в $s$-состояние и обратно.

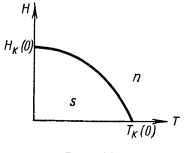


Рис. 39.

Если образец находится в поле с напряженностью $\boldsymbol{H}$, параллельном оси цилиндра, то из-за непрерывности тангенциальной составляющей напряженности поля напряженность поля внутри цилиндра также равна $\boldsymbol{H}$.

В силу формулы (27.1) (напоминаем, что истинной усредненной напряженностью поля внутри магнетика является индукция $\boldsymbol{B}$, а не напряженность $\boldsymbol{H}$) имеем

$$B = H + 4\pi M = 0, \qquad M = -\frac{H}{4\pi}. \tag{27.3}$$

(В этом параграфе мы обозначаем через $M$ удельное намагничение — магнитный момент единицы объема.)

Отсюда для сверхпроводника восприимчивость $\varkappa = \partial M/\partial H$ равна

$$\varkappa = -\frac{1}{4\pi}. \tag{27.4}$$

Таким образом, формально мы можем описывать сверхпроводник как «абсолютный» диамагнетик с магнитной восприимчивостью $\varkappa = -1/4\pi$.

Будем рассматривать сверхпроводник как систему с двумя степенями свободы (обобщенные координаты: объем $V$ и полное намагничение $VM$, обобщенные силы: давление $P$ и магнитное поле $-H$). Тогда термодинамический потенциал $\Phi$ и его дифференциал запишутся в виде

$$\Phi = U - TS + PV - HVM, \qquad d\Phi = -S\,dT + V\,dP - VM\,dH,$$

а дифференциал химического потенциала сверхпроводника в поле определяется формулой

$$d\mu_s = -\tilde{S}\,dT + \tilde{V}_s\,dP - \tilde{V}_s M\,dH,$$

где $\tilde{V}_s$ — молярный объем сверхпроводника, $\tilde{S}$ — молярная энтропия.

Подставим значение намагничения $M$ из формулы (27.3) и пренебрежем слабыми эффектами магнитострикции (зависимость $\tilde{V}_s$ от $H$) и зависимостью объема сверхпроводника от внешнего давления. Тогда $\tilde{V}_s = \text{const}$, и мы получим

$$d\mu_s = -\tilde{S}\,dT + \tilde{V}_s\,dP + d\left(\frac{\tilde{V}_s H^2}{8\pi}\right). \qquad (27.5)$$

Интегрируя это выражение, находим для сверхпроводящего состояния

$$\mu_s(T,\ P,\ H) = \mu_s(T,\ P,\ 0) + \frac{\tilde{V}_s H^2}{8\pi}. \qquad (27.6)$$

Таким образом, химический потенциал сверхпроводника в магнитном поле больше, чем в отсутствие поля на величину $\tilde{V}_s H^2/8\pi$.

Химический же потенциал нормального проводника можно считать не зависящим от магнитного поля, так как слабым пара- или диамагнетизмом можно в первом приближении пренебречь и считать, что

$$\mu_n = \mu_n(T,\ P). \qquad (27.7)$$

*Таким образом, при достаточно сильном магнитном поле сверхпроводящее состояние становится термодинамически невыгодным,* $\mu_s(T,\ P,\ H) > \mu_n(T,\ P)$ *и сверхпроводимость разрушается.*

В точках фазового перехода

$$\mu_s(T,\ P,\ 0) + \frac{\tilde{V}_s H_к^2}{8\pi} = \mu_n(T,\ P). \qquad (27.8)$$

Продифференцируем это равенство по $T$ вдоль кривой фазового перехода $H_к = H_к(T)$ (пренебрегая опять слабой зависимостью $\tilde{V}_s$ от $T$). Получим

$$\tilde{S}_s - \tilde{S}_n = \frac{\tilde{V}_s H_к}{4\pi}\left(\frac{\partial H_к}{\partial T}\right)_P. \qquad (27.9)$$

Аналогично, дифференцируя соотношение (27.8) по давлению, найдем

$$\tilde{V}_s - \tilde{V}_n = -\frac{\tilde{V}_s H_к}{4\pi}\left(\frac{\partial H_к}{\partial P}\right)_T. \qquad (27.10)$$

Формулы (27.9) и (27.10) показывают, что если переход из нормального в сверхпроводящее состояние происходит в магнитном поле (при $T < T_к(0)$), то он сопровождается скачкообразным

изменением энтропии и объема, т. е. является фазовым переходом первого рода. Умножая обе части формулы (27.9) на $T$, находим в этом случае выражение для молярной теплоты перехода

$$\lambda = T(\tilde{S}_s - \tilde{S}_n) = \frac{\tilde{V}_s H_к T}{4\pi}\left(\frac{\partial H_к}{\partial T}\right)_P. \qquad (27.11)$$

Так как $H_к(T)$ есть монотонно убывающая функция, то $\lambda < 0$. Следовательно, тепло поглощается при переходе из сверхпроводящего состояния в нормальное и выделяется при обратном переходе.

Что касается знака разности объемов, то он, как видно из формулы (27.10), определяется знаком $(\partial H_к/\partial P)_T$, который у разных сверхпроводников может быть, как показывает опыт, и положительным и отрицательным.

Разделив почленно (27.9) на (27.10), получим

$$\frac{\tilde{S}_s - \tilde{S}_n}{\tilde{V}_s - \tilde{V}_n} = \frac{\partial(H_к, P)}{\partial(T, P)}\frac{\partial(T, P)}{\partial(H_к, T)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{H_к},$$

т. е. уравнение Клапейрона — Клаузиуса для перехода из $s$-состояния в $n$-состояние (при $H \neq 0$, $T \leqslant T_к(0)$)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{H_к} = \frac{\lambda}{T(\tilde{V}_s - \tilde{V}_n)}. \qquad (27.12)$$

Если переход из $s$-состояния в $n$-состояние (или наоборот) совершается при $H_к = 0$, то $T = T_к(0)$ и $H_к = 0$. В этом случае скачки энтропии и объема равны нулю, и правая часть уравнения (27.12) оказывается неопределенностью типа 0/0. Переход в этом случае является фазовым переходом второго рода.

Найдем скачки теплоемкости и сжимаемости в этом случае. Дифференцируя соотношение (27.9) по $T$ и умножая на $T$ полученное равенство, найдем (пренебрегая зависимостью $\tilde{V}_s$ от $T$)

$$C_s - C_n = T\left[\left(\frac{\partial \tilde{S}_s}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \tilde{S}_n}{\partial T}\right)_P\right] = \frac{\tilde{V}_s T}{4\pi}\left[H_к\left(\frac{\partial^2 H_к}{\partial T^2}\right)_P + \left(\frac{\partial H_к}{\partial T}\right)_P^2\right]. \qquad (27.13)$$

При $H = 0$, $T = T_к(0)$ и $H_к = 0$ имеем отсюда формулу Рутгерса

$$C_s - C_n = \frac{\tilde{V}_s T_к}{4\pi}\left(\frac{\partial H_к}{\partial T}\right)_P^2, \qquad (27.14)$$

откуда видно, что теплоемкость в сверхпроводящем состоянии больше, чем теплоемкость в нормальном состоянии.

Дифференцируя соотношение (27.10) по давлению, найдем

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}_s}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \tilde{V}_n}{\partial P}\right)_T = -\frac{\tilde{V}_s}{4\pi}\left[H_к\left(\frac{\partial^2 H_к}{\partial P^2}\right)_T + \left(\frac{\partial H_к}{\partial P}\right)_T^2\right] \qquad (27.15)$$

(мы не дифференцируем $V_s$ в правой части (27.10), так как это дает лишь малые поправки к (27.15)). В частности, при $H_к = 0$

$$\left(\frac{\partial \bar{V}_s}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \bar{V}_n}{\partial P}\right)_T = -\frac{\bar{V}_s}{4\pi}\left(\frac{\partial H_к}{\partial P}\right)^2_T, \tag{27.16}$$

откуда видно, что сжимаемость в нормальном состоянии меньше, чем в сверхпроводящем.

## § 28. Многокомпонентные системы. Правило фаз

До сих пор мы рассматривали термодинамическое равновесие в системах физически неоднородных (состоящих из нескольких фаз), но однородных в химическом отношении. Будем теперь рассматривать системы сложного химического состава, состоящие из нескольких компонентов. *Будем называть компонентами химически различные части системы при условии, что количество каждого компонента не зависит от содержания других компонентов.* Примером двухкомпонентной (бинарной) системы может служить раствор соли в воде. Эта система является двухкомпонентной и однофазной (гомогенной). Если же раствор является насыщенным и из него выпали кристаллики соли, то система будет физически неоднородной, состоящей из двух фаз, но в химическом отношении она останется двухкомпонентной. Вода (безразлично жидкая, твердая или газообразная) есть однокомпонентная система, так как, несмотря на то, что она состоит из водорода и кислорода, но количества этих составных частей находятся в строго определенной зависимости друг от друга. Если вода подвергается электролизу, то такая система будет уже бинарной, так как кроме количества воды можно независимо задать количество водорода (или кислорода).

Обобщая выводы § 23, нетрудно получить уравнения равновесия в системе, состоящей из $n$ компонентов и $r$ фаз. (Мы будем игнорировать в этом параграфе поверхностные эффекты, связанные с существованием поверхностной энергии $\alpha\sigma$.)

Условие механического равновесия (неподвижность границ между фазами) требует равенства давлений во всех фазах, так что мы можем описывать состояние системы одним давлением $P$. Условие теплового равновесия (отсутствие потоков тепла) требует равенства температур во всех фазах, так что система характеризуется одной температурой $T$.

Установим теперь условия химического равновесия (отсутствие переходов частиц из одной фазы в другую). В § 23, рассматривая однокомпонентную систему, мы нашли в качестве условия химического равновесия уравнение

$$\mu_1 = \mu_2, \tag{28.1}$$

где $\mu_i = \partial\Phi/\partial N_i$ — химический потенциал $i$-й фазы. В случае многокомпонентной системы термодинамический потенциал $\Phi$

зависит кроме давления и температуры от числа молей каждого компонента в каждой фазе и мы можем ввести $nr$ химических потенциалов $\mu_i^{(k)} = \partial\Phi/\partial N_i^{(k)}$, где $N_i^{(k)}$ — число молей $i$-го компонента в $k$-й фазе.

Обобщая уравнение (28.1), мы получим в качестве уравнений химического равновесия соотношения

$$\begin{aligned} &\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \ldots = \mu_1^{(r)}, \\ &\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \ldots = \mu_2^{(r)}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ &\mu_n^{(1)} = \mu_n^{(2)} = \ldots = \mu_n^{(r)}, \end{aligned} \tag{28.2}$$

всего $n$ $(r - 1)$ уравнений. Соотношения (28.2) могут быть использованы для решения конкретных задач только в том случае, если известны химические потенциалы всех компонентов во всех фазах системы. Однако, даже не зная конкретного вида всех $\mu_i^{(k)}$, мы можем установить важную закономерность фазовых равновесий, носящую название правила фаз Гиббса.

Состояние рассматриваемой системы при заданных массах всех фаз характеризуется значениями интенсивных параметров $T$, $P$ и концентраций

$$x_i^{(k)} = \frac{N_i^{(k)}}{\sum_{i=1}^{n} N_i^{(k)}}$$

$i$-го компонента в $k$-й фазе. Заметим, что $x_i^{(k)}$ не независимы, так как для каждой фазы имеет место соотношение

$$\sum_{i=1}^{n} x_i^{(k)} = 1. \tag{28.3}$$

Таким образом, число независимых концентраций в каждой фазе равно $(n - 1)$. Полное число параметров, характеризующих состояние системы (включая $T$ и $P$), равно $2 + (n - 1)\,r$. Так как в состоянии термодинамического равновесия эти параметры подчинены $n(r - 1)$ уравнениям (28.2), то число свободных параметров $N$, которые можно изменять, не нарушая равновесия (число термодинамических степеней свободы), равно $2 + (n - 1)r - n(r - 1)$, т. е.

$$N = 2 + n - r. \tag{28.4}$$

Так как по самому своему смыслу $N$ неотрицательно $(N \geqslant 0)$, то

$$r \leqslant n + 2. \tag{28.5}$$

Равенства (28.4), (28.5) и дают формулировку *правила фаз Гиббса.*

В случае однокомпонентной системы $n = 1$ получаем

$$N = 3 - r, \qquad r \leqslant 3.$$

В случае $r = 1$ получим $N = 2$ и свободно меняющимися параметрами являются $T$, $P$ (рис. 40). В случае $r = 2$ мы находимся на кривой равновесия двух фаз и $N = 1$ — это значит, что из переменных $T$ и $P$ только одна может быть задана произвольно. Действительно, на кривой фазового перехода температура перехода есть функция давления и наоборот. Например, если речь идет о равновесии газа и жидкости, то температура насыщенного пара есть функция давления: $P_{\text{нас}} = f_1(T)$, если речь идет о равновесии жидкой и твердой фаз, то температура плавления есть функция давления: $T_{\text{пл}} = f_2(P)$.

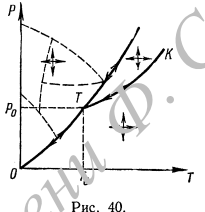


Рис. 40.

Наконец, если $r = 3$, то $N = 0$, и мы находимся в тройной точке с определенными значениями обоих параметров $P_0$, $T_0$, которые определяются уравнениями

$$P_0 = f_1(T_0), \qquad T_0 = f_2(P_0). \tag{28.6}$$

Очевидно, значения $r = 4$ возможны в принципе (например, равновесие жидкой, газообразной и двух твердых фаз), но запрещены правилом фаз Гиббса.

Проиллюстрируем правило фаз Гиббса еще на примере бинарной системы — раствор соли в воде. Имеем при $n = 2$

$$N = 4 - r, \qquad r \leqslant 4. \tag{28.7}$$

Пусть $r = 1$ (например, жидкий раствор), тогда $N = 3$, и мы можем независимо менять (не пересекая кривых равновесия двух фаз) все три параметра $T$, $P$ и $x$ (концентрация раствора).

Пусть $r = 2$, например, в равновесии находятся: а) пар и раствор, б) раствор и кристаллы льда, в) раствор и кристаллы соли и т. д. В этом случае $N = 2$ и в случае а), например, мы можем задать независимо температуру $T$ и концентрацию $x$, давление же насыщенного пара есть функция от $T$ и $x$ (закон Рауля), $P_{\text{нас}} = f_1(T, x)$. В случае б) мы можем задать независимо давление и концентрацию, температура же плавления есть функция от давления и концентрации $T_{\text{пл}} = f_2(P, x)$. В случае в) можно задать независимо давление и температуру, концентрация же насыщенного раствора есть функция температуры и давления $x_{\text{нас}} = f_3(P, T)$.

Пусть $r = 3$, например, в равновесии находятся а) пар, раствор и кристаллы соли, или б) раствор, кристаллы льда и кристаллы соли, или в) пар, раствор и кристаллы льда и т. д. Тогда имеем

$N = 1$. Например, в случае а) мы можем задать произвольно температуру, а давление насыщенного пара и концентрация насыщенного раствора определяются из уравнений

$$P_{\text{нас}} = f_1(T,\ x_{\text{нас}}), \qquad x_{\text{нас}} = f_3(P_{\text{нас}},\ T).$$

В примере б) мы можем задать давление, а температура плавления и концентрация насыщенного раствора определятся уравнениями

$$T_{\text{пл}} = f_2(P,\ x_{\text{нас}}),$$
$$x_{\text{нас}} = f_3(P,\ T_{\text{пл}}).$$

В примере в) можно задать произвольно концентрацию, а давление насыщенного пара и температура плавления определятся уравнениями

$$P_{\text{нас}} = f_1(T_{\text{пл}},\ x), \qquad T_{\text{пл}} = f_2(P_{\text{нас}},\ x).$$

Пусть, наконец, $r = 4$ (например, в равновесии находятся пар, раствор, кристаллы соли и льда). Тогда $N = 0$, и такое равновесие возможно только при фиксированных значениях всех параметров $P_0$, $T_0$, $x_0$, которые определяются уравнениями

$$P_0 = f_1(T_0,\ x_0), \qquad T_0 = f_2(P_0,\ x_0), \qquad x_0 = f_3(P_0,\ T_0).$$

Очевидно, состояние равновесия пяти фаз, возможное в принципе (например, равновесия пара, раствора, кристаллов соли и двух кристаллических модификаций льда), запрещено правилом фаз.

## § 29. Химическое равновесие в однородной системе. Закон действующих масс

Пусть в однородной термодинамической системе протекает химическая реакция, которую мы запишем в виде

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \tag{29.1}$$

где $A_i$ — химические символы веществ, участвующих в реакции, а $\nu_i$ — стехиометрические коэффициенты, указывающие, сколько молекул $i$-го вещества возникает ($\nu_i > 0$) или исчезает ($\nu_i < 0$) в результате одного акта реакции. Например, для реакции образования аммиака

$$2NH_3 - 3H_2 - N_2 = 0$$

имеем

$$\nu_1 = \nu_{NH_3} = 2, \quad \nu_2 = \nu_{H_2} = -3, \quad \nu_3 = \nu_{N_2} = -1.$$

Наряду с «прямой» химической реакцией в системе всегда протекает и обратная реакция. Пока не достигнуто состояние равновесия, одна из этих реакций преобладает над другой. В состоянии тер-

модинамического равновесия прямая и обратная реакции уравновешивают друг друга и концентрации исходных и конечных продуктов реакции становятся постоянными.

Пусть реакция протекает при постоянных давлении и температуре. Тогда равновесие наступает при минимуме термодинамического потенциала:

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dP + \sum_i \mu_i\,dn_i = 0,$$

и в силу условия $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ получим

$$\sum_i \mu_i\,dn_i = 0. \tag{29.2}$$

Но $dn_i = \nu_i z/N_A$, где $z$ — число актов реакции, а $N_A$ — число Авогадро. Отсюда находим условие химического равновесия

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \tag{29.3}$$

которое получается из уравнения реакции (29.1) заменой химических символов $A_i$ соответствующими химическими потенциалами $\mu_i$. Если в системе протекает несколько химических реакций, то равновесие определяется рядом уравнений вида (29.3). Для решения конкретных задач с помощью уравнения (29.3) надо знать выражение для химических потенциалов всех веществ, входящих в систему.

Рассмотрим условия химического равновесия в смеси совершенных газов. Химические потенциалы для смеси совершенных газов могут быть легко найдены при помощи соотношений

$$\begin{aligned} \Phi &= U - TS + PV, \\ U &= \sum_i n_i\,(C_{Vi}T + q_i), \\ S &= \sum_i n_i\,[C_{Pi}\ln T - R\ln P_i + S_{0i}], \\ PV &= \sum_i n_i RT, \end{aligned} \tag{29.4}$$

где $P_i$ — парциальное давление $i$-го газа: $P_i = Pn_i/\sum_i n_i = Px_i$; $x_i$ — концентрация $i$-го газа, $q_i$ — внутренняя энергия моля газа при $T = 0$ (химическая энергия, включающая энергию связи молекул и атомов газа), $S_{0i}$ — постоянная энтропии. Отсюда находим

$$\begin{aligned} \mu_i = \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} &= C_{Vi}T + q_i - C_{Pi}T\ln T + RT\ln P_i + S_{0i}T + RT = \\ &= RT\ln P_i + \chi_i(T), \end{aligned} \tag{29.5}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скор

где величину

$$\chi_i(T) = q_i + C_{Pi}T(1 - \ln T) + S_{0i}T \tag{29.6}$$

мы будем называть *химической константой i-го газа*. Подставляя (29.5) в уравнение (29.3), получим

$$\sum_i \nu_i [RT \ln (x_i P) + \chi_i (T)] = 0,$$

откуда

$$\sum_i \nu_i \ln x_i = -\sum_i \nu_i \ln P - \frac{\sum_i \nu_i \chi_i (T)}{RT}$$

и

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K(P, T), \tag{29.7}$$

где величина $K(P, T)$ — *постоянная реакции*, определяется формулой

$$K(P, T) = P^{-\sum_i \nu_i} e^{-\frac{\sum_i \nu_i \chi_i (T)}{RT}} \tag{29.8}$$

и зависит от давления, температуры и реакции. Формула (29.7) выражает закон действующих масс. Левая часть этой формулы фактически представляет собой дробь, в числителе которой стоят концентрации возникающих, а в знаменателе — исчезающих веществ. Поэтому *чем больше постоянная реакция* $K(P, T)$, *тем больше равновесие смещено в сторону конечных продуктов реакции и наоборот*. В связи с этим существенно знать, как зависит $K(P, T)$ от давления и температуры. Что касается зависимости от давления, то она определяется множителем $P^{-\sum_i \nu_i}$, и в зависимости от величины $\sum_i \nu_i$ можно выделить три случая:

1) $\sum_i \nu_i > 0$. В результате реакции число молекул (а следовательно, и объем газа) возрастает. В этом случае увеличение давления приводит к уменьшению постоянной реакции и, следовательно, к уменьшению выхода конечных продуктов реакции.

2) $\sum_i \nu_i < 0$. Число молекул (и объем газа) уменьшается в ходе реакции. В этом случае с увеличением давления постоянная реакция и выход конечных продуктов возрастают.

3) $\sum_i \nu_i = 0$. Число молекул (и объем газа) не меняются в ходе реакции. В этом случае постоянная реакции и выход конечных продуктов не зависят от давления.

Библиотека имени Ф. Скор

Для того чтобы выяснить характер зависимости $K(P, T)$ от температуры, продифференцируем по $T$ логарифм постоянной реакции:

$$\frac{\partial}{\partial T}[\ln K(P, T)] = \frac{\sum_i \nu_i [\chi_i(T) - T\chi_i'(T)]}{RT^2}.$$

Подставляя значение $\chi_i(T)$ из формулы (29.6) и пользуясь формулой $pV = RT$, находим

$$\frac{\partial}{\partial T}[\ln K(P, T)] = \frac{\sum_i \nu_i (C_{Vi}T + q_i) + \sum_i \nu_i RT}{RT^2} = \frac{\sum_i \nu_i (C_{Vi}T + q_i) + P\sum_i \nu_i V}{RT^2}, \quad (29.9)$$

где $V$ — объем одного моля газа. Нетрудно видеть, что первое слагаемое в числителе правой части есть изменение внутренней энергии смеси газов, а второе слагаемое — работа, совершаемая при реакции, рассчитанные на один моль каждого из реагирующих веществ. Поэтому

$$\frac{\partial}{\partial T}[\ln K(P, T)] = \frac{Q}{RT^2},$$

где $Q$ — тепло, выделяющееся или поглощаемое в ходе реакции, в расчете на один моль каждого из реагирующих газов.

Отсюда имеем при $Q > 0$ (эндотермическая реакция)

$$\frac{\partial}{\partial T}[\ln K(P, T)] > 0.$$

С ростом температуры постоянная реакции и, следовательно, выход конечных продуктов реакции возрастают.

Наоборот, при $Q < 0$ (экзотермическая реакция) имеем

$$\frac{\partial}{\partial T}[\ln K(P, T)] < 0.$$

Постоянная реакции и выход конечных продуктов уменьшаются с ростом температуры.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Ско

# Теоретический материал

# в виде лекций

# по статистической физике

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

# Содержание

**Предисловие** **6**

**I Статистическая физика** **8**

**1 Статистические распределения** **8**
1.1 Статистический вес состояния . . . . . 8
1.2 Микроканоническое распределение . . . . . 9
1.3 Энтропия и температура . . . . . 13
1.4 Работа при постоянной энтропии . . . . . 17
1.5 Каноническое распределение . . . . . 20
1.6 Усреднение по времени и по ансамблю . . . . . 26

**2 Больцмановский идеальный газ** **27**
2.1 Распределение Максвелла . . . . . 28
2.2 Термодинамические функции идеального газа . . . . . 32
2.3 Теплоемкость двухатомного газа . . . . . 33
2.4 Отсутствие магнетизма классического газа. Диамагнетизм Ландау . . . . . 36

**3 Большое каноническое распределение Гиббса** **37**
3.1 Некоторые условия равновесия . . . . . 37
3.2 Большое каноническое распределение . . . . . 40
3.3 Энтропия идеального газа в неравновесном состоянии . . 42

**4 Химическое равновесие** **43**
4.1 Степень ионизации газа . . . . . 43
4.2 Закон действующих масс . . . . . 45
4.3 Тепловой эффект реакции . . . . . 47

**5 О компьютерном моделировании** **48**
5.1 Задача о компьютерном газе биллиардных шаров . . . . . 48
5.1.1 Распределение шаров по скоростям . . . . . 48
5.2 Распределение по координатам . . . . . 52
5.2.1 Шары на просторном столе. . . . . 52
5.2.2 Шары в пенале . . . . . 53
5.2.3 Циклические граничные условия . . . . . 59
5.3 Статистическое моделирование . . . . . 60

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**6 Закон Нернста** **61**

**7 Квантовые газы** **62**
7.1 Идеальный ферми-газ . . . . . 63
7.2 Ферми-газ при T=0 . . . . . 64
7.3 Вычисление интеграла с $f(\varepsilon)$ . . . . . 67
7.4 Теплоемкость вырожденного электронного газа . . . . . 68
7.5 Полупроводники . . . . . 71
7.6 Идеальный бозе-газ . . . . . 74
7.7 Конденсация Бозе-Эйнштейна . . . . . 75
7.8 Газ фотонов . . . . . 78
7.9 Теплоемкость твердого тела . . . . . 81
7.10 Тепловое расширение твердых тел . . . . . 83
7.11 Силы притяжения между нейтральными проводниками (силы Казимира) . . . . . 86

**8 Неидеальные газы** **91**
8.1 Вириальный коэффициент . . . . . 91
8.2 Газ Ван-дер-Ваальса. Фазовый переход. . . . . 94
8.3 Учет взаимодействия в плазме . . . . . 96
8.4 Пространственная дисперсия диэлектрической проницаемости плазмы (в электростатических задачах) . . . . . 100

**9 Фазовые переходы** **102**
9.1 Фазовые переходы первого рода . . . . . 102
9.2 Фазовые переходы второго рода . . . . . 104
9.3 Теория Вейсса . . . . . 104
9.4 Модель Изинга . . . . . 107
9.5 Теория Ландау фазовых переходов второго рода . . . . . 114
9.6 Критические индексы . . . . . 116

**10 Флуктуации** **117**
10.1 Квазистационарные флуктуации . . . . . 117
10.2 Флуктуации числа частиц . . . . . 119
10.3 Рассеяние света . . . . . 122
10.4 Дублет Мандельштама – Бриллюена . . . . . 124
10.5 Флуктуации параметра порядка . . . . . 126

**11 Броуновское движение** **130**
11.1 Корреляционная функция скоростей и диффузия . . . . . 130
11.2 Корреляционная функция случайных сил . . . . . 133

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**12 Зависимость флуктуаций от времени** **136**
12.1 Флуктуации в электрических цепях . . . . . 136
12.2 Спектральное разложение флуктуаций . . . . . 137
12.3 Пример применения формулы Найквиста . . . . . 140

**II Физическая кинетика** **141**

**13 Уравнение диффузии** **142**

**14 Физическая кинетика с кинетическим уравнением** **144**
14.1 Кинетическое уравнение . . . . . 144
14.2 Ленгмюровские колебания плазмы . . . . . 147
14.3 Затухание Ландау . . . . . 150
14.4 Интеграл столкновений . . . . . 153
14.5 Уравнения гидродинамики . . . . . 155
14.6 $H$-теорема Больцмана . . . . . 156
14.7 Кинетическое уравнение для электронов в металле . . . . . 159
14.8 Теплопроводность электронного газа . . . . . 163
14.9 Термоэлектрические эффекты . . . . . 165
14.10Квантовое кинетическое уравнение . . . . . 166

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

# Часть I
# Статистическая физика

## 1 Статистические распределения

Статистическая физика изучает макроскопические свойства тел, основываясь на микроскопических.

Как и в задачах термодинамики, мы будем рассматривать достаточно медленные, равновесные процессы.

Любые термодинамические свойства вещества (в качестве примера выберем газ) можно определить, если мы знаем его уравнение состояния $P = P(T, V)$ и теплоемкость $C_V = C_V(T, V)$. Для этого достаточно использовать известное из термодинамики соотношение $dE = TdS - PdV$.

Зависимости $P(T, V)$ и $C_V(T, V)$ могут быть взяты из опыта либо рассчитаны. Расчет их и есть одна из задач статистической физики.

Другие задачи статистической физики — определение функций распределения, изучение флуктуаций и т.п.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

### 1.1 Статистический вес состояния

Мы рассматриваем системы, содержащие очень много частиц (в 1 см$^3$ газа $\sim 10^{19}$ молекул) и имеющие поэтому очень много степеней свободы.

Для начала займемся замкнутыми системами.

Будем различать разные способы описания системы: микроскопическое и макроскопическое описания.

Начнем с микроскопического описания. Если бы можно было считать систему идеально изолированной, то можно было бы принять, что она находится в стационарном квантовомеханическом состоянии. Такое состояние задается огромным количеством квантовых чисел, равным числу степеней свободы. (В случае применимости классической механики состояние задается координатами и компонентами импульса каждой частицы). Это очень громоздкое описание, которое не может быть сделано реально и не могло бы быть использовано. Волновая функция такого состояния $\psi = \psi_{E,k}(q)$, где $q$ обозначает совокупность координат системы, $E$ — энергию состояния, а $k$ — остальные квантовые числа, столь же громоздка и неудобна.

Макроскопическое описание состоит в том, что система характери-

зуетя некоторым не слишком большим числом параметров. Это могут быть, например, энергия системы, ее объем, температура. Может быть, например, и функция распределения плотности газа по высоте, которая определяется, скажем, тысячей значений плотности при разных высотах (что все еще очень мало по сравнению с числом степеней свободы). Очевидно, макроскопическое описание состояния является более “грубым”, но именно так состояние системы задается реально.

Каждое макросостояние может быть реализовано с помощью множества разных микросостояний.

Статистическим весом $\Gamma$ макросостояния называется количество микросостояний, которые отвечают этому макросостоянию. $\Gamma = \Gamma(E, x)$, где $E$ — энергия, $x$ — остальные макроскопические параметры [2].

Абсолютно замкнутых систем не существует, какое-то внешнее влияние всегда есть. Тем не менее можно принять, что взаимодействие с окружающими телами достаточно мало, чтобы считать энергию определенной с высокой степенью точности. Однако считать, что рассматриваемая система находится в определенном стационарном микросостоянии, нельзя. Волновая функция большой системы, включающей как рассматриваемую “замкнутую”, так и окружающие тела, зависит также и от координат частиц окружающих тел $Q : \psi = \psi(q, Q, t)$. Сама же по себе “замкнутая” система просто не имеет волновой функции.[3] Вероятность того, что она находится в состоянии $(E, k)$, равна

$$\left| \int \psi^*_{E,k}(q)\psi(q, Q, t)dQdq \right|^2 .$$

В общем случае у нас довольно мало сведений об этих вероятностях. Ниже будет принято простейшее предположение, что за достаточно большое время происходит полное “перемешивание” всех микросостояний.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## 1.2 Микроканоническое распределение

Мы примем далее, что для замкнутой системы все микросостояния с заданной энергией равновероятны[4]. Это утверждение можно рас-

[2] Речь идет все время о системах, которые поддерживаются в заданных условиях достаточно долго и успели придти к равновесному состоянию. При этом, естественно, подразумевается, что системы ограничены в пространстве, так что энергетический спектр дискретный. В случае применимости классической механики подсчет числа состояний производится с использованием квазиклассического приближения.

[3] Состояние такой системы описывается *матрицей плотности*. Знакомство с матрицей плотности мы отложим до последнего раздела курса, где ее применение станет необходимо.

[4] Такой подход придумал Л. Больцман.

сматривать как основной постулат статистической физики. Его можно обосновывать теоретически (в исключительных случаях это удается), а можно проверять, сравнивая с экспериментом более или менее отдаленные следствия этого утверждения. Эксперимент подтверждает его. Такое распределение вероятностей состояний называют *микроканоническим* [5].

Замечательно, что этот постулат оказывается часто справедлив и для систем с малым числом частиц (например, для компьютерного газа, состоящего из нескольких шаров). Разумеется, при этом речь может идти только об усредненном за значительное время распределении.

Можно записать микроканоническое распределение для замкнутой системы таким образом:

$$w_k = \begin{cases} 1/\Gamma & \text{при} \quad E_k \in (E, E+\Delta E) \\ 0 & \text{при} \quad E_k \notin (E, E+\Delta E) \end{cases}$$

— вероятность того, что система находится в любом из микросостояний с энергией $E_k$, лежащей в интервале от $E$ до $E+\Delta E$, равна $1/\Gamma$:

Если выбрать $\Delta E$ порядка энергии молекулы, то этого более чем достаточно для наших целей, ибо макроскопическую систему, энергия которой зафиксирована и с худшей относительной точностью, чем $1/N$, где $N$ — число молекул, можно считать замкнутой.

Если принять, что точность, с которой определяется энергия микросостояния, не выше, чем $\Delta E$, то это же распределение вероятностей можно переписать так:

$$w(E,k) = A\delta(E - E_k),$$

(здесь $A$ -нормировочная постоянная).

Если система классическая, то согласно микроканоническому распределению вероятность $dw$ того, что система окажется в определенной области фазового пространства $dpdq$, равна

$$dw = A'\delta(H(q,p) - E)dpdq, \qquad \text{где } dpdq = dp_1...dp_s dq_1...dq_s,$$

где $s$ – число степеней свободы, $H(q,p)$ - гамильтониан системы. (Вероятноссть реализации одного квантового состояния умножена на число квантовых состояний в указанной области фазового пространства, которое согласно квазиклассическому приближению равно $dpdq/(2\pi\hbar)^s$).

Обычно число состояний очень быстро растет с энергией.

[5] Иногда речь должна идти о состояниях не только с заданной энергией, но, например, и с заданным моментом импульса, — если рассматривается система, для которой момент импульса заведомо является интегралом движения, скажем, газ внутри гладкой сферы.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Рассмотрим пример — идеальный газ, содержащий $N$ частиц. В пространстве импульсов $p_{1x}, p_{1y}, ..., p_{Nz}$ точки с заданной энергией $E = \sum p^2/2m$ лежат на сфере радиуса $\sqrt{2mE}$. Число состояний определяется площадью сферы. [6] Поэтому $\Gamma \propto E^{\frac{3N}{2}-1}$.

Время установления равновесия (называемое временем релаксации) обычно довольно велико. Система может находиться в неполном равновесии (при котором, скажем, температуры разных ее частей различны). Такая возможность обеспечивается тем, что время релаксации к такому *частичному* равновесию гораздо меньше. Частичное равновесие системы можно характеризовать значениями каких-то параметров $x$.

Важно подчеркнуть, что различие в величине статистических весов для состояний, близких к равновесию и далеких от него, настолько велико, что фактически процесс установления равновесия (который можно описывать как изменение параметров $x$) идет почти все время в сторону возрастания величины $\Gamma(x)$. В конце концов реализуется наиболее вероятное состояние [7].

Задачи[8]

1. Найти сумму энергий идеального газа под поршнем в стоящем вертикально цилиндре и потенциальной энергии поршня.

   Найти теплоемкость столба атмосферы.

2. Из сосуда откачан воздух. Приоткрыв на короткое время кран, сосуд заполняют атмосферным воздухом. Какой будет температура вошедшего в сосуд воздуха, если теплообмен со стенками сосуда не успевает произойти. Каким будет давление воздуха в сосуде, когда температура его за счет теплообмена сравняется с температурой атмосферного воздуха?

3. Сравнить теплоемкость шарика, лежащего на столе, с теплоемкостью такого же шарика, подвешенного за верхнюю точку.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф.Скорины

[6] Точнее, для определения числа состояний нужно в качестве объема в импульсном пространстве взять объем сферического слоя малой толщины $\propto \Delta E$. Далее (в конце раздела 5.1) мы еще вернемся к определению $\Gamma$ и покажем, что зависимость от $\Delta E$ фактически отсутствует, а $\Gamma = AE^{\frac{3N}{2}}V^N$. Впрочем, еще раньше мы увидим, что это уточнение при больших $N$ несущественно.

[7] Все-таки малые отклонения от самого вероятного состояния возможны. Теория таких отклонений (флуктуаций) будет рассматриваться позже.

[8] Здесь, в порядке исключения, приведены задачи, не относящиеся непосредственно к теме лекции, но полезные для "восстановления формы", т.к. кое-что из курса молекулярной физики нужно вспомнить.

4. Конденсатор емкости $\mathcal{C}$ заполнен диэлектиком, диэлектрическая проницаемость которого зависит от температуры: $\varepsilon(T)$. Один раз конденсатор присоединен к источнику напряжения $U$, а другой раз — заряжен и отключен от источника. Найти разность значений теплоемкости конденсатора в этих двух случаях, $c_Q - c_U$.

5. Найти диэлектрическую проницаемость газа свободных диполей в пределе высоких температур.

   Конденсатор заполнен диэлектриком, для которого $\varepsilon = 1 + A/T$. Найти энергию конденсатора, заряженного до напряжения $U$.

6. Тонкая диэлектрическая пластинка находится в большом плоском конденсаторе. Конденсатор медленно заряжают, так что в нём возникает электрическое поле $\mathcal{E}$. На сколько изменится температура пластинки, если считать её теплоизолированной? Диэлектрическая проницаемость пластинки равна $\varepsilon(T)$, теплоёмкость в расчёте на единицу объёма — $\mathcal{C}$. Изменение температуры можно считать малым.

   Рассмотреть случаи, когда пластинка расположена параллельно пластинам и перпендикулярно им.

7. Диэлектрический шар находится в большом плоском конденсаторе. Конденсатор медленно заряжают, так что в нём возникает электрическое поле $\mathcal{E}$. На сколько изменится температура шара, если считать его теплоизолированным? Диэлектрическая проницаемость шара равна $\varepsilon(T)$, теплоёмкость в расчёте на единицу объёма — $\mathcal{C}$. Изменение температуры можно считать малым.

8. Найти форму энергетического спектра электронов при $\beta$–распаде атомного ядра ($^Z A \to {}^{Z+1}A + e + \bar{\nu}$), считая, что все квантовые состояния системы электрон+антинейтрино при заданной их суммарной энергии ($\varepsilon_e + \varepsilon_{\bar{\nu}} = E$) равновероятны[9]. Энергией отдачи ядра можно пренебречь.

   Как изменился бы жесткий край спектра (при $\varepsilon_e \approx E$), если бы масса нейтрино не была равна нулю?

[9] Это предположение справедливо с высокой степенью точности. Разумеется, причина этого не в упоминавшемся выше “перемешивании”, а в особенностях $\beta$–распада. Эта задача приведена здесь как пример эффективного использования важного для нас представления о статистическом весе.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## 1.3 Энтропия и температура

Статистический вес $\Gamma$ очень сильно меняется с энергией, поэтому удобнее рассматривать величину $S = \ln \Gamma$, которая изменяется гораздо более плавно. Будем называть эту величину энтропией. Впоследствии окажется, что это та самая энтропия, которая определяется в термодинамике.

Если система состоит из нескольких частей, взаимодействие между которыми можно не принимать во внимание, то статистический вес системы равен произведению статистических весов ее частей:

$$\Gamma(E_1 + E_2, x_1, x_2) = \Gamma_1(E_1, x_1) \cdot \Gamma_2(E_2, x_2).$$

Энтропия

$$S = S_1 + S_2, \quad S_1 = \ln \Gamma_1, \quad S_2 = \ln \Gamma_2$$

оказывается величиной аддитивной, что составляет еще одно удобство при использовании ее вместо статистического веса.

По мере приближения от частичного равновесия, характеризуемого значениями параметров $x$, к полному величины $\Gamma$ и $S$ возрастают, а в равновесном состоянии имеют максимум как функции $x$. Параметр $x$ принимает значение, определяемое условием $\partial S/\partial x = 0$.

Рассмотрим систему, состоящую из двух частей, между которыми есть тепловой контакт. Роль параметра $x$ играет энергия одной из частей $E_1$. Энергия второй части $E_2 = E - E_1$ при этом не является независимым параметром. Энтропия системы при заданном значении $E_1$ (т.е. при частичном равновесии)

$$S(E, E_1) = S_1(E_1) + S_2(E_2).$$

Энергия передается от одной системы к другой посредством теплообмена:

$$dE_1 = \delta Q = -dE_2$$

Условие равновесия $\frac{\partial S}{\partial E_1} = 0$ дает

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = 0.$$

Вводим обозначение

$$\beta_i = \frac{\partial S_i}{\partial E_i}, \quad i = 1, 2$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

и получаем условие равновесия $\beta_1 = \beta_2$.

Изменение параметра $E_1$ означает в рассматриваемом случае передачу тепла от одной части системы к другой. Осуществляется переход к состоянию с большей энтропией системы, т.е. $dS \geq 0$ :

$$dS = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 = (\beta_1 - \beta_2)\delta Q \geq 0. \qquad (1)$$

Если $\beta_1 > \beta_2$, то $\delta Q > 0$, если $\beta_1 < \beta_2$, то $\delta Q < 0$, т.е. тепло передается к той части системы, у которой больше величина $\beta$. Таким образом, соотношение величин $\beta$ для разных частей определяет направление потоков тепла, а равновесию отвечает равенство значений $\beta$. Именно такую роль, как известно, играет температура (только бо̀льшим значениям $\beta$ соответствуют меньшие значения $T$).

Условие $\beta_1(E_1) = \beta_2(E - E_1)$ определяет значения энергий $E_1 = E_{10}$ и $E_2 = E_{20}$, отвечающие равновесию.

Как выражается при условии равновесия энтропия полной системы через энтропии ее частей? Статистический вес состояния с энергией $E$

$$\Gamma(E) = \sum_{E_1} \Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E - E_1), \quad (*)$$

где суммирование ведется по всем существенно различным значениям $E_1$. Число слагаемых можно оценить как $E/\Delta E$, где $\Delta E$ — точность определения энергии. Взяв $E/\Delta E \approx N$, мы, скорее всего, несколько завысим число слагаемых. Сумма в правой части (*) лежит в пределах, которые выражаются через наибольшее слагаемое:

$$\Gamma_1(E_{10})\Gamma_2(E_{20}) < \Gamma(E) < \frac{E}{\Delta E}\Gamma_1(E_{10})\Gamma_2(E_{20}).$$

Энтропия же оказывается в пределах

$$S_1(E_{10}) + S_2(E_{20}) < S(E) < S_1(E_{10}) + S_2(E_{20}) + \ln\left(\frac{E}{\Delta E}\right).$$

Пренебрегая слагаемым $\sim \ln N$, получаем окончательно

$$S(E) = S_1(E_{10}) + S_2(E_{20}).$$

Рассмотренный нами процесс установления теплового равновесия между частями системы является, как говорят, неравновесным. Равновесный (иногда говорят *квазистационарный, обратимый*) процесс нагревания

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

или охлаждения части “1” системы можно провести, медленно нагревая или охлаждая состоящую с ней в тепловом контакте часть “2”, например, за счет совершаемой над ней работы. Скоростью такого процесса можно управлять, можно и обращать его вспять (в отличие от скорости и направления процесса установления равновесия). Энергия, получаемая при этом частью “1”, $dE_1 = dS_1/\beta_1$, представляет собой теплоту и выражается в термодинамике как $\delta Q = T_1 dS_1$.

Естественно отождествить введенные выше величины $S$ и $1/\beta$ с термодинамическими энтропией и температурой [10].

Чтобы убедиться в правильности именно такого выбора связи между величинами $\beta$ и $T$, рассмотрим пример — идеальный газ. Для идеального газа

$$\Gamma = AE^{\frac{3N}{2}}; \quad S = \frac{3N}{2}\ln E + S_0; \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3N}{2E}; \quad E = \frac{3}{2}NT,$$

($S_0 = \ln A$ не зависит от энергии). Итак, для идеального газа определение температуры подтверждается и этого уже, в принципе, достаточно.

Еще один пример : совокупность $N$ одинаковых “двухуровневых” частиц. Фактически речь идет о таком случае, когда можно выделить степени свободы частиц, отвечающие паре уровней энергии и слабо связанные с остальными степенями свободы тела, так что переход к равновесию для одних лишь этих степеней свободы происходит гораздо быстрее, чем установление полного равновесия. Именно такое частичное равновесие мы и рассматриваем. К такому случаю относится, в частности, разреженный газ (или "раствор"в твердом теле или жидкости ) частиц со спином $\frac{1}{2}$, находящийся в магнитном поле.

Примем уровни энергии частиц равными 0 и $\varepsilon$. Пусть система имеет энергию $E$. $L = E/\varepsilon$ порций энергии распределяются между $N$ частицами. Число способов, какими это можно сделать, и определяет статистический вес:

$$\Gamma = C_N^L = \frac{N!}{L!(N-L)!}; \quad S = \ln\Gamma;$$

Имея в виду, что числа $N$ и $L$ очень большие, будем далее пользоваться приближенной формулой $\frac{d}{dL}\ln L! = \ln L$. Связь температуры с энергией

[10] Это температура, измеренная в энергетических единицах; для перехода к температуре $\tilde{T}$, выраженной в градусах, нужно во всех формулах сделать замену $T \to k_Б\tilde{T}$, где $k_Б$ — постоянная Больцмана ($k_Б = 1,38 \cdot 10^{-23}$Дж/К$=$ (1/11600)эВ/К) и ввести размерную энтропию: $\tilde{S} = k_Б S$. $\tilde{S}$ измеряется в Дж/К.

Условие равновесия при тепловом контакте и направление потока теплоты можно было бы задавать с помощью любой монотонно убывающей функции величины $\beta$. Эта функция должна, очевидно, быть универсальной для всех тел.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

системы определяется равенством

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial}{\partial L}\ln\frac{N!}{L!(N-L)!} = \frac{1}{\varepsilon}\ln\frac{N-L}{L};$$

Отсюда

$$\frac{L}{N-L} = e^{-\varepsilon/T}; \quad (1)$$

$L$ — число частиц на верхнем уровне, $N-L$ — на нижнем, так что мы получили известное соотношение Больцмана.

Найдем энергию и теплоемкость рассматриваемой системы частиц.

$$E = \varepsilon L = \frac{N\varepsilon}{e^{\varepsilon/T}+1}; \;\; C = \frac{dE}{dT} = \frac{N\cdot e^{\varepsilon/T}}{(1+e^{\varepsilon/T})^2}\cdot\frac{\varepsilon^2}{T^2}.$$

Теплоемкость обращается в нуль как при малых температурах ("в обращении" слишком малые порции энергии), так и при очень больших (населенности обоих уровней уже сравнялись). При $T \approx 0,42\,\varepsilon$ теплоемкость достигает максимального значения $C \approx 0,44\,N$.

Если можно не учитывать связь с другими степенями свободы, то вполне приемлемы и отрицательные значения $T$.

Важный пример реализации отрицательных температур — инверсная заселенность уровней энергии в лазере.

При контакте с термостатом система с отрицательной температурой отдает тепло, а температура ее понижается (растет по модулю), пока не сравняется с температурой термостата, пройдя через значение $T = -\infty$. Таким образом, система с отрицательной температурой должна рассматриваться не как "холодная", а наоборот, как более горячая, чем любое тело с $T > 0$.

При таком "остывании" тела с исходной отрицательной температурой величина $\beta = 1/T$ изменяется без скачков [11].

ЗАДАЧИ.

1. Цепочка состоит из $N$ звеньев длины $a$. Каждое звено может свободно поворачиваться, ориентируясь по или против оси $x$. Один конец

[11] Заметим, что в теории информации используется понятие, родственное понятию энтропии, а именно *количество информации*, определяемое как $I = -\log_2 w$, где $w$ — вероятность данного сообщения. В простейшем случае, когда нет никакой предварительной информации, запись длиной $L$ битов (двоичных разрядов) может содержать $G = 2^L$ различных сообщений, вероятность определенного сообщения $w = 1/G$, а количество информации в конкретном сообщении $I = -\log_2 w = L$ равно количеству битов в его записи. Близость понятий "энтропия" и "количество информации" позволяет понять, между прочим, механизм роста энтропии замкнутой системы, в которой "работает" демон Максвелла.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

цепочки закреплен, к другому подвешен груз $f$. Найти зависимость среднего значения длины цепочки от температуры. (Это примитивная модель молекулы каучука. Она "улавливает" необычную зависимость длины молекул от температуры).

Для резины $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P < 0$. Найти знак величины $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$.

2. Для системы, состоящей из большого числа $N$ одинаковых гармонических осцилляторов, найти статистический вес состояния с энергией $E = L\hbar\omega$ (отсчет энергии — от уровня нулевых колебаний). Найти зависимость теплоемкости системы от температуры.

3. Найти теплоемкость двухуровневой системы с сильно вырожденным верхним уровнем.

4. Газ находится в объёме $V$, в малой части которого $V_1$ имеется "потенциальная яма" глубины $-U_0$. Найти теплоемкость газа.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

### 1.4 Работа при постоянной энтропии

Нами было получено первое слагаемое в соотношении

$$dE = TdS - PdV$$

Теперь займемся получением второго.

Мы рассматриваем систему, находящуюся в заданном объеме и в каких-то заданных внешних полях. Величинами полей, размером и формой заданного объема, может быть, какими-то еще параметрами определяются уровни энергии системы и ее квантовые состояния. Обозначим $\lambda$ один из этих параметров. Мы будем называть его обобщенной термодинамической координатой. Изменение параметра $\lambda$ приводит к изменению уровней энергии. Величину

$$dE_n = \Lambda_n d\lambda, \text{ где } \Lambda_n = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda},$$

можно рассматривать как элементарную работу, совершаемую над системой, находящейся в $n$-ом состоянии, при изменении координаты $\lambda$, а $\Lambda_n$ — как соответствующую этой координате обобщенную силу. Для системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, среднее значение обобщенной силы определяется, естественно, как

$$\Lambda = \langle \Lambda_n \rangle = \sum w_n \Lambda_n = \sum w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left( \frac{\partial}{\partial \lambda} \sum w_n E_n \right)_S = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \lambda} \right)_S .$$

Вероятность $w_n$ можно было внести под знак дифференцирования при постоянном значении энтропии, так как при этом условии постоянным остается и статистический вес Г и обратная ему величина $w_n$.

Постоянство же энтропии в процессе изменения $\lambda$ связано с тем, что выполнены условия равновесия. При таком изменении уровни энергии разных состояний изменяются по-разному, — какие-то возрастают, другие убывают. Например, при сжатии газа в цилиндре с поршнем, из-за столкновений с движущимся поршнем растут только компоненты скорости молекул, параллельные оси цилиндра. Однако тут же происходит обмен энергией в результате столкновений. Можно сказать для удобства рассуждений, что возрастает температура продольного по отношению к оси цилиндра движения, а вслед за тем — и поперечного. Поршень движется достаточно медленно, чтобы обе эти температуры оставались равны друг другу, что и обеспечивает постоянство энтропии. (Согласно (1) из раздела 1.3 $dS = 0$ при $\beta_1 = \beta_2$).

Итак, мы получили основное соотношение термодинамики

$$d\langle E\rangle = T\,dS + \Lambda d\lambda.$$

Если рассматривается несколько параметров, то в выражении для работы их вклады суммируются.

Легко проверить, что при $\lambda \equiv V \equiv L^3$ для газа обобщенная сила $\frac{\partial E}{\partial \lambda} = -P$, где $P$ — давление.

Пример 1. Идеальный газ, состоящий из $N$ частиц находится в поле тяжести. Пусть $\lambda \equiv Nmg$. Энергия одной частицы может быть разбита на два слагаемых:

$$\varepsilon = \varepsilon_\perp + \varepsilon_z,$$

где $\varepsilon_\perp$ не зависит от $g$, а $\varepsilon_z = mgz_{\max} = \frac{3}{2}mg\langle z\rangle$ — вклады в энергию частицы от горизонтального и вертикального движения.[12]

$$\varepsilon_z \propto (n_z g)^{2/3}; \quad \frac{1}{m}\cdot\frac{\partial \varepsilon_z}{\partial g} = \frac{2}{3}\cdot\frac{\varepsilon_z}{mg} = \frac{2}{3}\cdot z_{\max}.$$

Вычислим $\Lambda$:

$$\Lambda = \frac{\partial}{Nm\partial g}\Big(\sum w_n \sum_a (\varepsilon_\perp + \varepsilon_z)\Big) =$$

[12]Используя квазиклассическое правило квантования, $\oint p_z dz = 2\pi\hbar(n_z + 3/4)$, (и отбрасывая несущественную здесь добавку $3/4$) получаем

$\int_0^{z_{\max}} \sqrt{2m(\varepsilon_z - mgz)}dz = \pi\hbar n_z = \frac{2}{3}\sqrt{2g}mz_{max}^{3/2}$;

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

$$= \frac{1}{N}\sum w_n \sum_a \frac{2}{3} z_{\max} = \frac{1}{N}\sum_a \sum w_n \langle z_n \rangle = \langle z \rangle.$$

Итак, обобщенная сила есть высота центра тяжести столба газа .

Пример 2. Газ частиц со спинами $\frac{1}{2}$ в магнитном поле. Энергия одной частицы $\varepsilon = -\mu_z \mathcal{H}$, где проекция момента на магнитное поле $\mathcal{H}$ может принимать значения $\mu_z = \pm\mu$. ($\mu$ — магнитный момент частицы).

Энергия $N$ частиц

$$E = -\sum_a \mu_z \mathcal{H} = -\mu(N_\uparrow - N_\downarrow)\mathcal{H},$$

где $N_\uparrow$ и $N_\downarrow = N - N_\uparrow$ — количества частиц, спины которых ориентированы по магнитному полю и против него. Постоянство статистического веса $\Gamma = C_N^{N_\uparrow}$ (и энтропии) означает постоянство величин $N_\uparrow$ и $N_\downarrow$. Поэтому обобщенная термодинамическая сила, соответствующая величине магнитного поля, есть

$$\frac{\partial E}{\partial \mathcal{H}} = -\mu(N_\uparrow - N_\downarrow) = -\langle \mathcal{M} \rangle,$$

где $\mathcal{M}$ — магнитный момент системы.

Найдем зависимость намагниченности $M = \mathcal{M}/V$ от температуры. Газ магнитных диполей отличается от двухуровневой системы, рассматривавшейся в предыдущем разделе, только началом отсчета энергии. Поэтому

$$\frac{N_\downarrow}{N_\uparrow} = e^{-2\mu\mathcal{H}/T} \qquad (1)$$

и намагниченность

$$M = \frac{N\mu}{V}\,\frac{e^{\mu\mathcal{H}/T} - e^{-\mu\mathcal{H}/T}}{e^{\mu\mathcal{H}/T} + e^{-\mu\mathcal{H}/T}} = \frac{N\mu}{V}\,\mathrm{th}\frac{\mu\mathcal{H}}{T}. \qquad (2)$$

Магнитная восприимчивость

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)\Bigg|_{\mathcal{H}\to 0} = \frac{N\mu^2}{VT},$$

— эффект, называемый парамагнетизмом Паули.

Замечательной особенностью системы спинов является тот факт, что изменение величины магнитного поля при сохранении населенностей уровней равносильно изменению температуры системы, хотя бы никакого обмена энергией между спинами и не происходило. Можно сказать, что при

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

изменении величины однородного магнитного поля релаксация в системе спинов происходит мгновенно. [13]

На взаимодействии с такой системой спинов, охлаждающейся при уменьшении магнитного поля, основан, в частности, метод охлаждения вещества, содержащего парамагнитную примесь.

Изменив достаточно быстро направление поля на противоположное (но все-таки не слишком быстро, чтобы не сказались вихревые токи), можно получить и отрицательную температуру.

Все это возможно потому, что время выравнивания температур системы спинов (ядерных) и движения атомов (называемое временем спин–решеточной релаксации) бывает очень велико (до десятков минут).

При относительно медленном изменении магнитного поля происходит сразу же обмен энергией с движением атомов. При быстром — такой обмен не успевает происходить. Поэтому энтропия не изменяется либо при процессе быстром по отношению к времени спин-решеточной релаксации, либо при медленном.

В дальнейшем нам предстоит рассматривать макроскопические состояния тела, находящегося в контакте с другими телами, так что энергия его не является строго определенной. Определение энтропии тела, $S = \ln \Gamma(E)$, можно видоизменить так, чтобы оно годилось и для этого случая. Подставим $\Gamma = 1/w_k$ : $S = -\ln w_k$, где $w_k$ — вероятность одного (любого) состояния для замкнутого тела с энергией $E$. Определим теперь энтропию как $S = -\langle \ln w \rangle = -\sum w_k \ln w_k$, где суммирование производится по всем микроскопическим состояниям[14]. Для тела с фиксированной энергией все значения вероятностей доступных состояний одинаковы, так что усреднение ничего не меняет и определение совпадает с прежним. (Мы принимаем, что $w_k \ln w_k = 0$ при $w_k = 0$.)

## 1.5 Каноническое распределение

Пусть тело находится в термостате и может обмениваться с термостатом энергией только путем передачи тепла. (Работу исключаем, положив в простейшем случае $V = const$.) Поставим вопрос: какова вероятность $w_k$ того, что тело окажется в заданном микросостоянии?

Обозначим энергию тела $E$, энергию термостата — $E_0$. Тело и термостат образуют замкнутую систему. Ее энергия $E_{\text{полн}} = E_0 + E$ остается

[13] При изменении направления магнитного поля происходят гораздо более сложные явления.

[14] Именно такое определение энтропии было дано Больцманом (хотя буквально подобной формулы он не писал).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

постоянной. Статистический вес состояния тела $\Gamma_k = 1$ , а полный статистический вес системы $\Gamma_{\text{полн}} = \Gamma_0 \cdot \Gamma_k$ есть просто статистический вес термостата. Получили ответ:

$$w_k = A\Gamma_0(E_{\text{полн}} - E).$$

Отметим, что с ростом энергии $E$ вероятность состояния убывает. Удобно разложить по относительно малой величине $E$, но не статистический вес, так как $\Gamma(E)$ — слишком быстро изменяющаяся функция, а энтропию:

$$w_k = A\Gamma_0(E_{\text{полн}} - E) = Ae^{S_0(E_{\text{полн}}-E)};$$

$$S_0(E_{\text{полн}} - E) = S_0(E_{\text{полн}}) - E\frac{\partial S_0(E_{\text{полн}})}{\partial E_0} + \frac{E^2}{2}\frac{\partial^2 S_0}{\partial E_0^2} + ... =$$

$$= S_0(E_{\text{полн}}) - \frac{E}{T_0} - \frac{E^2}{2T_0^2 C_{V0}}.$$

Здесь использованы равенства

$$\frac{\partial}{\partial E}\frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V = -\frac{1}{T^2}\cdot\frac{1}{C_V}.$$

$C_{V0}$ — теплоемкость термостата, она пропорциональна числу частиц в термостате, т.е. очень велика, поэтому последнее слагаемое можно отбросить.

Тогда в разложении $S_0$ зависимость от $E$ остается только во втором слагаемом и для вероятности получается

$$w_k = \frac{1}{Z}e^{-E/T_0}.$$

Здесь $Z = \sum e^{-E_k/T_0}$ (сумма по всем микросостояниям тела) — нормировочный множитель, который носит название *статистическая сумма* [15]. Замечательно, что в итоге единственным параметром, характеризующим термостат, оказалась его температура. Это каноническое распределение. Его же называют распределением Гиббса. Вопрос рассмотрен.

Другой вопрос: какова вероятность того, что тело имеет энергию $E$?

Ответ: вероятность состояния надо умножить на число состояний с этой энергией $\Gamma(E)$:

$$W(E) = \Gamma(E)\cdot w_k = \Gamma(E)\cdot\frac{1}{Z}\cdot e^{-E/T_0} = \frac{1}{Z}e^{S(E)-E/T_0}.$$

[15] Часто используют жаргонные выражения “статвес”,“статсумма”.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Здесь $\Gamma(E)$ резко растет с энергией (если рассматриваемое тело не слишком мало), а $w_k \propto e^{-E/T_0}$ — резко убывает.

Функция $W(E)$ "сосредоточена" в очень узком пике. Поэтому энергия тела с подавляющей вероятностью ("почти всегда") оказывается в пределах этого пика. С высокой точностью можно считать, что наиболее вероятное значение энергии совпадает с ее средним значением, а энергия тела почти всегда равна $E = \langle E \rangle$. Чуть ниже мы определим ширину указанного пика.

Оказывается, что статистическая сумма

$$Z = \sum e^{-E_k/T} = \sum e^{-\beta E_k}$$

определяет все термодинамические свойства тела. В частности, среднее значение энергии тела в термостате

$$-\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \cdot \sum E_n e^{-\beta E_n} = \sum E_n w_n = \langle E \rangle;$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z, \quad \text{так как } d\beta = -\frac{dT}{T^2}.$$

Воспользуемся статистической суммой $Z(T)$ для вычисления полуширины распределения вероятностей по энергиям $\Delta E = \sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}$:

$$\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{1}{Z} \sum E_n^2 e^{-\beta E_n} = \sum w_n E_n^2 = \langle E^2 \rangle;$$

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \cdot \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2;$$

$$-\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2.$$

В итоге

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = T^2 C_V.$$

Так как теплоемкость тела обычно пропорциональна числу $N$ составляющих его атомов $C_V \propto N$, то $\Delta E \propto \sqrt{N}$, так что $\frac{\Delta E}{E} \propto 1/\sqrt{N} \ll 1$. Распределение вероятностей различных значений энергии $W(E)$, действительно, имеет очень острый максимум. Такова же оценка соответствующего отклонения значения температуры тела от наиболее вероятного: $\Delta T/T \propto 1/\sqrt{N}$ — флуктуации температуры тем больше, чем меньше тело.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Энтропия тела в термостате определяется как $S = -\langle \ln w_n \rangle$:

$$S = -\sum w_n \ln w_n = -\sum \frac{e^{-E_n/T}}{Z} \ln\left(\frac{e^{-E_n/T}}{Z}\right) =$$

$$= -\sum w_n \left(-\frac{E_n}{T} - \ln Z\right) = \frac{\langle E \rangle}{T} + \ln Z.$$

Отсюда

$$-T \ln Z = \langle E \rangle - TS = F(T, \lambda)$$

— это свободная энергия, причем выраженная через температуру и термодинамические координаты $\lambda$.

Проверим, что полный дифференциал

$$dF = \frac{\partial F}{\partial T} dT + \frac{\partial F}{\partial \lambda} d\lambda$$

равен $-SdT + \Lambda d\lambda$.

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} T \ln Z = -\ln Z - T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{F}{T} - \frac{E}{T} = -S;$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = -T \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda} = -\frac{T}{Z} \frac{\partial}{\partial \lambda} \sum e^{-E_n(\lambda)/T} =$$

$$= -\frac{T}{Z} \cdot \sum e^{-E_n/T} \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial E_n}{\partial \lambda}\right) = \sum w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \right\rangle = \Lambda.$$

Мы нашли, таким образом, второй способ решения задачи определения термодинамических свойств системы по ее энергетическому спектру. Это способ, применяемый чаще, чем подсчет статистического веса.

Чем различаются два ответа? Решение, основанное на микроканоническом распределении, определяет $S(E, \lambda)$, а на каноническом — $F(T, \lambda)$. Если можно пренебречь флуктуациями, то оба решения приводят к одним и тем же уравнению состояния, теплоемкости и т.д., разница только в удобстве вычислений. Тут, как правило, выигрывает каноническое распределение.

Если мысленно разделить тело на относительно малые, но все еще макроскопические части, то для каждой из них остальная часть тела будет играть роль термостата и при этом не очень-то важно, строго фиксирована энергия этого термостата или чуть-чуть флуктуирует: термостат в распределении “представлен” только температурой, а ее флуктуации

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

очень малы,— флуктуации температуры любой малой части, как мы знаем, гораздо больше. Термодинамические же функции тела получаются суммированием вкладов от отдельных частей. В той мере, в какой эти условия выполнены, канонический подход даст правильные термодинамические свойства и для теплоизолированной системы [16].

Различия могут проявиться для очень малых тел.

Приведем пример вычисления статистической суммы. Пусть "тело" в термостате — это совокупность $N$ частиц, каждая из которых может находиться в одном из двух состояний — с энергиями $\varepsilon_1$ и $\varepsilon_2$.

В таком случае энергия тела $E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon^{(i)}$, где энергия $i$-й по счету частицы $\varepsilon^{(i)}$ может принимать любое из двух значений $\varepsilon_1$ или $\varepsilon_2$. Статистическую сумму можно представить в виде

$$Z = (e^{-\varepsilon_1/T} + e^{-\varepsilon_2/T})(e^{-\varepsilon_1/T} + e^{-\varepsilon_2/T}) \ldots (e^{-\varepsilon_1/T} + e^{-\varepsilon_2/T}),$$

где каждая скобка отвечает одной из частиц. Действительно, открывая скобки, мы фактически будем перебирать все возможные состояния каждой из частиц. Таким образом, $Z = z^N$, где $z = e^{-\varepsilon_1/T} + e^{-\varepsilon_2/T}$ — статсумма, рассчитанная для одной частицы. Определенное упрощение по сравнению с расчетом для замкнутой системы достигается за счет того, что энергия системы в термостате может принимать все возможные значения.

Свободная энергия

$$F = -T \ln Z = -NT \ln z = -NT \ln(e^{-\varepsilon_1/T} + e^{-\varepsilon_2/T}).$$

Теперь можно было бы выразить энтропию, энергию, теплоемкость системы, но эти величины мы уже находили, используя микроканоническое распределение.

В некотором смысле задача статистической физики — определение макроскопических свойств системы по микроскопическим — решена (даже двумя способами). В дальнейшем остаются частные ( и самые интересные) задачи.

Заметим, наконец, что найденные распределения по состояниям могут относиться и к малым, даже микроскопическим "телам", вплоть до отдельных молекул. Разумеется, термодинамические величины для таких тел не могут быть введены. Впрочем, как можно видеть из приведенных

[16] Позже будет показано, что флуктуации объемов отдельных частей не повлияют на флуктуации их температур.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

выше примеров, можно было бы определить и рассчитать, например, "теплоемкость одной частицы", $c = C/N$ ($C$ — теплоемкость $N$ частиц).

Можно представить статистическую сумму и среднее значение любой величины в весьма компактном виде. Пусть $\hat{H}$ — гамильтониан тела, помещенного в термостат, $E_n$ и $\psi_{nk} \equiv |nk\rangle$ — его собственные значения и собственные функции. Заметим, что в $\hat{H}$ не включено взаимодействие тела с термостатом.

Статистическую сумму тела можно записать в виде

$$Z = \sum \langle nk|e^{-\hat{H}/T}|nk\rangle = Sp\left(e^{-\hat{H}/T}\right),$$

а среднее значение какой-либо величины $A$, относящейся к этому телу, в виде

$$\langle A\rangle = \sum \langle nk|\hat{A}e^{-\hat{H}/T}|nk\rangle/Z = Sp\left(\hat{A}\hat{\rho}\right),$$

где

$$\hat{\rho} = e^{-\hat{H}/T}/Z.$$

Оператор $\hat{\rho}$ называют *статистическим оператором.*

Собственные значения гамильтониана практически всегда вырожденные. Приведенные выражения не зависят от того, какой набор функций $|nk\rangle$ будет выбран. Это позволяет, между прочим, выбирать эти функции наиболее удобными для конкретного расчета.

Но не следует думать, что имея компактную запись для средних значений величин, нам остается только включить (в своей голове) "вычислительную машину".

Пусть, например, рассматриваемое "тело" представляет собой пар с капелькой воды. Тогда полное усреднение, подразумеваемое в приведенных формулах, означало бы равномерное "размазывание" капельки по всему объему. Для задач, которые могли бы быть нам интересны (скажем, определение равновесного значения плотности капельки), подобное усреднение совершенно неприемлемо.

Еще пример, с которым мы встретимся далее, — возникновение спонтанной намагниченности в системе взаимодействующих друг с другом магнитных моментов в отсутствие внешнего поля. Направление возникающего момента может быть любым, поэтому среднее значение его равно нулю. Прием, позволяющий найти величину спонтанного момента, состоит в том, чтобы "включить" слабое внешнее поле, фиксирующее направление момента, а затем устремить это поле к нулю.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Подобный прием для определения *квазисредних* (в гораздо менее очевидных случаях) использован в работе [12].

Задача.

Найти теплоемкость двухуровневой системы с сильно вырожденным верхним уровнем.

## 1.6 Усреднение по времени и по ансамблю

Обычно в квантовой механике под средним значением какой-нибудь величины понимают “среднее по ансамблю”, полагая, что исследуется, скажем, миллион одинаковых атомов, поставленных в одинаковые условия, — “ансамбль”. Аналогичную ситуацию можно иметь в виду, если идет речь, например, о распределении молекул газа по скоростям.

Однако для макроскопической системы, скажем, газа в каком–то баллоне, подобное рассуждение является подчеркнуто риторическим, ансамбль одинаковых баллонов с газом является “только мысленно возможным”. Тем не менее в статистической физике мы практически всегда подразумеваем усреднение по ансамблю. Реально же наблюдается обычно среднее по времени. Можно ли доказать, что находимые нами средние совпадают со средними по времени?

Попытки доказать это для замкнутой системы, описываемой классической механикой, основаны на представлении, что точка в 2s–мерном пространстве канонических переменных (напимер, координат и импульсов), изображающая состояние системы, (s — число степеней свободы) обойдет всю поверхность постоянной энергии и равномерно “заполнит” ее. Это так называемая эргодическая гипотеза, которой когда–то уделяли большое внимание. Однако время, за которое это могло бы произойти, заведомо столь велико, что во много раз превышает возможности наблюдения (и возраст Вселенной). (Для математических иследований задача об *эргодичности* той или иной системы остается привлекательной.)

Скорее всего, упомянутое выше сведение микроканонического распределения к каноническому — для малых частей замкнутой системы,— показывает, на каком пути можно ожидать успешного доказательства. За достаточно малый промежуток времени (для газа — за время нескольких свободных пробегов молекулы) устанавливается равновесие в каждой из малых частей системы, и такая выборка состояний оказывается достаточно представительной для всей большой системы. Пожалуй, лучше было бы вести речь не о “доказательстве”, а об определении условий,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

при которых можно наблюдать заметные отклонения от находимых в статистической физике закономерностей.

Есть много работ, посвященных этому кругу вопросов. Не выработана даже безусловно принимаемая всеми постановка задачи. Впрочем, правильная постановка задачи означала бы, по-видимому, более половины решения. Более в этом курсе мы почти не будем касаться вопросов обоснования статистической физики.

## 2 Больцмановский идеальный газ

Будем рассматривать газ в термостате, причем такой, что состояние одной молекулы никак не влияет на состояние других.

Это означает прежде всего малость взаимодействия: потенциальная энергия взаимодействия молекулы с окружающими мала в сравнении с кинетической энергией молекулы: $\langle u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\rangle \ll \langle \frac{mv^2}{2}\rangle$ — это определение *идеального газа.*

Возможно также взаимное влияние частиц, связанное с их тождественностью. Например, известен принцип Паули, "запрещающий" двум электронам занимать одно и то же квантовое состояние. Подобное влияние будет несущественным, если количество квантовых состояний, в которых могут реально находиться молекулы газа, во много раз превышает число молекул.

Газ, удовлетворяющий этому условию, называется *больцмановским.* Число квантовых состояний определяется с помощью квазиклассического приближения через характерный, типичный импульс молекулы $p_{\text{хар}}$; $p_{\text{хар}}^2/2m \sim T$.

$$\frac{V p_{\text{хар}}^3}{(2\pi\hbar)^3} \gg N,$$

где $N$ - число частиц, или

$$\frac{V(mT)^{3/2}}{\hbar^3} \gg N.$$

Таким образом, речь идет о достаточно горячем и разреженном газе. Для обычных газов это условие практически всегда выполнено. При охлаждении и сжатии раньше, чем оно нарушится, сильно нарушается условие идеальности.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Это же условие можно представить еще в виде $a^3 \gg \lambda_{\text{хар}}^3$, где $\lambda_{\text{хар}} = 2\pi\hbar/p_{\text{хар}}$ — характерная для молекулы длина волны де Бройля, $a = (V/N)^{1/3}$ — среднее расстояние между молекулами. Расстояния между молекулами велики по сравнению и их длиной волны де Бройля, можно было бы построить волновые пакеты отдельных молекул, которые не перекрывались бы.

## 2.1 Распределение Максвелла

Если такой газ находится в равновесном состоянии, то очень просто записать функцию распределения по состояниям для отдельных молекул газа. Достаточно рассматривать отдельную молекулу как "тело", находящееся в термостате, состоящем из остальных. Вероятность того, что молекула находится в определенном квантовом состоянии с энергией $\varepsilon$ равна

$$w = \frac{1}{z} e^{-\varepsilon/T},$$

где $z$ - статистическая сумма, взятая по всем состояниям молекулы. Такое распределение принято называть распределением Больцмана. (В дальнейшем величины, относящиеся к одной частице, мы будем обозначать малыми буквами). Можно ввести также среднее число молекул $\langle n_i \rangle$ в состоянии $|i\rangle$ с энергией $\varepsilon_i$ (его называют также среднее *средним числом заполнения*). Согласно распределению Максвелла в равновесном состоянии

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{z} e^{-\varepsilon/T}.$$

Энергия молекулы всегда разделяется на сумму кинетической и каких-то добавок (вращение, колебания и т.п.), а распределение — на произведение распределений по кинетической энергии и по добавкам. Поэтому распределение по кинетической энергии оказывается независимым и имеет вид, известный как распределение Максвелла:

$$dw = \frac{1}{z} e^{-p^2/2mT} \cdot \frac{dV d^3p}{(2\pi\hbar)^3},$$

где $dV d^3p/(2\pi\hbar)^3$ - количество рассматриваемых состояний с данной энергией (число ячеек фазового пространства). Статистическая сумма

$$z = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-p^2/2mT} d^3p = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_x^2/2mT} dp_x \right)^3 = V \left( \frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Если есть внешнее поле $U(\mathbf{r})$, то энергия

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2} + U(\mathbf{r})$$

и в вероятности появляется множитель $e^{-U(\mathbf{r})/T}$ (распределение Больцмана), а при вычислении $z$ множитель $V$ заменяется на

$$\int e^{-U(\mathbf{r})/T} dV.$$

Этот вывод можно сделать, опираясь на классическое распределение $w \propto e^{-H(\mathbf{r},\mathbf{p})/T}$. Покажем, как можно получить это распределение, стартуя от квантового. Ограничимся одномерным случаем, для которого у нас есть готовые формулы квазиклассического приближения.

Вероятность обнаружить частицу в интервале $(x, x+dx)$ равна

$$dw = \sum_n w_n |\psi_n(x)|^2 dx, \quad \text{где} \quad w_n = w(\varepsilon_n) = \frac{1}{z} e^{-\varepsilon_n/T}.$$

В квазиклассическом приближении нормированная волновая функция

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2\omega}{\pi v}} \sin \int p dx, \quad v = \sqrt{\frac{2}{m}[\varepsilon_n - U(x)]}.$$

После усреднения по быстрым осцилляциям

$$|\psi_n|^2 \Rightarrow \frac{\omega}{\pi v}.$$

От суммирования по $n$ (с $dn = 1$) перейдем сначала к суммированию по $d\varepsilon_n = \hbar\omega dn$:

$$dw = \sum w_n \frac{d\varepsilon_n}{v\hbar\pi} dx,$$

а затем — по $dp = \frac{d\varepsilon_n}{v}$, ($p$ — согласно уравнению Гамильтона — импульс). В рамках квазиклассического приближения суммирование можно заменить интегрированием. При этом будем иметь в виду, что одному значению $\varepsilon_n$ и $x$ соответствуют два значения $p$ — разных знаков. Будем считать, что интегрирование проводится по всем значениям $p$, и поэтому разделим интеграл на 2:

$$dw = \int w(\varepsilon(x,p)) \frac{dpdx}{2\pi\hbar}, \quad \varepsilon(x,p) = \frac{p^2}{2m} + U(x). \qquad (*)$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Статсумма вычисляется путем интегрирования по всем значениям $x$ и $p$, как и было сказано выше.

Если можно говорить с достаточной точностью об одновременно определенных $x$ и $p$ (разумеется, в рамках соотношения неопределенностей), то мы приходим к классическому распределению

$$dw = \frac{1}{z} e^{-\varepsilon(x,p)/T} \frac{dpdx}{2\pi\hbar}. \qquad (**)$$

Заметим, что конкретный вид функции $w(\varepsilon)$ в этом выводе не играл роли.

В данном случае усреднение можно представлять себе как результат последовательного выполнения квантового и статистического усреднений. Более того, в процессе движения нескольких очень слабо взаимодействующих частиц можно наблюдать такие усреднения. Иллюстрацией этого может служить рис.1, на котором представлены траектории шариков, движущихся по наклонному биллиардному столу (разумеется, это компьютерная модель). Точки, изображающие положения центров шариков, выведены на экран через равные промежутки времени, так что концентрация их оказывается пропорциональна вероятности обнаружить шарик вблизи данной точки, т.е. $|\psi(\mathbf{r})|^2$.

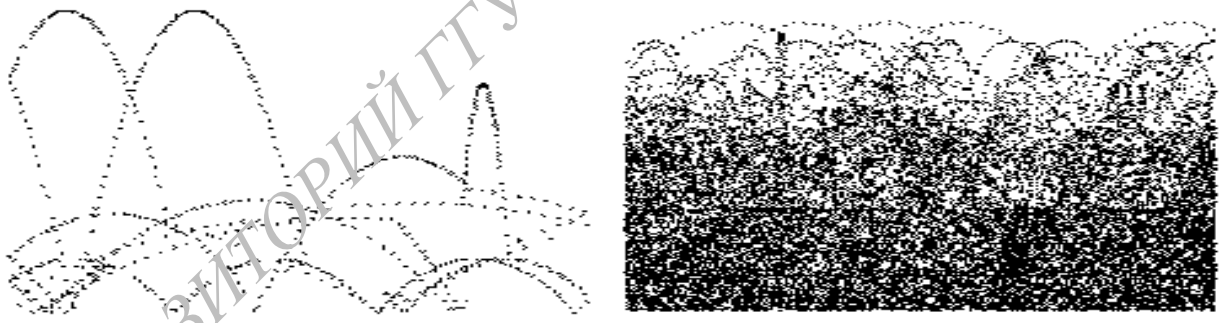


Рис. 1: *Следы шариков, двигающихся по наклонному биллиардному столу, поставлены через равные промежутки времени. Слева — за короткий интервал времени. Для участка траектории наиболее вероятно наблюдение шарика вблизи вершины параболы. Справа — после многих столкновений шариков друг с другом. Видно, как возникает больцмановское распределение.*

К вопросу о функции распределения частиц при наличии достаточно плавно изменяющегося внешнего поля $U(\mathbf{r})$ можно подойти и по-другому. Разобьем мысленно пространство на участки, в пределах каждого из которых можно считать поле приблизительно постоянным. Тогда можно будет смотреть на значения $U(\mathbf{r})$ на каждом из участков как на низший уровень энергии. Этого достаточно, чтобы записать распределения

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

(*),(**). Этот подход к выводу распределения Больцмана отвечает условиям, когда длина свободного пробега молекул мала в сравнении с масштабом неоднородностей.

Если же поле не плавное, то распределение будет совсем иным. Например, для электронов в переменном периодическом поле внутри кристалла воздействие поля приведет, как мы знаем, к появлению запрещенных зон и т.п.

Отметим, наконец, что для распределения по состояниям молекул вполне применимо представление об "ансамбле" тел, о котором шла речь в предыдущем разделе, поскольку эти "тела" (молекулы) являются микроскопическими. Несомненно, величины, относящиеся к отдельным молекулам (например, средняя энергия, средняя величина относительной скорости молекул и т.п.), могут быть найдены как путем усреднения по ансамблю, так и усреднением по времени (чем мы не занимаемся).

Распределение Максвелла может быть получено также как следствие картины столкновений частиц (см. зад.2 к разделу 14.4).

ЗАДАЧИ.

1. Сколько воды испарится при $20^0$C за 1 с с 1 см$^2$ её поверхности, обдуваемой сухим воздухом? Давление насыщенных паров при $20^0$C равно 18 мм рт. ст.

   Какой поток тепла должен бы подводиться к поверхности: чтобы обеспечить такую скорость испарения?

2. Пусть вероятность столкновений молекул максвелловского газа определяется сечением столкновения, зависящим от их относительной скорости: $\sigma = \sigma_0(1 + v_0^2/v_{\text{отн}}^2)$. Найти частоту столкновений и среднюю длину свободного пробега молекул.

3. Зависимость эффективного сечения реакции $D + T \to He + n$ от энергии $\varepsilon$(эВ) дейтрона в системе покоя ядра трития $\sigma = (a/\varepsilon)\exp(-b/\sqrt{\varepsilon}$ где $a = 6 \cdot 10^{-172}/, b = 1,5 \cdot 10^{31/2}$. Определить число нейтронов, образующихся за 1 с в 1 см$^3$ плазмы в зависимости от концентраций $n_D$ и $n_T$ и температуры $T$. В частности, при $T = 10^6, 10^7, 10^8 K$.

4. Оценить количество $N$ молекул в аудитории с кинетической энергией не менее $\varepsilon_0$ для $\varepsilon_0$=1,2,3,4 эВ (согласно распределению Максвелла). Для случая, когда окажется $N \ll 1$, оценить время, спустя которое появится хотя бы одна молекула с такой энергией.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## 2.2 Термодинамические функции идеального газа

Найдем статистическую сумму одноатомного газа, для молекул которого энергия — только кинетическая энергия. При ее вычислении можно применить такие же соображения, как при вычислении для двухуровневых частиц. Дело не меняется от того, что в нашем случае уровней не два, а бесконечно много, статистическая сумма $Z$ газа, состоящего из $N$ частиц может быть выражена через статсумму $z$ одной частицы.

Необходимо только принять во внимание еще одно соображение. В квантовой механике есть принцип тождественности частиц. Состояния, которые отличаются одно от другого только тем, что две такие частицы обменялись своими координатами, на самом деле — просто одно состояние[17]. Если мы запишем $Z = z^N$, то тождественность частиц газа не будет учтена. Тот факт, что число частиц мало по сравнению с числом занятых ими ячеек фазового пространства, означает, что все частицы оказываются в разных состояниях, любая перестановка частиц — будь они различимы — приводила бы к новому состоянию. Поэтому учет тождественности сводится в данном случае к тому, что $z^N$ следует разделить на число возможных перестановок: $Z = z^N/N!$; для $N!$ при $N \gg 1$ воспользуемся формулой Стирлинга,

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N}.$$

Свободная энергия[18]:

$$F = -T \ln \frac{z^N}{N!} = -NT \ln \frac{eV(mT)^{3/2}}{N(2\pi\hbar^2)^{3/2}}.$$

Отсюда находятся уравнение состояния и энтропия

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V};$$

$$S = N \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N \ln T + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) + \frac{5}{2} N.$$

Отметим, что энтропия определена полностью, а не с точностью до произвольной постоянной. Переход $T \to 0$ в этих формулах не предусмотрен, газ перестал бы быть больцмановским (а еще раньше — идеальным).

[17] Волновые функции тождественных частиц $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ...)$ и $\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, ...)$ отвечают одному и тому же состоянию. Тождественными являются все электроны, все протоны, все атомы одного вещества, находящиеся в одном и том же квантовом состоянии (скажем, в основном),... В перестановках должны участвовать все координаты, включая спиновые.

[18] Слагаемое $\sim \ln N$ очень мало по сравнению со слагаемыми $\sim N$ и всегда может быть отброшено.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Теплоемкость: $C_V = \frac{3}{2}N$.

Если бы мы не учли тождественность частиц, то зависимость от объема и числа частиц была бы парадоксальной — свободная энергия не была бы аддитивной при объединении нескольких объемов газа в один. Этот парадокс отметил еще Гиббс. Замечательно, что он угадал, что в выражение $Z$ нужно добавлять множитель $1/N!$ — задолго до открытия квантовой механики.

## 2.3 Теплоемкость двухатомного газа

Уровни энергии молекулы можно оценить, учитывая, что масса электрона мала по сравнению с массой иона $m/M \sim 10^{-4}$. Для электронов в молекуле применимо *адиабатическое приближение*. Рассматривая их движение, можно считать ионы неподвижными. В итоге уровни энергии электронов будут зависеть от расстояний между ионами.

Взаимодействия ионов в молекуле складывается из их электростатического взаимодействия и энергии электронов. Эта сумма для пары ионов имеет вид потенциальной ямы, причем ее глубина и ширина определяются уровнями энергии электронов. Для оценок удобно использовать атомные единицы: длина $a_\text{Б} \sim 10^{-8}$ см, энергия $\varepsilon_0 = e^2/a_\text{Б} \sim 30$ эВ. (Наименования единиц типа “атомная единица длины” и т.п. мы далее опускаем). Грубая оценка сводится к тому, что расстояние между атомами $r_0 \sim 1$ и глубина ямы $u_0 \sim 1$.

Так как комнатная температура $\sim 1/40$ эВ$\sim 10^{-3}$, то яма достаточно глубокая. Сделаем разложение вблизи минимума:

$$u(r) = u(r_0) + \frac{u''(r_0)}{2}x^2.$$

Введем коэффициент жесткости связи в молекуле $k = u''(r_0) \sim 1$. Оценим частоту колебаний:

$$\omega \sim \sqrt{\frac{k}{M}} \sim \frac{1}{\sqrt{M}} \sim 10^{-2}.$$

Момент инерции молекулы $I \sim Mr_0^2 \sim 10^4$.

Энергия молекулы складывается из электронной ($\varepsilon_0 = u(r_0)$) [19], колебательной, вращательной [20] и поступательной:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} + \frac{p^2}{2M}.$$

[19] Энергия диссоциации равна $\varepsilon_0 - \hbar\omega/2$.

[20] Мы считаем, что суммарные значения спинового и орбитального моментов электронов в мо-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Для $\varepsilon_0$ разность между уровнями $\sim 1$; для колебаний $\sim M^{-1/2}$, для вращения $\sim M^{-1}$, поступательное движение имеет практически непрерывный спектр.

Вероятность состояния молекулы $w \propto e^{-\varepsilon/T}$ разбивается на произведение вероятностей.

Поступательное движение не отличается от того, что есть для одноатомного газа. Вклады в энергию и теплоемкость $E = \frac{3}{2}NT; c_V = C_V/N = \frac{3}{2}$.

Вклад вращательного движения при комнатной температуре существенен. Квант вращательной энергии $\hbar^2/2I \sim \hbar^2/2Mr_0^2$, где $M$ — приведенная масса. Для водорода $\hbar^2/2I = 85,4^o\mathrm{K}$, для других молекул — заметно меньше. Находим энергию в расчете на одну молекулу:

$$z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{-\hbar^2 l(l+1)/2IT}; \quad \varepsilon_{rot} = -\frac{\partial \ln z_{rot}}{\partial \beta}.$$

Суммирование можно формально распространить до бесконечности, большие значения $l$ все равно вклада давать не будут.

Легко изобразить $c_{rot}(T)$ с учетом нескольких уровней. При $T \ll \hbar^2/2I$ существенны только два нижних уровня, с повышением температуры "включаются" и следующие. Уже три уровня с хорошей точностью воспроизводят зависимость вплоть до $T \sim \hbar^2/2I$; при этом наблюдается максимум, возникающий подобно максимуму для двухуровневой системы.

При $T \gg \hbar^2/2I$ можно суммирование заменить интегрированием:

$$z_{rot} = \int_0^{\infty} dl(2l+1)e^{-\hbar^2 l(l+1)/2IT} = \frac{2IT}{\hbar^2}.$$

$$\varepsilon_{rot} = T^2\frac{\partial \ln z_{rot}}{\partial T} = T; \quad c_{rot} = 1.$$

Вклад колебаний в теплоемкость существенен начиная с температур $T \sim \hbar\omega \sim 1000\mathrm{K}$. При вычислении статистической суммы суммируем геометрическую прогрессию:

$$z_{vib} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\hbar\omega(n+1/2)/T} = \frac{e^{-\hbar\omega/2T}}{1-e^{-\hbar\omega/T}};$$

лекуле равны нулю. Для многих молекул это справедливо. Если же это условие не выполнено, то можно представлять себе вращение молекулы, как вращение гантели с встроенным в нее гироскопом. В этом случае вращательные уровни иные, но зависимость от вращательных квантовых чисел сводится к приведенной в тексте для высоко возбужденных уровней. Высокотемпературный предел теплоемкости тот же.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

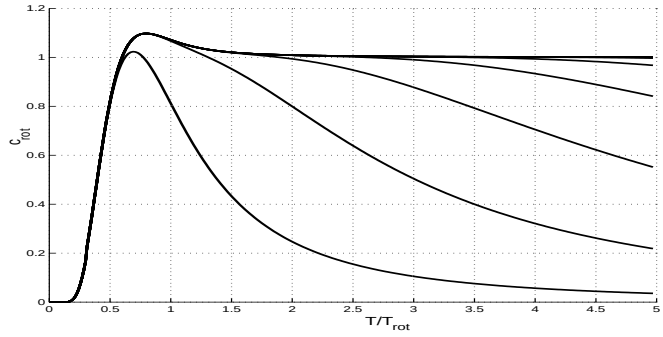



Рис. 2: *Вращательная теплоемкость в зависимости от температуры. Учитывается 2,3,...,7 вращательных уровней. Температура измерена в единицах* $T_{rot} = \hbar^2/2I$.

$$\varepsilon_{vib} = T^2 \frac{\partial \ln z}{\partial T} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} = \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T};$$

$$c_{vib} = \left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^2 \operatorname{sh}^{-2} \frac{\hbar\omega}{2T}.$$

Колебательная теплоемкость возрастает монотонно от нуля при $T \ll \hbar\omega$ до $c_{vib} = 1$ при $T \gg \hbar\omega$, причем в основном — в области $T \sim \hbar\omega$.

Электронные возбуждения имеют величину, сравнимую с энергией диссоциации молекулы; “разорванное”состояние молекулы имеет несколько большую энергию, чем возбужденное и гораздо больший статистический вес[21]. Поэтому в области температур, где могли бы дать вклад в теплоемкость электронные возбуждения, газ оказывается уже диссоциировавшим.

Итак, суммарная теплоемкость двухатомного газа растет “ступеньками”от $c_V = \frac{3}{2}$ при $T < \hbar^2/I$ до $c_V = \frac{5}{2}$ при $T < \hbar\omega$ и, наконец, до $c_V = \frac{7}{2}$ — до температур, при которых происходит диссоциация.

Теплоемкость многоатомных газов также складывается из вкладов поступательного движения, вращения и колебаний. При высоких температурах проявляются добавки, обусловленные, например, взаимным влиянием колебаний и вращения молекул.

ЗАДАЧИ.

1. Изобразить схематически “ступеньки” в зависимости $C(T)$ для водяного пара, углекислого газа (молекула линейная), этилена ($C_2H_6$ — две пирамиды $CH_3$, соединенные вершинами — атомами углерода; при малых энергиях одно из нормальных колебаний имеет вид

[21] Вспомним о двухуровневой системе с сильно вырожденным верхним уровнем, см. задачу к разделу 1.5.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф.Скорины

крутильных колебаний вокруг оси $C-C$, при повышении энергии крутильные колебания сменяются вращением вокруг той же оси).

2. Найти поправки к теплоемкости двухатомного газа, обусловленные ангармоническими поправками к энергии взаимодействия атомов в молекуле: $\delta U = -\alpha x^3 + \beta x^4$, где $\alpha = -u'''(r_0)/6$, $\beta = u^{IV}(r_0)/24$, $x = r - r_0$.

3. Найти изменение момента инерции молекулы, вызванное ее "тепловым расширением".

## 2.4 Отсутствие магнетизма классического газа. Диамагнетизм Ландау

Рассмотрим газ заряженных частиц, находящийся в состоянии равновесия в некотором объеме. Статистическая сумма частицы

$$z = \int e^{-H(\mathbf{p},\mathbf{r})/T} d^3p d^3r.$$

Гамильтониан частицы в магнитном поле

$$H = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + U(\mathbf{r}).$$

Сделаем замену переменных:

$$\mathbf{P} = \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}.$$

При этом статистическая сумма принимает вид

$$z = \int e^{-P^2/2mT - U(r)/T} d^3P d^3r,$$

и не зависит от магнитного поля. Вместе с ней не зависят от наличия поля и термодинамические функции. Классический газ заряженных частиц не является магнетиком. Это теорема Бора– ван-Левен.

Если же учесть отличие от классического приближения — дискретность уровней энергии для движения поперек магнитного поля, — то магнитные свойства появляются.

Напомним, что уровни энергии заряженной частицы в однородном магнитном поле $\mathcal{H}$, направленном вдоль оси $z$, равны

$$\varepsilon_{n,p_z} = \frac{p_z^2}{2m} + \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \text{ где } \quad \omega = \frac{e\mathcal{H}}{mc}, \quad n = 0, 1, 2, ...,$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

и имеют кратность вырождения, не зависящую от $n$. Поэтому вклад в статистическую сумму движения в направлении, перпендикулярном магнитному полю, равен

$$z_\perp = g\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left[-\frac{\hbar\omega}{T}\left(n+\frac{1}{2}\right)\right] = \frac{g}{2\mathrm{sh}(\mu\mathcal{H}/T)}, \text{где} \quad \mu = \frac{e\hbar}{2mc}.$$

При $T \gg \mu\mathcal{H}$ получаем, $z_\perp = gT/2\mu\mathcal{H}$, что должно совпадать с классическим значением, и, в частности, не должно зависеть от $\mathcal{H}$. Поэтому $g = \tilde{g}\mathcal{H}$, где $\tilde{g}$ от $\mathcal{H}$ не зависит.

Зависящий от $\mathcal{H}$ вклад в свободную энергию газа из $N$ частиц равен

$$F_{\mathcal{H}} = -NT\ln\frac{\mathcal{H}}{\mathrm{sh}\frac{\mu\mathcal{H}}{T}},$$

а магнитный момент

$$M = -\frac{\partial F_{\mathcal{H}}}{\partial\mathcal{H}} = NT\left(\frac{1}{\mathcal{H}} - \frac{\mu}{T}\mathrm{cth}\frac{\mu\mathcal{H}}{T}\right).$$

При $T \gg \mu\mathcal{H}$ получаем $M = -N\mu^2\mathcal{H}/3T$. Как и следовало ожидать, в пределе $T \to \infty$ магнитный момент обращается в нуль. Однако найденная здесь величина $M$ сопоставима с найденным ранее эффектом поляризации спинов.

Это диамагнетизм, обнаруженный Ландау. Этот диамагнетизм на $\frac{1}{3}$ компенсирует парамагнетизм Паули. Так же обстоит дело и для случая, когда электронный газ подчиняется не распределению Больцмана, а распределению Ферми.

Задача

1. Больцмановский газ заряженных частиц находится в поле $U = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$ и постоянном однородном магнитном поле, направленном по оси $z$. Пренебрегая взаимодействием зарядов между собой, найти магнитный момент газа. Выразить магнитную восприимчивость при $T \ll \hbar\omega$ и при $T \gg \hbar\omega$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

# 3 Большое каноническое распределение Гиббса

## 3.1 Некоторые условия равновесия

Пусть тело в термостате имеет температуру термостата, но находится поначалу само по себе в неравновесном состоянии (характеризуемом

каким-то параметром $x$), а затем переходит к равновесному состоянию. При таком переходе должна возрастать полная энтропия замкнутой системы — тела и термостата:

$$S_{\text{полн}} = S_0 + S, \quad \Delta S_{\text{полн}} \geq 0.$$

Это условие неудобно для расчетов, так как для его использования надо было бы знать энтропию термостата. Используя тот факт, что в течение всего процесса установления равновесия термостат пребывает в равновесном состоянии, можно преобразовать это условие к такому виду, что в него будет входить только температура термостата.

Происходит обмен теплотой между телом и термостатом

$$\Delta E = \delta Q = -\Delta E_0,$$

причем состояние термостата остается равновесным, так что изменение его энтропии

$$\Delta S_0 = -\frac{\delta Q}{T_0};$$

отсюда

$$\Delta S_{\text{полн}} = \Delta S - \frac{\Delta E}{T_0} = \frac{T_0 \Delta S - \Delta E}{T_0} = -\frac{\Delta(E - T_0 S)}{T_0} =$$

$$= -\frac{\Delta F(T_0, V, x)}{T_0} \geq 0.$$

Итак, $\Delta F(T_0, V, x) \leq 0$ при $T_0 = \text{const}, V = \text{const}$: если тело находится в термостате и над ним не совершается работа, то прочие макроскопические параметры, определяющие состояние тела, приходят к таким значениям, при которых свободная энергия минимальна.

Рассмотрим еще одну задачу: термостат является одновременно и баростатом, тело может изменять объем — найти условия равновесия. Можно было бы решить ее почти так же, как первую. Продемонстрируем другой способ, сходный с рассуждениями при выводе канонического распределения.

Вероятность определенного квантового состояния тела, при котором его объем равен $V$, а энергия — $E$ определяется статистическим весом состояний термостата:

$$W_n = \frac{\Gamma_0(E_{\text{полн}} - E, V_{\text{полн}} - V)}{\Gamma_{\text{полн}}(E_{\text{полн}}, V_{\text{полн}})} \propto e^{S_0(E_{\text{полн}} - E, V_{\text{полн}} - V)}.$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Разлагаем энтропию термостата

$$S_0 = S_0(E_{\text{полн}}, V_{\text{полн}}) - \frac{E}{T_0} - \frac{P_0 V}{T_0} + ...$$

(Использовали равенство $\left(\frac{\partial S_0}{\partial V_0}\right)_E = \frac{P_0}{T_0}$, которое следует из $dE = TdS - PdV$). Тогда

$$W(E,V) \propto e^{S+S_0} \propto e^{S-(E+P_0V)/T_0} = e^{-(E+P_0V-T_0S)/T_0}.$$

Отсюда следует, что в состоянии равновесия величина $E + P_0V - T_0S$ имеет минимум. Вспомним потенциал Гиббса:

$$\Phi(T,P,x) = E + PV - TS$$

Условие равновесия

$$\frac{\partial}{\partial x}\Phi(T_0, P_0, x) = 0.$$

Рассмотрим теперь задачу о равновесии двух тел, которые могут обмениваться друг с другом частицами (молекулами). При каком условии будет соблюдаться динамическое равновесие — равенство прихода и ухода частиц от одного тела к другому? Будем считать для определенности, что оба тела находятся в термостате и объемы их фиксированы. Параметром, задающим частичное равновесие в этом случае естественно считать число частиц $N_1$ в одном теле, изменения чисел частиц в обоих телах связаны друг с другом: $dN_2 = -dN_1$. В таких условиях должна быть минимальной суммарная свободная энергия $F = F_1(T, V_1, N_1) + F(T, V_2, N_2)$ по отношению к варьированию $N_1$ : $\frac{dF}{dN_1} = 0$. Это условие дает

$$\mu_1 = \mu_2, \quad \text{где} \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

— химический потенциал тела.

Химический потенциал по отношению к обменам частицами играет роль, аналогичную роли температуры по отношению к обмену теплом: направление потока частиц — от тела с большим химическим потенциалом к телу с меньшим.

С учетом зависимости свободной энергии от числа частиц полный дифференциал ее $dF = -SdT - PdV + \mu dN$. Перейдя к потенциалу Гиббса, $\Phi(T,P) = F + PV = N\varphi(T,P)$, [22] получим $d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN$.

[22] Здесь подразумеваается, что все частицы тела одинаковы, например, все — молекулы воды.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

При дифференцировании по $N$ получим $\mu = \varphi(T, P)$, т.е. химический потенциал — это потенциал Гиббса в расчете на одну частицу, причем он не зависит от количества вещества (является, как говорят, интенсивной переменной). В этом отношении он тоже схож с температурой.

## 3.2 Большое каноническое распределение

Пусть тело, находящееся в термостате, может обмениваться с ним не только теплом, но и частицами. Задача состоит в том, чтобы найти вероятность того, что тело содержит заданное число частиц $N$ и находится при этом в определенном состоянии $k$ (энергия которого равна $E_{N,k}$). Объем же тела предполагается фиксированным. Схема решения задачи такова же, как при выводе канонического распределения. Вероятность определяется статистическим весом термостата:

$$w_{N,k} = Ae^{S_0(E_{\text{полн}}-E_{N,k},N_{\text{полн}}-N)}$$

Разложение величины, стоящей в показателе, по относительно малым $E$ и $N$ дает:[23]

$$S_0 = S_0(E_{\text{полн}}, N_{\text{полн}}) - \frac{E}{T} + \frac{\mu}{T}N$$

Тогда распределение вероятности

$$w_{N,k} = \frac{1}{Q}e^{(\mu N - E_{N,k})/T}$$

где $Q$ - *большая статсумма*:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/T} \sum e^{-E_k/T}.$$

Полученное распределение называется *большим каноническим распределением Гиббса*[24].

Введем новую величину

$$\Omega = -T \ln Q.$$

Это новый потенциал. Исследуем его:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -\frac{T}{Q} \cdot \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N}{T} e^{\mu N/T} \sum e^{-E_{N,k}/T} = \sum_{N=0}^{\infty} w_{N,k} N = -\langle N \rangle;$$

[23] Используем соотношение $dE = TdS - PdV + \mu dN$, откуда $(\frac{\partial S}{\partial N})_{E,V} = -\frac{\mu}{T}$.

[24] Для системы с переменным числом частиц статистический оператор $\hat{\rho} = \exp(\frac{\mu\hat{N}-\hat{H}}{T})/Q$, где $Q = Sp(\exp(\frac{\mu\hat{N}-\hat{H}}{T}))$, а $\hat{N}$ оператор, собственные значения которого равны числам частиц.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

$$\frac{\partial\Omega}{\partial\lambda} = \sum w_{N,k}\frac{\partial E_k}{\partial\lambda} = \langle\Lambda\rangle,$$

как при вычислении $F$, где $\lambda$ - параметр в выражении для энергии;

$$\frac{\partial\Omega}{\partial T} = -\ln Q + \frac{T}{Q}\sum\sum\frac{\mu N - E_{N,n}}{T^2}\cdot e^{(\mu N - E_{N,n})/T} =$$

$$= -\ln Q + \frac{1}{T}(\mu\langle N\rangle - \langle E\rangle) = \frac{\Omega + \mu\langle N\rangle - \langle E\rangle}{T}.$$

С другой стороны, по определению энтропии

$$-S = \sum w\ln w = \sum w(-\ln Q + \frac{\mu N - E_{N,k}}{T}) = \frac{\Omega + \mu\langle N\rangle - \langle E\rangle}{T},$$

что совпадает с $\frac{\partial\Omega}{\partial T}$.

В итоге

$$d\Omega = -SdT + \Lambda d\lambda - Nd\mu.$$

Сопоставляя с равенством

$$dF = -SdT + \Lambda d\lambda + \mu dN,$$

заключаем, что $\Omega = F - \mu N$. Ландау хотел ввести для потенциала $\Omega$ название — верховный потенциал. Однако редактор книги “Статистическая физика” не позволил этого.

Потенциал Гиббса $\Phi = N\mu = F + PV$. Для однородной среды $\Omega = F - \mu N = -PV$.

Рассмотрим тело в термостате, которое имеет фиксированный объем и может обмениваться с термостатом частицами, но значение какого-то параметра $x$, характеризующего его внутреннее состояние, не равно равновесному. Вероятность этого состояния, при условии, что частичное равновесие тела, которому отвечает определенное значение параметра $x$, достигается очень быстро по сравнению со временем, за которое достигается равновесие с термостатом по отношению к теплообмену и к обмену частицами,

$$W(x) \propto \exp\left(S - \frac{E - \mu_0 N}{T_0}\right) = \exp\left(-\frac{\Omega(V, T_0, \mu_0, x)}{T_0}\right).$$

В описанных условиях равновесие достигается при условии минимума $\Omega$-потенциала.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

### 3.3 Энтропия идеального газа в неравновесном состоянии

Микроскопическое состояние газа можно задать, указав, в каких квантовых состояниях имеются частицы, а в каких — нет. Объединим "близкие" (по энергии, по пространственной локализации и т.п.) квантовые состояния в группы, содержащие по много состояний ($G_i \gg 1$). Набор чисел частиц $N_i$ в каждой из таких групп определяет макроскопическое состояние газа, вообще говоря, далёкое от равновесия. Число способов, которыми можно распределить $N_i$ частиц по $G_i$ состояниям, это статистический вес $i$-ой группы состояний, $\Delta\Gamma_i$. Статистические веса разных групп состояний не зависят друг от друга, поэтому статистический вес состояния всего газа $\Delta\Gamma = \prod \Delta\Gamma_i$, а энтропия $S = \ln \Delta\Gamma = \sum \ln \Delta\Gamma_i$.

Для больцмановского газа $N_i \ll G_i$. Поэтому при подсчёте $\Delta\Gamma_i$ можно учитывать только те микросостояния, когда в квантовое состояние попадает не более одной частицы. Учитывая также, что частицы следует считать неразличимыми, получаем

$$\Delta\Gamma_i = C_{G_i}^{N_i} = \frac{G_i!}{N_i!(G_i - N_i)!}. \tag{2}$$

Далее:

$$\Delta\Gamma_i = \frac{G_i(G_i - 1)...(G_i - N_i + 1)}{N_i!} \approx \frac{G_i^{N_i}}{N_i!}$$

Мы считаем, что группы состояний настолько велики, что $N_i \gg 1$. Использовав равенство $\ln L! \approx L \ln (L/\mathrm{e})$ (для $L \gg 1$), получаем

$$S = \sum N_i \ln \frac{\mathrm{e} G_i}{N_i}. \tag{3}$$

Удобно ввести среднее *число заполнения* в данной группе состояний $f_i = N_i/G_i$.

$$S = \sum G_i f_i \ln \frac{\mathrm{e}}{f_i}. \tag{4}$$

В частности, для поступательного движения можно выбрать в качестве группы состояний состояния частиц в *физически бесконечно малом* объёме фазового пространства (т.е. содержащем большое число квантовых состояний $G_i = \frac{d^3 p dV}{(2\pi\hbar)^3}$), так что вклад поступательного движения в энтропию

$$S_{\text{пост.}} = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \ln \frac{\mathrm{e}}{f(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \cdot \frac{d^3 p dV}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{5}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Рассмотрим газ, представляющий собой замкнутую систему. Равновесному состоянию газа в таком случае отвечает максимальное значение энтропии, определяемое при условиях $\sum N_i = N$, $\sum \varepsilon_i N_i = E$, или

$$\sum G_i f_i = N, \ \sum G_i f_i \varepsilon_i = E. \tag{6}$$

Для определения экстремума воспользуемся методом Лагранжа:

$$\frac{\partial}{\partial f_j} \sum G_i (f_i \ln \frac{\mathrm{e}}{f_i} - \alpha f_i - \beta f_i \varepsilon_i) = 0, \tag{7}$$

откуда

$$f_j = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_j}. \tag{8}$$

Множители Лагранжа можно выразить через $N$ и $E$ из уравнений (6). Смысл их очевиден: $-\alpha = \mu/T$, $\beta = 1/T$.

# 4 Химическое равновесие

## 4.1 Степень ионизации газа

В качестве примера, задающего и общий метод, рассмотрим задачу: найти, какая доля атомов газа ионизирована при данной температуре.

Процессы ионизации и диссоциации можно рассматривать как реакцию

$$A \overrightarrow{\leftarrow} A^+ + e. \tag{1}$$

Обозначим числа атомов, ионов и электронов $N_A, N_{A^+}, N_e$; два соотношения очевидны:

$$N_{A^+} = N_e; \ \ N_A + N_{A^+} = N_0 \tag{2}$$

(здесь $N_0$ — число атомов еще не ионизированного газа).

Еще одно соотношение определяется условием минимума свободной энергии. Статистическая сумма смеси газов, составленных нейтральными атомами, ионами и электронами,

$$Z = Z_A \cdot Z_{A^+} \cdot Z_e, \tag{3}$$

$$Z_A = \frac{z_A^{N_A}}{N_A!}, \ \ Z_{A^+} = \frac{z_{A^+}^{N_{A^+}}}{N_{A^+}!}, \ \ Z_e = \frac{z_e^{N_e}}{N_e!} \tag{4}$$

Здесь

$$z_A = g_A V \left( \frac{m_A T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-\varepsilon_{0A}/T}, \tag{5}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Множитель $g_A$ показывает количество возможных спиновых состояний, в частности, $g_{H^+} = 2, g_H = 4, g_e = 2$. Энергия атома $\varepsilon_A = \frac{p^2}{2m_A} + \varepsilon_{0A}$, $\varepsilon_{0A}$ — энергия покоящегося атома. Аналогичны выражения для $Z_{A^+}$ и $Z_e$. Обратим специально внимание на появление последнего множителя в (5), необходимого для согласования начала отсчета энергии различного вида "атомов", вступающих во взаимодействие. Энергия ионизации

$$I = \varepsilon_{0A^+} + \varepsilon_{0e} - \varepsilon_{0A}.$$

Свободная энергия смеси

$$F = -T \ln Z = F_A + F_{A^+} + F_e,$$

Примем, что газ находится в термостате и имеет заданный объем, величину же $N_e$ будем считать варьируемым параметром и потребуем выполнения условия $\frac{\partial F}{\partial N_e} = 0$. При этом нужно учитывать, что $dN_e = dN_{A^+} = -dN_A$.

$$\frac{\partial F_e}{\partial N_e} = -\frac{\partial}{\partial N_e}(T \ln Z_e) =$$

$$= -T\frac{\partial}{\partial N_e}(N_e \ln z_e - \ln N_e!) = -T(-\ln z_e + \ln N_e) = T \ln\left(\frac{z_e}{N_e}\right).$$

Итак, третье соотношение для определения чисел частиц компонент смеси

$$\frac{N_{A^+} N_e}{N_A} = \frac{z_A^+ z_e}{z_A}.$$

Введя степень ионизации $\alpha = \frac{N_{A^+}}{N_0}$, получим

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{V}{N_0}\left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{g_{A^+} g_e}{g_A} e^{(\varepsilon_{0A^+} + \varepsilon_{0e} - \varepsilon_{0A})/T}$$

Эта задача была решена индийским физиком Саха. Множитель

$$G(T) = \frac{V}{N_0}\left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{g_{A^+} g_e}{g_A}$$

должен быть очень большим, чтобы газ был больцмановским, и еще больше, чтобы можно было говорить об ионизации. Таким образом,

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = G(T) e^{-I/T}.$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Анализируя эту зависимость, можно заметить, что ионизация происходит при энергиях, значительно меньших, чем потенциал ионизации. Действительно, $\alpha = \frac{1}{2}$ при $T_0 = I/\ln G(T_0)$. Обычно $\ln G(T_0) \gg 1$, поэтому $T_0 \ll I$. Под знаком логарифма с хорошей точностью можно заменить $T_0$ на $I$. Интервал температур, в котором происходит переход от малой ионизации к почти полной, оценивается как $\delta T = I/[\ln G(I)]^2 \ll T_0$ и оказывается очень узким.

Можно качественно посмотреть на частично ионизированный газ, как на совокупность двухуровневых систем: электрон может находиться либо в связанном состоянии, либо в свободном — с энергией $I$ и очень большой кратностью вырождения $G(T)$.

Зависимость теплоемкости от температуры содержит очень узкий пик в области ионизации. Одним из проявлений этой повышенной теплоемкости являются конвективные процессы на Солнце, видимые как грануляция его поверхности (масштаб гранул порядка 1000 км). Эти процессы возникают из-за наличия высокого градиента температуры при больших значениях $c_P$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## 4.2 Закон действующих масс

Переходим к общему случаю.

Рассмотрим химическую реакцию $A_1 + A_2 + ... = A_3 + ...$,; это уравнение можно записать так: $\sum \nu_i A_i = 0$, где $\nu_i$ - *стехиометрические коэффициенты*. Для $\delta N_0$ актов реакции количества участвующих в ней молекул изменяются на $\delta N_i = -\nu_i \delta N_0$. Если процесс идет при постоянных значениях объема и температуры, то свободная энергия смеси $F = F(T, V, N_1, N_2, ...)$ изменяется при этом на

$$\delta F = \sum_i \frac{\partial F}{\partial N_i} \delta N_i = -\delta N_0 \sum \nu_i \frac{\partial F}{\partial N_i} = -\delta N_0 \sum \nu_i \mu_i.$$

Здесь $\mu_i = \frac{\partial F}{\partial N_i}$ - химический потенциал вещества $A_i$.

Условие равновесия $\delta F = 0$ сводится к равенству

$$\sum \nu_i \mu_i = 0.$$

Если о компонентах реакции можно говорить как об идеальных газах, то $F = \sum_i F_i(T, V, N_i)$. Тогда

$$\mu_i = -T \ln \frac{z_i}{N_i} = -T \ln \frac{V}{N_i} + \varphi_i(T).$$

Условие равновесия в таком случае принимает вид

$$-T\sum_i \nu_i \left(\ln\frac{V}{N_i} - \frac{\varphi_i}{T}\right) = 0, \quad \text{или} \quad \prod_i \left(\frac{N_i}{V}\right)^{\nu_i} = K_V(T),$$

где $K_V(T) = e^{\sum_i \nu_i\varphi_i/T}$ — *константа химического равновесия.*

Если ввести парциальное давление $P_i = \frac{N_i T}{V}$, то можно записать химический потенциал в виде

$$\mu_i = -T\ln\frac{V}{N_i} + \varphi_i(T) = T\ln P_i + \chi_i(T),$$

а условие равновесия представить в виде

$$\prod_i (P_i)^{\nu_i} = K_P(T), \quad \text{где} \quad K_P(T) = e^{-\sum_i \nu_i\chi_i/T}.$$

Полученное уравнение называется законом действующих масс.

Запишем, наконец, условие равновесия через концентрации $c_i = N_i/N$, где $N = \sum N_i$.

$$\prod_i (c_i)^{\nu_i} = K_c(T), \quad \text{где} \quad K_c(T) = P^{\sum \nu_i} e^{-\sum_i \nu_i\chi_i/T}.$$

Зависимость условия равновесия от объема (или $K_c$ — от давления) возникает, если полное число частиц в левой части уравнения реакции не равно числу частиц — в правой.

Вспомним реакцию ионизации. Для ионизации атома достаточно столкновения двух частиц, а для рекомбинации необходимо тройное столкновение (третья частица унесет энергию, выделяемую при образовании атома). Чем меньше концентрация смеси, тем меньше возможность тройных столкновений. Зависимость константы реакции от давления легко получается приравниванием *скоростей реакций* — чисел образующихся в единицу времени молекул — для реакций, идущих согласно уравнению "направо" и "налево".

Подход к изучению реакций с помощью уравнений, выражающих скорости реакций, позволяет получить не только равновесное состояние, но и процесс приближения к нему. Важную роль играют также реакции, происходящие с постоянным добавлением и удалением веществ. (Так протекают реакции в живых организмах). Мы этот очень интересный, но очень обширный вопрос оставляем в стороне. Отметим только, что

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

известны относительно простые реакции, в которых приближение к равновесию происходит путем колебаний. Наиболее изученная — реакция, открытая Б.П. Белоусовым и исследованная (более десяти лет спустя) А.М. Жаботинским.

Задачи

1. Найти зависимость степени диссоциации двухатомного газа от температуры при заданном объеме.

2. Примесь дейтерия в естественном водороде составляет 0.015%. Найти отношение концентраций молекул $HD$ и $D_2$.

## 4.3 Тепловой эффект реакции

В процессе химической реакции выделяется или поглощается тепло. Как его рассчитать? Количество тепла (для определенности рассматриваем процесс, протекающий при постоянном объеме и заданном значении температуры) равно изменению энергии смеси[25] $\delta Q_V = \delta E$ и может быть выражено через изменение свободной энергии, а в конечном счете — через "константу" химической реакции. Учитывая, что $E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}$, запишем

$$\delta Q_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\frac{\delta F}{T}.$$

Для изменения свободной энергии имеем

$$\delta F = -\delta N_0 \sum \nu_i \mu_i = -\delta N_0 \sum \nu_i \left( -T \ln \frac{V}{N_i} + \varphi_i \right);$$

$$\delta Q_V = -T^2 \delta N_0 \frac{\partial}{\partial T} \ln K_V.$$

Изменение условий равновесия с температурой различно для тех реакций, в которых тепло выделяется, и тех, в которых — поглощается.

В случае, если можно считать постоянными теплоемкости газов, задача о выделении тепла решается еще проще: энергия выражается как

$$E = \sum N_i (c_{Vi} T + \varepsilon_{0i}),$$

так что

$$\delta Q = -\delta N_0 \sum \nu_i (c_{Vi} T + \varepsilon_{0i})$$

[25] Реакция - это неравновесный процесс. Изменение энтропии смеси при указанных условиях $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Если реакция происходит не при постоянном объеме, а при постоянном давлении, то выделяемое тепло определяется приростом энтальпии.

Задача

1. Выразить теплоемкости $C_V$ и $C_P$ частично ионизированной плазмы через её степень ионизации $\alpha(T)$. Нарисовать графики $C_V(T)$ и $C_P(T)$. (Считая зависимость $\alpha(T)$ известной).

# 5 О компьютерном моделировании

Обычно в статистической физике мы имеем дело с системами, состоящими из огромного числа частиц. Поэтому компьютерное моделирование таких систем — дело далеко не тривиальное. Необходимым этапом является осознание результатов, понимание того, насколько модель отражает физическую реальность.

Один из очевидных способов моделирования — метод молекулярной динамики. Создается в компьюторе система взаимодействующих частиц. Естественно, что для учета взаимодействия каждой из частиц с каждой из остальных требуется огромный объем вычислений. Расчеты, приходится упрощать, поэтому в тонких случаях неизбежен вопрос, что принадлежит моделируемой системе, а что — модели. Тем не менее, этот подход является одним из весьма результативных. Пример применения метода молекулярной динамики — рассматриваемый ниже газ шаров. Хотя у нас он выглядит как чисто учебный, есть немало научных работ, основанных на исследовании такого газа.

Основные же методы включают существенно статистическое моделирование, обычно с использованием датчиков случайных чисел. О них немного будет сказано далее.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## 5.1 Задача о компьютерном газе биллиардных шаров

### 5.1.1 Распределение шаров по скоростям

В практикуме “Моделирование физических явлений” (на первом курсе) изучался двумерный газ абсолютно упругих шаров. При движении шаров сохраняется энергия

$$\sum \frac{p^2}{2m} = E.$$

Для достаточно просторного биллиарда распределения в пространстве и в импульсном пространстве можно считать независимыми. В импульсном пространстве движение происходит на сфере, а точнее — в слое малой толщины, определяемой неточностью в сохранении $E$. Для компьютерного газа шаров эта неточность определяется округлением значения энергии $\delta E$ и очень мала ($\frac{\delta E}{E} \sim 10^{-8}$).

Объем этого слоя равен

$$\Gamma_N(E) = \Gamma(\sum \varepsilon < E) - \Gamma(\sum \varepsilon < E - \delta E) =$$

$$= A_N(E^N - (E - \delta E)^N) \approx A_N N E^{N-1} \delta E.$$

(Множитель, отвечающий движению в обычном пространстве, включен в $A_N$). Распределение по импульсам можно представить, если угодно, в форме[26]

$$dw = A\delta\left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{2m} - E\right) d^2p_1 d^2p_2 ... d^2p_N.$$

Чтобы найти распределение по энергиям для одного шара, будем действовать так же, как при выводе распределения Гиббса. Задаем энергию одной частицы $\varepsilon$ и находим фазовый объем, заполняемый при движении всех $(N-1)$ остальных.

$$\Gamma_{N-1}(E - \varepsilon) = B(E - \varepsilon)^{N-2}$$

($B$ — множитель, не зависящий от $\varepsilon$). Выписанный фазовый объем и определяет вероятность состояния выделенного шара. Если учесть еще, что для одного шара элемент фазового объема пропорционален $d^2p \propto d\varepsilon$, то получаем распределение вероятностей по энергии

$$dw = \frac{N-1}{E}\left(1 - \frac{\varepsilon}{E}\right)^{N-2} d\varepsilon.$$

(постоянная определена условием нормировки). При малых значениях $N$ распределения совсем не похожи на максвелловское. Компьютерный эксперимент полностью подтверждает наши выкладки.

Для пары шаров распределение в плоскости $p_x, p_y$ — равномерно заполненный круг.

Интересное явление обнаружила, выполняя работу в практикуме “Моделирование”, студентка Олеся Шурыгина. Если поместить пару шаров

[26] Т.е. принять толщину "энергетического слоя"$\delta E$ равной нулю (точнее говоря, считать ее пренебрежимо малой в сравнении со всеми рассматриваемыми интервалами энергии).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

на равных расстояниях от противоположных стенок и задать им такие начальные скорости, чтобы было $p_{1x} + p_{2x} = 0$, то распределение в плоскости $(p_x, p_y)$ оказывается анизотропным.

Чтобы вывести это распределение, учтем, что связывающее скорости шаров условие не нарушается ни при их столкновениях друг с другом, ни при столкновениях их со стенками. С учетом этого дополнительного закона сохранения функция распределения может быть записана в виде

$$dw = A\delta\left(\frac{p_{1x}^2}{2m} + \frac{p_{1y}^2}{2m} + \frac{p_{2x}^2}{2m} + \frac{p_{2y}^2}{2m} - E\right)\delta(p_{1x} + p_{2x})dp_{1x}dp_{1y}dp_{2x}dp_{2y}.$$

После интегрирования по $p_{2x}$ получаем

$$dw = A\delta\left(\frac{p_{1x}^2}{m} + \frac{p_{1y}^2}{2m} + \frac{p_{2y}^2}{2m} - E\right)dp_{1x}dp_{1y}dp_{2y}$$

— в пространстве $(p_{1x}, p_{1y}, p_{2y})$ равномерно заполняется поверхность эллипсоида

$$\frac{p_{1x}^2}{mE} + \frac{p_{1y}^2}{2mE} + \frac{p_{2y}^2}{2mE} = 1,$$

сплюснутого в направлении оси $p_{1x}$. После интегрирования по $p_{2y}$ получаем проекцию этого эллипсоида на плоскость $(p_{1x}, p_{1y})$ — внутренняя часть эллипса, заполнение которого резко растет по мере приближения к его контуру. Нормированное распределение

$$dw = \frac{dp_x dp_y}{2\pi\sqrt{mE(2mE - 2p_x^2 - p_y^2)}}.$$

Заметим, что подобное же условие возникает, если биллиард, по которому движутся шары, “склеить”, образовав цилиндр. И в этом случае изменяется функция распределения. Например, при наличии в начальном состоянии потока частиц в направлении окружности цилиндра этот поток сохраняется. Такие распределения встречаются в физических задачах, но мы ими сейчас больше заниматься не будем.

Если $\varepsilon \ll E$, то

$$dw = \frac{N-1}{E}e^{-\frac{\varepsilon(N-2)}{E}}d\varepsilon,$$

это больцмановское распределение с температурой $T = \frac{E}{N-2}$.

Пусть два одинаковых шара движутся в кубе. Остановимся сначала на таком особом случае, когда они движутся симметрично относительно

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

центра куба. В этом случае из условий $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = 0, \quad \mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 = 2mE$ следует, что в импульсном пространстве их координаты заполняют поверхность сферы $\mathbf{p}^2 = mE$. На рис.2A мы видим проекцию точек, равномерно разбросанных по поверхности сферы, на плоскость $(p_x, p_y)$.

На рис.2B представлен общий случай движения пары шаров — проекция на плоскость $(p_x, p_y)$ точек, равномерно разбросанных по поверхности 5-мерной сферы в 6-мерном пространстве.

На рис.2C представлен результат моделирования движения девяти шаров по плоскому биллиарду (соответствующий движению в кубе шести шаров с той же средней энергией, что и в случаях A и B) — проекция на плоскость $(p_x, p_y)$ точек, равномерно разбросанных по поверхности 17-мерной сферы. С увеличением числа шаров происходит переход к распределению Максвелла. Рис.2C при этом практически не изменится, только появится отличный от нуля, но весьма слабо выраженный "хвост", на рисунке все равно не помещающийся.

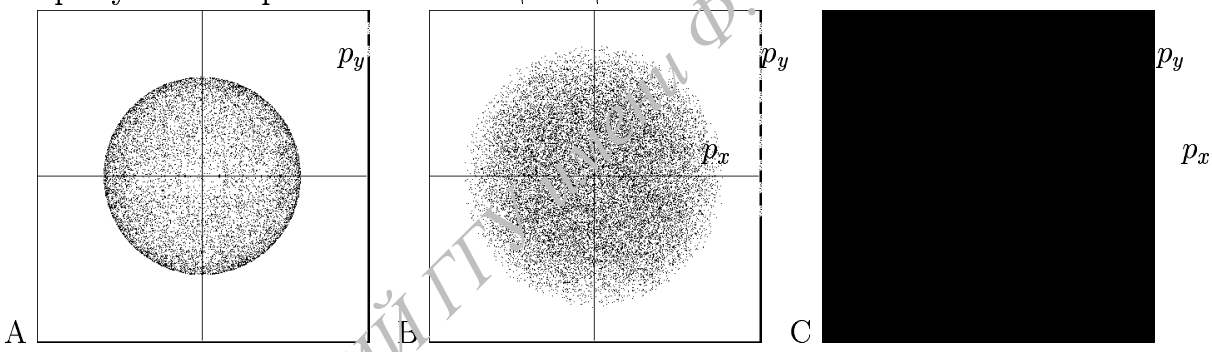



Рис. 3: *Распределения по импульсам для шаров в кубе. A — пара шаров, шары движутся симметрично, так что* $\mathbf{p_1} + \mathbf{p_2} = 0$. *B — пара шаров, добавочного интеграла движения нет. C — шесть шаров.*

Для настоящего газа неточность определения энергии $\delta E$ хотя и мала, тем не менее $\frac{\delta E}{E} \gg \frac{1}{N}$. Поэтому выражение для $\Gamma_N(E)$ преобразуем не путем разложения по $\delta E$, а иначе:

$$\Gamma_N(E) = \Gamma(\sum \varepsilon < E) - \Gamma(\sum \varepsilon < E - \delta E) = A_N E^N \left(1 - \left(\frac{\delta E}{E}\right)^N\right)$$

$$\approx A_N N E^N (1 - e^{-\frac{\delta E}{E} N}) \approx A_N N E^N.$$

Это означает, что объем слоя с высокой степенью точности совпадает с объемом $N$-мерного шара и фазовый объем перестает зависеть от толщины энергетического слоя.

Задача

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

1. Найти распределение по “высоте” шаров на наклонном биллиарде, принимая, что размеры шаров невелики и что шары в своем движении не достигают верхнего бортика.

## 5.2 Распределение по координатам

### 5.2.1 Шары на просторном столе.

Начнем с наблюдения за движением одного шара на просторном столе. Движения шара в направлениях, параллельных сторонам биллиарда, независимы. Траектория окажется замкнутой, если отношение периодов движений в этих направлениях $(L_x - 2R)/v_x$ и $(L_y - 2R)/v_y$ - число рациональное. (Здесь $L_x, L_y$ - размеры стола, $R$ - радиус шара, $v_x, v_y$ - компоненты скорости шара). Если же это отношение иррационально, то траектория центра шара заполняет всюду плотно всю доступную область стола

$$R \leq X \leq L_x - R, R \leq Y \leq L_y - R, \tag{1}$$

(Рис.1),т.е. проходит рано или поздно через любой, даже очень маленький кружок, лежащий в этой области.

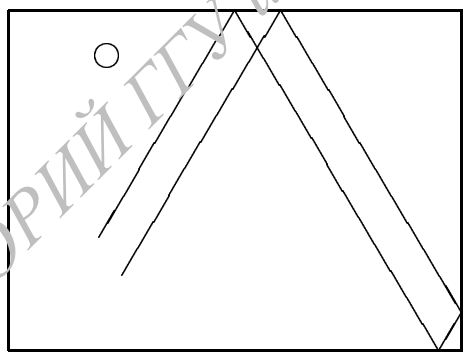


Рис. 4: *Если траектория не замкнутая, то точка, отражающаяся от сторон прямоугольника, пройдет через любой круг, лежащий внутри него.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

При движении нескольких шаров по большому столу столкновения происходят лишь изредка, отношение периодов изменяется, чаще всего оказываясь иррациональным. Следы центров заполняют стол всюду плотно. То же получится, если отмечать при этом следы центра лишь одного шара.

### 5.2.2 Шары в пенале

Шары были помещены в узкий “пенал” (Рис.2) так, что движение их в направлении поперек оси пенала было очень стеснено. Центры шаров мо-

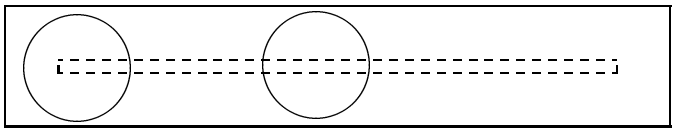


Рис. 5: *Шары в пенале. Пунктиром показана область, доступная центрам шаров; на других рисунках она изображается сильно растянутой в вертикальном направлении.*

гут двигаться в узкой области вблизи оси пенала. Выводя на экран через равные промежутки времени движения положения центров шаров, мы получаем представление об их распределении в пространстве. Распределение по координатам оказывается неравномерным (рис. 2).



Рис. 6: *Сверху — область, выделенная на рис.1 пунктиром, со следами центров шаров. Снизу — гистограмма и теоретическая зависимость $\rho(x)$. Тут же показано распределение для одного (второго) шара.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Заметим, что распределение по координатам для шаров в узком пенале фактически совпадает с тем, какое получается при движении вдоль одной прямой [27].

Далее речь пойдет об условиях, когда можно с хорошей точностью рассматривать просто движение шаров вдоль оси этого пенала. Компоненты скорости $v_x$ будем в дальнейшем называть просто скоростями. Удобно ввести новые координаты

$$x_k = X_k - (2k-1)R, \quad (k = 1, ..., n), \tag{2}$$

[27] В отличие от этого распределение по скоростям при переходе от одномерного движения к движению в узком пенале чрезвычайно усложняется.

исключая участки оси $X$, недоступные для центров шаров (см. рис.5.).

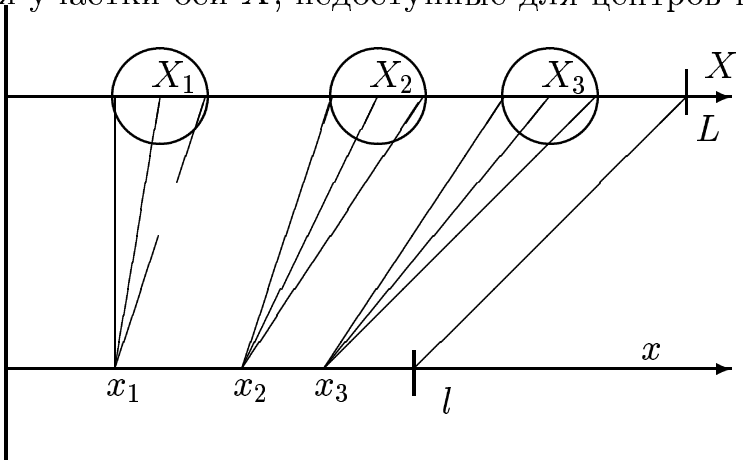



Рис. 7: *Переход от координат $X$ к координатам $x$, позволяет исключить области оси, занятые телами шаров.*

Здесь $k$ - номер шара, $n$ - число шаров, $R$ - их радиусы. Эти координаты удовлетворяют условиям

$$0 \leq x_1 \leq x_2 \leq ... \leq x_n \leq l, \tag{3}$$

где

$$l = L_x - 2nR. \tag{4}$$

В этих координатах движению шаров отвечает движение непроницаемых точек вдоль прямой $x$.

Для движения одного шара ($n = 1$) все значения координаты $x_1$ в пределах $0 \leq x_1 \leq l$ равновероятны, вероятность обнаружить шар на участке $(x, x + dx)$ равна

$$dw = \frac{dx}{l}, \quad l = L_x - 2R. \tag{5}$$

Если положение шара изображалось $N$ раз, то на интервале $dx$ окажется около

$$dN = Ndw \tag{6}$$

точек. Число точек на единицу длины (далее называемое концентрацией) $\rho(x) = dN/dx = N/l$.

Переходя к движению многих шаров, заметим,что при столкновении пары шаров друг с другом они обмениваются скоростями. Это означает, что в координатах $x_i$ точки, отвечающие центрам шаров, движутся так, будто бы прошли друг сквозь друга. При столкновениях шары передают

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф.Скорины

вдоль цепочки определенные значения скоростей (как бы обмениваясь эстафетными палочками). Отмечая же следы всех шаров, мы отмечаем в сущности следы этих "палочек", каждая из которых движется со своей постоянной скоростью, отражаясь от стенок.

Сначала рассмотрим движение пары шаров, которое можно представлять очень наглядно.

Для пары шаров условие

$$0 \le x_1 \le x_2 \le l \tag{7}$$

выделяет на плоскости $x_1, x_2$ треугольник $OBC$ (рис. 6)

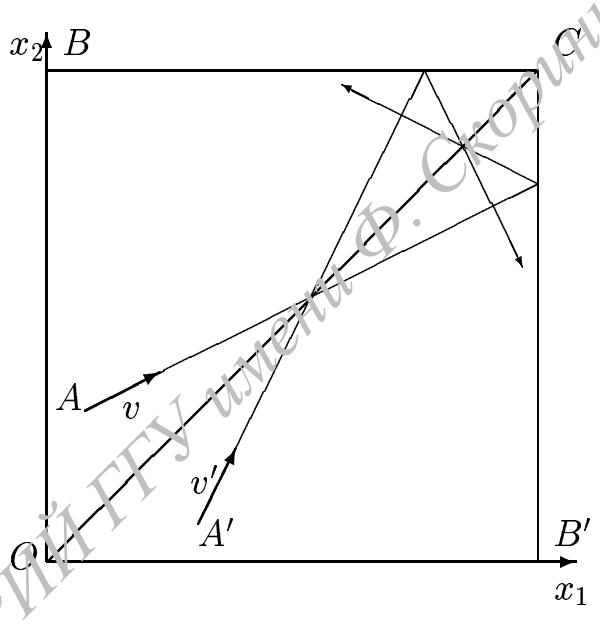



Рис. 8: *Точка $A$ на плоскости $x_1, x_2$, изображающая движение пары шаров, и точка $A'$, отвечающая движению шаров, пронумерованных в обратном порядке, движутся симметрично относительно диагонали квадрата $OC$. Их следы в совокупности равномерно заполняют весь квадрат.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

В результате треугольник $OCB$ окажется равномерно заполнен точками.

Поэтому число точек, для которых координата $x_1$ лежит в интервале $(x, x+dx)$, пропорционально площади узкой трапеции (рис.7), вырезаемой в треугольнике $OCB$ границами этого интервала

$$ds \approx \frac{1}{2}(l-x)dx \tag{8}$$

(при малых $dx$). Вероятность того, что координата лежит в этом интер-

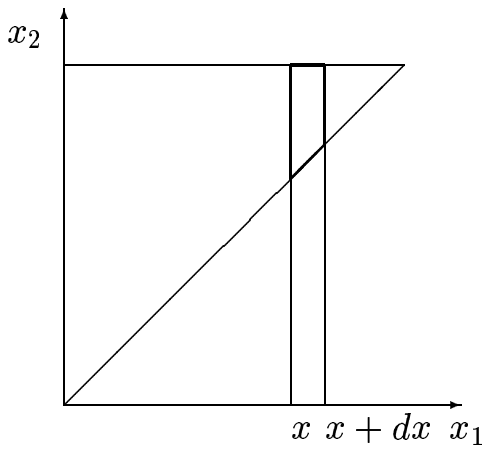



Рис. 9: *Вероятность того, что $x_1 \in (x, x+dx)$, пропорциональна площади выделенной трапеции.*

вале

$$dw_1 = \frac{ds}{l^2/2} = \left(1 - \frac{x}{l}\right)\frac{dx}{l}. \tag{9}$$

Итак, при движении двух шаров концентрация следов одного из них линейно убывает при удалении от стенки. Компьютерный эксперимент отлично подтверждает этот вывод (рис.2). Для второго шара распределение симметрично

$$dw_2 = \left(1 - \frac{l-x}{l}\right)\frac{dx}{l} = \frac{x dx}{l^2}. \tag{10}$$

Возвращаемся к случаю, когда движется $n$ шаров.

Будем рассматривать наряду с нашей "цепочкой" шариков, отвечающей условию (3), еще $(n! - 1)$ цепочек со всеми другими возможными вариантами нумерации шариков. Координаты всех $n!n$ шариков в процессе движения равномерно заполнят объем $n$-мерного куба с ребром $l$.

На систему шаров с "правильным" порядком номеров (3) приходится объем

$$v_n(l) = l^n/n! \tag{12}$$

"Сечение" $n$-мерной "пирамиды" (3) плоскостью $x_n = x$ представляет собой $(n-1)$-мерный объем, равный $v_{n-1}(x_n)$. Действительно, зафиксировав положение $n$-го шара, мы оставляем для остальных $(n-1)$ участок пенала длины $x_n$. Таким образом условию $x_n \in (x, x+dx)$ отвечает объем

$$dv = v_{n-1}(x)dx \tag{18}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

и вероятность

$$dw_n = \frac{dv}{v_n(l)} = n\left(\frac{x}{l}\right)^{n-1}\frac{dx}{l}. \tag{19}$$

Для первого шара подобным же образом,

$$dw_1 = \frac{v_{n-1}(l-x)dx}{v_n(l)} = n\left(1-\frac{x}{l}\right)^{n-1}\frac{dx}{l}. \tag{20}$$

Если зафиксировать положение $k$-го шара, $x_k = x$, то $k-1$ шар будет двигаться по участку длины $x$ с одной стороны от этого шара, а $n-k$ шаров — по участку длины $l-x$ — с другой. Поэтому вероятность того, что $x_k \in (x, x+dx)$ равна

$$dw_k = \frac{v_{k-1}(x)v_{n-k}(l-x)}{v_n(l)}dx = \frac{n!}{(k-1)!(n-k)!}\left(\frac{x}{l}\right)^{k-1}\left(1-\frac{x}{l}\right)^{n-k}\frac{dx}{l}. \tag{21}$$

Пусть на экран компьютера $N$ раз выводились точки, изображающие положение центров шаров. Концентрация (линейная) таких точек для $k$-го шара

$$\rho_k = N\frac{dw_k}{dx}. \tag{22}$$

Отметим, что суммарная концентрация точек на оси $x$

$$\rho(x) = \sum_{k=1}^{n}\rho_k(x) = \frac{N}{l}\sum\frac{n!}{(k-1)!(n-k)!}p^{k-1}q^k = \frac{N}{l}(p+q)^{n-1} = \frac{N}{l} \tag{23}$$

(здесь $p = x/l, q = 1-x/l$) не зависит от $x$.

Теперь остается только вернуться к координатам $X_k$ с помощью формул (2).

На рис. 11,12 сопоставляются полученные кривые и результаты компьютерного эксперимента.

Естественно, распределение значительно изменяется, если выбрать более короткий пенал.

При $n \gg 1$ для первого шара получаем

$$\rho_1(k) \approx \frac{N}{a}e^{-\frac{x}{a}}, \tag{24}$$

где $a = \frac{l}{n-1} \approx \frac{l}{n}$ — средняя длина отрезка оси $x$, приходящаяся на один шар.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины



Рис. 10: *Сравнение теории с данными компьютерного эксперимента для семи шаров. Между шарами значительные промежутки.*



Рис. 11: *Сравнение теории с данными компьютерного эксперимента для семи шаров, уложенными почти вплотную друг к другу.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Среднее расстояние между шарами $a = l/(n+1)$, среднее значение координаты $k$-го шара

$$\langle X_k \rangle = \langle x_k \rangle + (2k-1)R = ka + (2k-1)R, \tag{25}$$

С помощью (20) нетрудно найти средний квадратичный разброс координаты

$$\langle (\Delta X_k)^2 \rangle = a^2 k(n+1-k)/(n+2). \tag{26}$$

При достаточно большом числе шаров разброс координат шара, удаленного от края, $\Delta X \sim a\sqrt{k}$ и намного превышает среднее расстояние между центрами соседних шаров $a + 2R$. Вдали от края осцилляции распределения сглаживаются.

### 5.2.3 Циклические граничные условия

Можно вообще исключить влияние границ, изогнув пенал и превратив его в кольцевой. Точнее говоря, можно ввести (в компьютерной программе) циклические граничные условия, не изменяя законов соударений шаров, а требуя только, чтобы шар, достигший правой стенки пенала, не отскакивал, а появлялся слева (и наоборот). При таких условиях для каждого шара любые положения равновероятны, среднее значение концентрации равно $n/L$.

В таких условиях интерес представляет корреляционная функция – распределение по расстояниям между шарами. Легко видеть, что это



Рис. 12: *Корреляция координат шаров в кольцевом пенале: распределение по расстояниям между шарами. На кольце 17 шаров, среднее расстояние между центрами соседних в 1,3 раза превышает диаметр. (Учитываются только расстояния, меньшие половины длины кольца).*

распределение совпадает с найденным уже распределением плотности по отношению к стенке пенала. Действительно, при фиксированном положении одного шара $n-1$ могут располагаться на участке $L_x = L-2R$, а интересует нас именно распределение по отношению к краю этого участка. При заданном значении $a = L_x/n$ это распределение мало изменяется с ростом $n$; с увеличением расстояния от шара это распределение приближается к постоянному значению $l/a$ (рис.13).

При движении по квадратному столу тоже можно рассматривать функцию распределения по расстояниям между центрами шаров. На рис.14



Рис. 13: *Распределение по расстояниям между шарами на плоском биллиарде. Результат моделирования.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

приведена гистограмма такого распределения, полученная в компьютерном эксперименте. А вот теоретическое вычисление такого распределения в двумерном (и трехмерном) случаях гораздо сложнее (см., например, [5]).

## 5.3 Статистическое моделирование

Количество состояний — статистический вес — любой интересной системы очень велико и недоступно для полного перебора с помощью компьютера. Поэтому для моделирования используют метод Монте-Карло.

Как можно было бы моделировать распределение по состояниям в термостате? Начнем с очевидного, но не эффективного метода. Выберем простой пример. Пусть в термостате находится система взаимодействующих друг с другом частиц. Определить состояние в нашем примере значит задать координаты всех частиц. Будем моделировать состояние системы при данной температуре.

Алгоритм состоит в том, что состояния системы выбираются случайным образом, а затем принимаются с определенной вероятностью или отбрасываются. Для этого достаточно найти энергию системы в выбранном состоянии $E$, вычислить $w = \exp(-E/T)$ и, выбрав случайное число $r =$`random` в пределах (0,1), принять состояние, если $r < w$ и отвергнуть в противном случае.

Легко сообразить, что принимаемые состояния будут подчиняться распределению Гиббса.

При таком моделировании можно было бы находить среднее значение энергии, теплоемкость и т.п.

Обычно используют более эффективные алгоритмы. Один из распространенных способов моделирования носит название — метод Митрополиса.

Алгоритм таков. Сначала “разбрасываем” частицы по объему случайным образом. Затем начнем изменять координаты отдельных частиц, сообразуясь уже с температурой термостата. Для этого зададим одной из частиц случайным образом “пробное” смещение (можно “шевелить” и по нескольку частиц сразу.) Подсчитаем, как изменится при этом энергия всей системы, $E \to E + \Delta E$. После этого определим, принять это смещение или отвергнуть.

Если $\Delta E < 0$, то смещение принимается, если же $\Delta E > 0$, то принимается только с вероятностью $w = \exp(-\Delta E/T)$. Подобным образом,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

неоднократно шевеля каждую частицу, достигаем в конце концов некоторого равновесия.

Каким окажется это равновесие? Выберем два состояния системы ($A$ и $B$), разность их энергий обозначим $\Delta E_{AB} = E_B - E_A > 0$. Пусть за очень большое время система побывала $N_A$ раз в состоянии $A$ и $N_B$ раз — в состоянии $B$. В равновесии число переходов из $A$ в $B$ должно быть равно числу обратных переходов $B \to A$:

$$N_A W_{A\to B} = N_B W_{B\to A}.$$

Согласно описанному алгоритму $W_{A\to B} = \exp(-\Delta E_{AB}/T)$, $W_{B\to A} = 1$, поэтому соотношение частот пребывания системы в в состояниях $A$ и $B$ оказывается отвечающим распределению Гиббса,

$$\frac{N_B}{N_A} = \exp\left(-\frac{E_B - E_A}{T}\right),$$

что и требуется.

Число разных методов и их вариаций велико. На этом остановимся.

## 6 Закон Нернста

При уменьшении температуры уменьшается статистический вес состояния тела, уменьшается и энтропия. Естественно ожидать, что при $T = 0$ будет обращаться в ноль и энтропия. Это утверждение называют иногда третьим началом термодинамики. Его открыл Нернст. Он анализировал, каким образом можно согласовать значения энтропии для веществ, получаемых разными путями в химических реакциях, в разных фазовых состояниях.

С точки зрения статистического подхода, доказательство теоремы "$S|_{T=0} = 0$" сводится к замечанию, что система при абсолютном нуле попадает в основное состояние и поэтому $\Gamma = 1$. Нужно иметь однако в виду, что нижнее состояние может быть вырожденным. Тогда энтропия оказывается не равной нулю. Так будет, например, для системы невзаимодействующих спинов, ($S = N \ln 2$).

Выбор начала отсчета энтропии все-таки является до некоторой степени условным. Если мы имеем дело со смесью изотопов, не делая попыток разделить их, то можно принять за нуль энтропию смеси при $T = 0$. Если же существенны процессы, в которых изотопный состав изменяется,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

то (при $T = 0$) энтропия смеси больше суммы энтропий разделенных изотопов.

Если все температуры в задаче велики по сравнению с интервалами сверхтонкой структуры атомов(разностями энергий, обусловленными различными ориентациями спинов атомных ядер), то можно не принимать во внимание спины ядер (например, в формуле Саха положить $g_H = 2$, $g_{H^+} = 1$, что, естественно, не повлияет на результат).

Все-таки важно знать не просто предел при $T = 0$, а поведение энтропии при низких температурах. Ведь температуры, низкие по сравнению с первым возбужденным уровнем (на чем и базировалось приведенное выше "доказательство"), фактически недостижимы. О тепловых свойствах тел при низких температурах разговор впереди.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

# 7 Квантовые газы

Пусть газ является идеальным,— потенциальной энергией взаимодействия его частиц можно пренебречь,—но не выполнено условие,

$$\frac{V p_T^3}{(2\pi\hbar)^3} \gg N,$$

обеспечивающее малость числа частиц в сравнении с числом квантовых состояний, которые частицы фактически могут занять. В таком случае взаимное влияние частиц все равно есть, и очень существенное. Оно вызвано тождественностью частиц. Такие газы называют вырожденными. В результате вместо распределения Больцмана появляются иные распределения, обычно называемые квантовыми распределениями. При этом состояния самих частиц могут быть с большой точностью классическими. Пусть

$$\frac{V p^3}{(2\pi\hbar)^3} \lesssim N,$$

где $p$ — характерный импульс частицы.

На квантовомеханическом языке это условие эквивалентно тому, что

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} \gtrsim a \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}.$$

Такое условие означает, что невозможно представить состояния частиц волновыми пакетами так, чтобы все они не перекрывались друг с другом.

## 7.1 Идеальный ферми-газ

Будем рассматривать идеальный газ и решать задачу о вероятности нахождения частицы в выбранном квантовом состоянии (с энергией $\varepsilon$). Мы будем рассматривать газ, частицы которого имеют полуцелый спин (фермионы) и для которых, следовательно, справедлив принцип Паули: в одной квантовой ячейке фазового пространства не может быть больше одной частицы с заданной поляризацией.

Воспользуемся распределением для тела с переменным числом частиц в термостате:

$$w_{N,i} = \frac{1}{Q} e^{(N\mu - E_{N,i})/T},$$

понимая под "телом" *совокупность частиц в рассматриваемом состоянии* $|i\rangle$, а под термостатом — остальной газ. Число частиц в этом "теле" $n_i$ может быть равно 0 или 1, а энергия его — соответственно равна 0 или $\varepsilon$. Вероятности этих двух состояний "тела":

$$w_0 = \frac{1}{q}; \quad w_1 = \frac{1}{q} e^{(\mu - \varepsilon_i)/T},$$

где $q = 1 + e^{(\mu-\varepsilon_i)/T}$ — нормировочная константа. Итак,

$$w_0 = \frac{1}{e^{(\mu-\varepsilon_i)/T} + 1}; \quad w_1 = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} + 1}.$$

Среднее число частиц в состоянии

$$\langle n_i \rangle = w_0 \cdot 0 + w_1 \cdot 1 = w_1 = f(\varepsilon_i).$$

Распределение

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1} \tag{9}$$

называют распределением Ферми – Дирака.

Форма кривой $f(\varepsilon)$ зависит от температуры. При малых $T$ ширина переходной области $\sim T$. Если $e^{(\mu-\varepsilon_n)/T} \ll 1$, то получаем больцмановское распределение:

$$\langle n_i \rangle = e^{(\mu-\varepsilon_i)/T} \ll 1.$$

Полное число частиц:

$$N = \int \frac{gV d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{1}{e^{(p^2/2mT - \mu/T)} + 1}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

(Множитель $g$ соответствует спиновому вырождению, далее для ферми-газа будем принимать $g = 2$). Это равенство может послужить для определения химического потенциала $\mu(N, V, T)$.

Энтропию идеального ферми-газа в неравновесном состоянии можно найти подобно тому, как это было сделано для больцмановского газа (раздел 3.3). Все рассуждения и выкладки вплоть до формулы (3.3.1) остаются в силе, однако теперь, вообще говоря $N_i \sim G_i$. Поэтому

$$\log \frac{G_i!}{N_i!(G_i - N_i)!} \approx G_i \log G_i - N_i \log N_i - (G_i - N_i) \log (G_i - N_i).$$

Выраженная через числа заполнения, энтропия

$$S = -\sum G_i [f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln (1 - f_i)].$$

Первое слагаемое можно понимать как вклад в энтропию электронов, второе — как вклад дырок.

Равновесное распределение (1) отвечает максимуму энтропии при заданных числе частиц и энергии газа.

## 7.2 Ферми-газ при T=0

Сделаем предположение, что $T \ll \mu$ и формально устремим $T \to 0$. Это соответствует ступеньке в распределении $f(\varepsilon)$. В пространстве импульсов оказываются заполнены все состояния с $p \leq p_0$, где $p_0 \equiv p_F$ называют граничным, или фермиевским импульсом. Его можно выразить через концентрацию частиц:

$$N = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4}{3}\pi p_0^3, \quad p_0 = (3\pi)^{1/3}\hbar \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3},$$

соответствующую граничному импульсу энергию $p_0^2/2m = \varepsilon_0 = \mu$ называют энергией Ферми, поверхность в импульсном пространстве $\varepsilon(p) = \mu$ — поверхностью Ферми; при меньших энергиях частиц все состояния заполнены, при больших — пусты.

Выразим еще раз полное число частиц:

$$N = A \int_0^{p_0} p^2 dp = \frac{A p_0^3}{3};$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

и энергию

$$E = A\int\limits_0^{p_0} \frac{p^2}{2m} p^2 dp = \frac{A}{2m}\cdot\frac{p_0^5}{5} = \frac{3N}{5}\cdot\frac{p_0^2}{2m} = \frac{3}{5}N\varepsilon_0;$$

Таким образом, средняя энергия частицы для вырожденного ферми-газа $\langle\varepsilon\rangle = \frac{3}{5}\,\varepsilon_0$.

Для рассматриваемого случая статистический вес равен единице. Поэтому при $T = 0$ и $S = 0$. Сосчитаем давление

$$p_0 \propto V^{-1/3}; \quad \varepsilon_0 \propto V^{-2/3}; \quad P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T=0} = \frac{2}{3}\frac{E}{V} \propto V^{-5/3}.$$

Зависимость от объема такая же, как для адиабаты одноатомного больцмановского газа: $pV^\gamma = const$, $\gamma = 5/3$.

Для примера рассмотрим электронный газ в металле. В среднем на один атом приходится $1 \div 2$ "обобществляемых" электрона (их называют электронами проводимости), т.е. концентрация электронов $\sim 10^{22}\text{см}^{-3}$ (концентрация молекул в воздухе $\sim 10^{19}\text{см}^{-3}$), масса электрона много меньше массы молекулы газа. Все это приводит к тому, что газ становится сильно вырожденным. Впрочем, и без численных оценок ясно, что обобществляемые в металле электроны имеют длину волны порядка размеров атомов, атомы расположены "вплотную", поэтому характерная длина волны порядка расстояний между электронами.

Точнее говоря, при образовании из отдельных атомов кристалла металла волновые функции каждого из электронов проводимости распространяются на весь кристалл, так что почти у всех них длина волны возрастает и энергия электронов уменьшается ( в расчете на один электрон – на заметную долю величины $\varepsilon_0$). Так возникает *металлическая связь*.

В атомных единицах: $\mu \sim 1$ ат.ед. $\approx$30 эВ $\gg T \sim \frac{1}{40}$ эВ (это примерно комнатная температура). Для определения давления электронного газа в металле можно принять его температуру равной нулю.

Оценим давление электронного газа в металле.

$$P_e \sim \frac{N_e\varepsilon_0}{V} \sim 1 \text{ ат.ед.}$$

Перейти к обычным единицам удобно, сравнивая это давление с атмосферным. Для воздуха при комнатной температуре $P_{\text{атм}} = N_{\text{атм}}T/V$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Поэтому

$$\frac{P_e}{P_{\text{атм}}} = \frac{N_e \varepsilon_0}{N_{\text{атм}} T} \sim \frac{10^{22}}{10^{19}} \cdot \frac{30}{1/40} \sim 10^5 \div 10^6.$$

Потенциальная энергия взаимодействия электронов друг с другом $e^2/r$; в нашем случае $p^2/2m \sim \hbar^2/(2mr^2) \sim e^2/r$,— потенциальная и кинетическая энергия одного порядка; казалось бы, нельзя считать газ идеальным. Однако можно предположить (и доказать — только не в этом курсе), что большая часть взаимодействия электрона с другими электронами и с ионами сводится к взаимодействию его с неким средним периодическим полем, что ведет к появлению эффективной энергии и квазиимпульса, а также к появлению двойного электрического слоя на границе металла, приводящего к определенной работе выхода.

Если уменьшить объем в 1000 раз, то кинетическая энергия увеличится в 100 раз, а потенциальная только в 10 раз, так что уже без сомнения можно считать электронный газ идеальным.

Вблизи центра Земли давление достаточно велико, чтобы уравнение состояния вещества совпадало с уравнением состояния идеального электронного газа.

Вернемся к вопросу об идеальности электронного газа в металле при обычных давлениях. Фактически в ряде явлений (теплоемкость электронного газа, его проводимость, теплопроводность) принимают участие электроны с энергиями, близкими к энергии Ферми, для которых $|\varepsilon - \mu| = |p^2/2m - p_0^2/2m| \approx (p_0/m)|p - p_0| \ll \mu$. В связи с этим иногда находят удобным рассматривать вместо свободных электронов *возбуждения электронного газа (квазичастицы* — электроны и дырки) с энергией $\epsilon = v_0|p - p_0|$, отсчитываемой от уровня Ферми. При этом подразумевается, что большая часть взаимодействия электронов с решеткой и друг с другом включена в энергию основного состояния электронного газа, количество же возбуждений достаточно мало, чтобы считать газ возбуждений близким к идеальному. При нагревании металла происходит рождение именно таких квазичастиц. В *энергетическом слое* толщины $\sim T/\mu$ вблизи поверхности Ферми энергия газа квазичастиц совпадает с кинетической энергией электронного газа, отсчитанной от ее значения, взятого при $T = 0$. Вдали от поверхности Ферми квазичастиц почти нет. В то же время концентрация квазичастиц во много раз (примерно в $\mu/T$ раз) меньше, чем концентрация частиц. Поэтому газ квазичастиц близок к идеальному[28].

[28]Учет парного взаимодействия электронов в металле (а также атомов — в жидком $^3He$) осуще-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Один из итогов рассмотрения квазичастиц как раз и состоит в том, что приближение, в котором электоронный газ считается идеальным, оказывается достаточно хорошим.

ЗАДАЧИ

1. Найти отношение числа квазичастиц электронного газа при $T \ll \mu$ к числу частиц.

Ответ: $3 \ln 2 \cdot (T/\mu)$, $\mu = p_0 v_0/2$.

2. Оценить радиус белого карлика, масса которого порядка массы Солнца ($10^{33}$ г).

3. Оценить радиус нейтронной звезды, масса которой порядка массы Солнца.

4. В атомах с большим числом $Z$ электронов большая часть из них движется вблизи ядра в объеме с характерным размером $R$. В модели Томаса – Ферми эти электроны можно рассматриваются как вырожденный электронный газ, температура которого равна нулю.(Один-два электрона движутся вблизи наружной части атома, где поле ядра почти полностью экранировано. Поэтому размеры всех атомов близки друг к другу.) Пренебрегая кулоновским взаимодействием электронов друг с другом, оценить величину $R$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## 7.3 Вычисление интеграла с $f(\varepsilon)$

В дальнейшем нам неоднократно придется вычислять интегралы, содержащие произведение плавно изменяющейся функции $\mathcal{F}(\varepsilon)$ на функцию

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1},$$

— лишь слегка сглаженную “ступеньку”:

$$I = \int_0^\infty f(\varepsilon)\mathcal{F}(\varepsilon)d\varepsilon$$

Покажем удобный способ приближенного вычисления такого интеграла.

ствлен в теории *ферми-жидкости* Ландау. Оказывается, что для некоторых явлений вклад взаимодействия исчезает, для других — видоизменяет результаты. Есть и такие явления, которые целиком обязаны своим возникновением взаимодействию.

Кроме того, взаимодействие электронов (через посредство кристаллической решетки) может привести к появлению *сверхпроводимости*. Теории сверхпроводимости мы также не касаемся.

Основной вклад дает интегрирование с заменой $f(\varepsilon)$ на "ступеньку"

$$I_0 = \int_0^\mu \mathcal{F}(\varepsilon)d\varepsilon.$$

Добавка

$$I - I_0 = \int_\mu^\infty f(\varepsilon)\mathcal{F}(\varepsilon)d\varepsilon - \int_0^\mu (1 - f(\varepsilon))\mathcal{F}(\varepsilon)d\varepsilon,$$

содержит вклады "хвоста" и "дырок", причем оба эти распределения сосредоточены вблизи $\varepsilon = \mu$ и почти в точности симметричны. Сделаем замены переменных, подчеркивающие это: $\varepsilon = \mu + Tx$ в первом интеграле и $\varepsilon = \mu - Tx$ — во втором:

$$I - I_0 = T\int_0^\infty \frac{\mathcal{F}(\mu + Tx)dx}{e^x + 1} - T\int_0^{\mu/T} \frac{\mathcal{F}(\mu - Tx)dx}{e^x + 1}.$$

Теперь, имея в виду условие $\mu \gg T$, заменим предел интегрирования во втором интеграле на $\infty$; экспонента в знаменателе обуславливает быстрое убывание подынтегральной функции с ростом $Tx$, поэтому можем разложить $\mathcal{F}$ по $Tx$

$\mathcal{F}(\mu \pm Tx) = \mathcal{F}(\mu) \pm \mathcal{F}'(\mu)Tx$:

$$I - I_0 = 2T^2\mathcal{F}'(\mu)\int_0^\infty \frac{xdx}{e^x + 1}.$$

Интеграл равен[29] $\pi^2/12$, так что окончательно

$$I = \int_0^\infty f(\varepsilon)\mathcal{F}(\varepsilon)d\varepsilon = \int_0^\mu \mathcal{F}(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}T^2\mathcal{F}'(\mu). \qquad (*)$$

## 7.4 Теплоемкость вырожденного электронного газа

Наличие электронного газа в металлах дает естественное объяснение проводимости и высокой теплопроводности. Однако отсутствие наблюдаемого вклада его в теплоемкость металла было загадочным. Можно

[29] Чтобы найти $\int_0^\infty \frac{xdx}{1+e^x}$, надо вычислить $\int \frac{z^2dz}{1+e^z}$ в комплексной плоскости по пути $\infty$, $0$, $2\pi i$, $2\pi i + \infty$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

было ожидать теплоемкости $\sim 3/2$ на электрон. Разгадка — в свойствах квантового распределения, приводящего к уменьшению теплоемкости во много раз.

Теплоемкость может быть найдена как $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}$. Энергия

$$E = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}\int \frac{\varepsilon d^3p}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1}$$

оказывается выражена через химический потенциал, поэтому нужно еще найти $\mu(N/V,T)$ — из уравнения

$$N = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}\int \frac{d^3p}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1}$$

Выделим в $d\Gamma = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}d^3p$ зависимость от энергии: $d\Gamma = B\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon$.

Пользуясь выведенной в предыдущем пункте формулой, находим

$$N = \frac{2}{3}B\mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6}T^2\frac{B}{2\sqrt{\mu}} = \frac{2B}{3}\mu^{3/2}\left(1+\frac{\pi^2}{8}\cdot\frac{T^2}{\mu^2}\right);$$

$$E = \frac{2}{5}B\mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6}T^2\frac{3B\sqrt{\mu}}{2} = \frac{2B}{5}\mu^{5/2}\left(1+\frac{5\pi^2}{8}\cdot\frac{T^2}{\mu^2}\right).$$

Выразим из первого уравнения $\mu = \mu(N,T)$. Для этого решаем его методом последовательных приближений, полагая $\mu^{(0)} = \varepsilon_0$. Далее:

$$\mu^{(1)} = \varepsilon_0\left(1-\frac{\pi^2}{8}\cdot\frac{T^2}{\varepsilon_0^2}\right)^{2/3} = \varepsilon_0\left(1-\frac{\pi^2}{12}\cdot\frac{T^2}{\varepsilon_0}\right);$$

$$E = \frac{2}{5}B\varepsilon_0^{5/2}\left(1-\frac{\pi^2}{12}\cdot\frac{T^2}{\varepsilon_0^2}\right)^{5/2}\cdot\left(1+\frac{5\pi^2}{8}\cdot\frac{T^2}{\varepsilon_0^2}\right) = \frac{3}{5}N\varepsilon_0\left(1+\frac{5\pi^2}{12}\cdot\frac{T^2}{\varepsilon_0^2}\right);$$

$$C_V = \frac{\pi^2}{2}N\frac{T}{\varepsilon_0}.$$

Теплоемкость мала, основное поглощение тепла идет за счет электронов, находящихся вблизи поверхности Ферми. Вклад электронного газа в теплоемкость можно наблюдать при низких температурах, так как с уменьшением температуры вклад кристаллической решетки $C \propto T^3$ убывает гораздо быстрее[30].

[30] Для разделения кубического и линейного вкладов в теплоёмкость удобно построить график $C_V/T$ в зависимости от $T^2$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Другой способ расчета теплоемкости — через $\Omega$-потенциал

$$\Omega = -T \ln Q, \quad Q = \sum e^{(\mu N - E)/T},$$

где $Q$ — большая статистическая сумма.

При вычислении $Q$ не являются фиксированными не только энергия $\sum \varepsilon_k N_k$, но и полное число частиц $\sum N_k$. Это позволит изменить порядок операций — перейти от суммы произведений к произведению сумм

$$Q = \sum_{(N_k)} \prod_{(k)} e^{N_k(\mu - \varepsilon_k)/T} = \prod_{(k)} \sum_{(N_k)} e^{N_k(\mu - \varepsilon_k)/T}.$$

Таким образом, $Q = \prod_k q_k$, где $q_k = 1 + e^{(\mu - \varepsilon_k)/T}$.

Этот способ вычисления $Q$ сводится, по сути дела, к тому, что мы рассматриваем газ как множество независимых "тел", о которых шла речь при выводе распределения Ферми – Дирака ("тело" — совокупность частиц в данном квантовом состоянии).

Запишем $\Omega$-потенциал:

$$\Omega = -T \sum_{\mathbf{k}} \ln q_k = -T \sum_k \ln(1 + e^{(\mu - \varepsilon_k)/T}).$$

Сумма по всем состояниям $k$ сводится к интегралу: $\sum_k \ldots = B \int \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \ldots$

$$\Omega = -TB \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \ln(1 + e^{(\mu - \varepsilon)/T}) d\varepsilon,$$

интегрируем по частям

$$\Omega = -\frac{2}{3} B \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\mu - \varepsilon)/T} + 1} = -\frac{2}{3} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon_k}{e^{(\mu - \varepsilon_k)/T} + 1} = -\frac{2}{3} E.$$

(Ранее уже получали, что $\Omega = -PV$, а известное равенство $PV = \frac{2}{3} E$ можем использовать для контроля правильности вычислений.)

$$\Omega = -\frac{4B}{15} \mu^{5/2} \left(1 + \frac{5}{8} \pi^2 \frac{T^2}{\mu^2}\right), \quad N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \approx \frac{2B}{3} \mu^{3/2};$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \frac{\pi^2}{3} BT \sqrt{\mu};$$

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{3} B \mu^{3/2} \frac{T}{\mu} N = \frac{\pi^2}{2} N \frac{T}{\mu},$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Таким образом, результаты совпали.

Вырожденный ферми-газ встречается в природе:

— электронный газ в металлах;

— внутри атома (если атом содержит много электронов, то большая их часть образует вырожденный электронный газ; для его описания используется модель Томаса–Ферми);

— белые карлики (электронный газ удерживает такую звезду от дальнейшего сжатия, ядра "висят" на электронах);

— ядра атомов (вырожденный газ, вернее, смесь газов протонов и нейтронов);

— нейтронные звезды;

— ранняя Вселенная (в первые секунды и доли секунды после Большого взрыва Вселенная заполнена квантовыми газами фермионов и бозонов).

ЗАДАЧА.

Атомное ядро можно рассматривать как смесь полностью вырожденных ферми-газов протонов и нейтронов в сферической потенциальной яме радиуса $R = R_0 A^{1/3}$ (возникшей благодаря взаимодействию тех же частиц), где $R_0 =$, а $A$ — . атомная масса (суммарное число протонов и нейтронов в ядре).

Пусть медленный нейтрон сталкивается с ядром. Нейтрон "застревает" в ядре, "раздавая" при столкновениях свою энергию другим нуклонам — ядро нагревается. Определить температуру ядра.

Далее, с некоторой задержкой по времени, происходит "испарение" нейтронов из ядра. Найти распределение "испарившихся" нейтронов по энергиям (ограничиться учетом первого из "испарившихся" нейтронов).

## 7.5 Полупроводники

В кристалле каждый электрон движется в периодическом поле, образованном кристаллической решеткой и остальными электронами.

Вспомним факты, известные из квантовой механики.

В энергетическом спектре электрона есть разрешенные и запрещенные зоны, уровень удобно характеризовать квазиимпульсом. Количество состояний в данной области "фазового" пространства выражается через квазиимпульсы подобно тому, как для свободных частиц — через им-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

пульсы:

$$d\Gamma = 2\frac{V d^3 p}{(2\pi\hbar)^3},$$

где $p$ — квазиимпульс.

Полупроводник — это кристалл, в основном состоянии которого электроны заполняют все состояния ряда зон, в других же, отделенных запрещенной зоной, электронов нет. В этом отношении полупроводник полностью подобен изолятору. Отличие же состоит в относительно небольшой ширине запрещенной зоны. Поэтому при комнатной температуре заметное количество электронов переходит в верхнюю зону.

Поставим себе задачу определить, сколько именно электронов переходит в верхнюю зону при температуре $T$.

Энергии уровней, освобожденных электронами в нижней зоне и занятых — в верхней, лежат вблизи запрещенной зоны. Поэтому можно ограничиться состояниями с небольшими значениями квазиимпульса и энергиями, лежащими вблизи "потолка" нижней, разрешенной зоны (называемой *валентной*) и "дна" верхней (*зоны проводимости*). Пусть ширина запрещенной зоны равна $\Delta$. В полупроводнике $\Delta \sim 1$эВ. Выберем за начало отсчета энергии "потолок" нижней разрешенной зоны. Тогда в зоне проводимости энергия

$$\varepsilon_{con}(p) = \Delta + \varepsilon_e(p), \quad \text{где обозначено } \varepsilon_e(p) = \frac{p^2}{2m_e},$$

$m_e$ — некоторая константа порядка массы электрона.

В валентной зоне

$$\varepsilon_{val}(p) = -\varepsilon_h(p), \quad \text{где} \quad \varepsilon_h(p) = \frac{p^2}{2m_h},$$

$m_h$ — константа (масса дырки, $h \equiv hole$ ≡дырка).

Концентрация электронов в зоне проводимости

$$n_e = \frac{N_e}{V} = \int f\left(\frac{\varepsilon_{con} - \mu}{T}\right) d\Gamma' = \int f\left(\frac{\varepsilon_e + \Delta - \mu}{T}\right) d\Gamma',$$

$$d\Gamma' = d\Gamma/V, \quad f(x) = \frac{1}{e^x + 1}.$$

Валентная зона почти целиком заполнена, концентрация незаполненных состояний, называемых *дырками*, тоже невелика

$$n_h = \frac{N_h}{V} = \int \left[1 - f\left(\frac{\varepsilon_{val} - \mu}{T}\right)\right] d\Gamma' = \int f\left(\frac{\varepsilon_h + \mu}{T}\right) d\Gamma'$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Если ввести $\mu_h = -\mu$, то формулы для электронов и дырок будут почти одинаковы, но в физике полупроводников предпочитают использовать один химический потенциал $\mu$. Уровень энергии, равный $\mu$, называют уровнем Ферми. Положение уровня Ферми относительно границ зон не зависит от выбора начала отсчета энергии. В рассматриваемых условиях

$$\Delta - \mu \sim \mu \gg T, \tag{1}$$

(что далее следует проверить), поэтому при температурах порядка комнатной концентрации электронов и дырок невелики, $f(x) \approx e^{-x}$, так что и электроны, и дырки образуют больцмановские газы. В этом случае интегралы уже были вычислены

$$n_e = e^{(\mu-\Delta)/T} 2\left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}; \quad n_h = e^{-\mu/T} 2\left(\frac{m_h T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}.$$

Заметим, что

$$n_e n_h = 4\left(\frac{m_e^{1/2} m_h^{1/2} T}{2\pi\hbar^2}\right)^3 e^{-\Delta/T}. \tag{2}$$

Это закон действующих масс для реакции

$$e + h \rightleftarrows \text{колебания решетки (фононы)}.$$

Из условия электронейтральности $n_e = n_h$ находим

$$n_e = n_h = 2\frac{(m_e m_h)^{3/4} \cdot T^{3/2}}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} \cdot e^{-\Delta/2T}; \quad e^{-\frac{\mu}{T}} = \left(\frac{m_e}{m_h}\right)^{3/4} e^{-\Delta/2T}.$$

Уровень Ферми оказывается близок к середине запрещенной зоны:

$$\mu = \frac{\Delta}{2} + \frac{3}{4} T \ln\frac{m_h}{m_e},$$

поэтому условие (1) выполнено.

Самая интересная характеристика полупроводника — его проводимость. Как известно, она равна $\sigma = ne^2\tau/m$, где $\tau$ — время между соударениями (время пробега). Величина $\tau$ — сравнительно слабо зависит от температуры, $n$ — концентрация носителей тока (электронов и дырок) зависит от температуры очень сильно. Фактически это и определяет зависимость проводимости полупроводников от температуры. В отличие от проводимости металлов, у полупроводников она растет с ростом температуры.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Обычно в полупроводниках бывают примеси — доноры и акцепторы, которые поставляют или захватывают электроны. Чем выше температура, тем меньше роль примесей. Рассмотренный нами случай чистого полупроводника трудно достижим даже при высокой температуре.

ЗАДАЧИ

1) Найти теплоемкость электронов и дырок в чистом полупроводнике.

2) Атом примеси имеет уровень энергии $\varepsilon_a = \Delta_a \ll \Delta$ (такая примесь называется *акцепторной*). На этом уровне может оказаться один электрон, причем он может находиться в одном из двух спиновых состояний. Выразить вероятность того, что электрон окажется в таком состоянии через химический потенциал электронов.

3) Атом примеси имеет уровень энергии $\varepsilon_d = \Delta - \Delta_d; \quad \Delta_d \ll \Delta$ (*донорная* примесь). Атом донорной примеси, лишенный электрона, оказывается положительно заряженным. При достаточно большой концентрации донорной примеси $n_d$ это приводит к резкому уменьшению концентрации дырок (согласно (2)). Найти концентрацию электронов в зоне проводимости в условиях, когда концентрацией дырок в валентной зоне можно пренебречь.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## 7.6 Идеальный бозе-газ

Бозоны — это частицы с целыми спинами $s = 0, 1, ...$

Примеры вырожденного бозе-газа:

- фотонный газ,
- фононы — газ колебаний кристаллической решетки,
- частицы с целым спином в ранней Вселенной.

В выбранном нами квантовом состоянии ($|i\rangle$) может быть любое число частиц. Интересующие нас задачи — определение вероятности того, что в данном состоянии находится $n_i$ частиц $w(n_i)$, среднего числа частиц в данном состоянии $\langle n_i \rangle$ — такие же, как для Ферми-газа. И решаются они таким же способом. Отличие состоит только в том, что $n_i$ принимает значения 0,1,2,..., а энергия $0, \varepsilon_i, 2\varepsilon_i, ....$

Вероятность

$$w(n_i) = \frac{1}{q} e^{n_i(\mu - \varepsilon_i)/T}, \qquad \text{где} \quad q = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{n_i(\mu-\varepsilon_i)/T}.$$

Чтобы ряд не расходился и была возможность найти значение химического потенциала, обеспечивающее данное полное число частиц, мы

должны потребовать, чтобы было $\mu < \varepsilon_{i\,\min}$. Тогда можем просуммировать ряд и найти $q$ :

$$q = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{n_i(\mu-\varepsilon_i)/T} = \frac{1}{1-e^{(\mu-\varepsilon_i)/T}}.$$

Среднее значение $n_i$ :

$$\langle n_i \rangle = \sum_{n_i=0}^{\infty} w_i n_i = \frac{T}{q}\frac{\partial q}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/T}-1}.$$

Это — распределение Бозе – Эйнштейна. Главное отличие от распределения Больцмана — большее заполнение низких уровней. Причину легко понять. Если $N$ частиц распределены по $N$ разным ячейкам фазового пространства, то вклад такого состояния в общее число состояний следует разделить на $N!$ (вспомним расчет статистической суммы больцмановского газа). Каждое такое состояние дает в статистический вес вклад $1/N!$. Если же все эти частицы оказались в одной ячейке, то такое состояние идет в счет за одно.

Равенство

$$N = \int \langle n(\varepsilon) \rangle d\Gamma,$$

позволяет найти $\mu = \mu(N, T, V)$.

Энтропию неравновесного состояния бозе-газа можно выразить подобно тому, как это было сделано для больцмановского и ферми-газов. Только на этот раз число частиц $N_i$ в группе состояний числом $G_i$ может быть больше, чем $G_i$. Соответствующая комбинаторная задача встречалась нам при подсчете статистического веса состояния гармонического осциллятора (1.3, задача 2). Приведем сразу же результат:

$$S = \sum G_i[(1+f_i)\log(1+f_i) - f_i \log f_i].$$

Распределение Бозе–Эйнштейна отвечает максимуму $S(f_i)$ при заданных числе частиц и энергии газа.

## 7.7 Конденсация Бозе-Эйнштейна

Рассматриваем идеальный бозе-газ с фиксированным числом частиц. Мы будем рассматривать далее своеобразный фазовый переход. Чем-то похож на такой идеальный газ жидкий гелий, его фазовый переход в

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

сверхтекучее состояние напоминает интересующий нас фазовый переход бозе-газа.

Чтобы газ был близок по свойствам к идеальному, он должен быть достаточно разреженным. В таком случае температута интересующего нас фазового перехода, как будет видно из дальнейшего, оказывается очень низкой.

Наблюдать подобный фазовый переход удалось в газе, заключенном в своеобразную магнитную ловушку и охлажденном до температуры порядка мкК. Эти работы были отмечены нобелевской премией за 2001 год. Говорить здесь о тонкостях этих красивых экспериментов мы не будем.

Полное число частиц

$$N = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int \frac{d^3p}{e^{(p^2/2mT-\mu/T)}-1} = \frac{V(2mT)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{x}dx}{e^{x-\mu/T}-1}.$$

Введем в рассмотрение функцию $b_a(y)$ :

$$b_a(y) = \int\limits_0^\infty \frac{x^a dx}{e^{x+y}-1}$$

$$\frac{db_a(y)}{dy} = \int\limits_0^\infty x^a dx \frac{d}{dy}\frac{1}{e^{x+y}-1} = \int\limits_0^\infty x^a dx \frac{d}{dx}\frac{1}{e^{x+y}-1} =$$

$$= -a\int\limits_0^\infty x^{a-1}dx\frac{1}{e^{x+y}-1} = -ab_{a-1}(y).$$

(Эта формула не годится при $a \le 1,\ \ y = 0$). Функция $b_a(y)$ определена при $y \ge 0$ [31] и монотонно убывает с ростом $y$.

Через эту функцию удобно выразить полное число частиц

$$N = \frac{V(2mT)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} b_{1/2}\left(-\frac{\mu}{T}\right) = AVT^{3/2}b_{1/2}(y), \qquad (*)$$

[31]

$$b_a(0) = \int\limits_0^\infty e^{-x}x^a(1+e^{-x}+e^{-2x}+...)dx = \sum_{n=1}^\infty 1/n^{a+1}\cdot\int\limits_0^\infty x^{a+1}e^{-x}dx = \Gamma(a+1)\zeta(a+1);$$

$$\zeta(3/2) = 2,612;\ \zeta(2) = \pi^2/6;\ \zeta(5/2) = 1,341;\ \zeta(3) = 1,202;\ \zeta(4) = \pi^4/90;\ \zeta(5) = 1,037.$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

где $y = -\mu/T$. Полученное равенство может служить для определения химического потенциала по числу частиц.

Получаем уравнение: $b_{1/2}(y) = N/VAT^{3/2}$, откуда определяется $y$, а затем и $\mu = -Ty$. При понижении температуры правая часть этого уравнения возрастает и при некоторой температуре $T_k$ достигает значения $b_{1/2}(0)$. Химический потенциал становится равен нулю. При более низких температурах уравнение не имеет решений. Частиц больше, чем предусмотренных функцией распределения "занимаемых мест".

Что же происходит при $T \to T_k$? В этом случае $\mu \to -0$ и число частиц с нулевой энергией $N_0$ формально оказывается бесконечным:

$$N_0 = \frac{1}{e^{-\mu/T} - 1} \approx \frac{T}{-\mu}.$$

Значит, выбирая химический потенциал достаточно близким к нулю, мы можем придать величине $N_0$ любое значение — все частицы, которым "не хватило мест" попадают в одно и то же квантовое состояние с $\varepsilon = 0$. (Говорят, что эти частицы составляют *конденсат*). Уравнение (*) следует переписать:

$$N = AVT^{3/2} b_{1/2}(y) + N_0.$$

При $T > T_k$ в этом уравнении следует принять $N_0 = 0$, и тогда оно, как уже говорилось, определяет химический потенциал. При $T < T_k$ в этом уравнении следует положить $y = 0$. Тогда оно определяет $N_0$.

Отсюда получаем число частиц с нулевой энергией:

$$N_{\varepsilon=0} = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_k}\right)^{3/2}\right]$$

Функция $b'_{1/2}(y)$ при $y \to 0$ обращается в бесконечность. Это приводит к плавному росту $|\mu(T)|$ вблизи $T = T_k$, $\mu'(T_k) = 0$. [32]

Энергия также легко выражается через функцию $b_a(y)$:

$$E = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon d^3 p}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} - 1} = AVT^{5/2} b_{3/2}(y) = N \frac{T^{5/2} b_{3/2}(y)}{T_k^{3/2} b_{1/2}(0)}.$$

[32] Рассуждения относительно скачков справедливы для предела

$$N \to \infty, \ V \to \infty, \ \frac{N}{V} = const,$$

обычно называемого термодинамическим пределом.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Кривая $C_V(T)$ в критической точке имеет излом. Если же бозе-газ находится во внешнем поле, скажем, в поле тяжести, то будет и скачок теплоемкости.

При температуре ниже критической давление $P = \frac{2}{3}\frac{E}{V} = P(T)$ - перестает зависеть от объема.

Все это напоминает свойства насыщенного пара, находящегося в контакте с жидкостью. При нагревании происходит испарение жидкости, что влияет на теплоемкость системы, если же жидкость полностью испарится, теплоемкость сразу же изменяется. Во внешнем поле частицы конденсата и пространственно выделены (их слой — "на полу"), но в рассмотренном случае они распределены по всему объему, говорят, что происходит конденсация в импульсном пространстве.

Рассмотренное явление называется конденсацией Бозе-Эйнштейна.

Задачи.

1) Бозе-газ находится в поле

$$U(z) = \begin{cases} fz & \text{при } z > 0, \\ \infty & \text{при } z < 0. \end{cases}$$

Найти температуру $T_k$ конденсации Бозе-Эйнштейна, теплоемкость при $T < T_k$, скачок теплоемкости в точке конденсации, высоту центра тяжести газа $\langle z \rangle$ и скачок величины $\frac{\partial \langle z \rangle}{\partial T}$.

2) Бозе-газ находится в поле $U = m\omega^2 r^2/2$. Найти температуру $T_k$ конденсации Бозе-Эйнштейна, теплоемкость при $T < T_k$ и скачок теплоемкости в точке конденсации.

## 7.8 Газ фотонов

Число фотонов не является фиксированным, так как фотоны могут появляться и исчезать в любых количествах. Их количество определяется условием, что свободная энергия имеет минимум:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0.$$

(Другое обоснование этого условия — ссылка на условие равновесия в реакции излучения и поглощения фотона атомом $A + \gamma \overset{\rightarrow}{\leftarrow} A$: $\mu_A + \mu_\gamma = \mu_A$.)

Для фотонов $p = \hbar k = \hbar\omega/c; \quad \varepsilon = \hbar\omega$. Число фотонов :

$$dN = \frac{2V d^3k}{(2\pi)^3(e^{\hbar\omega/T} - 1)} = \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3 \cdot (e^{\hbar\omega/T} - 1)};$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

множитель 2 возник за счет разных поляризаций. Спектральное распределение получается умножением $dN$ на $\hbar\omega$:

$$dE = \frac{V\hbar\omega^3 d\omega}{\pi^2 c^3 (e^{\hbar\omega/T} - 1)}$$

— это известное распределение Планка.

Число фотонов в заданном объеме при данной температуре

$$N = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d^3p}{e^{\hbar\omega/T} - 1}.$$

Удобно перейти от $p$ к $\omega$ и проинтегрировать по углам

$$N = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1};$$

(Грубая оценка: $N \sim V/\lambda^3$, где $\lambda = 2\pi c/\omega$, $\hbar\omega \sim T$)

Энергия фотонного газа [33]

$$E = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{\hbar\omega d^3p}{e^{\hbar\omega/T} - 1} = \frac{VT^4}{\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2 V T^4}{15(\hbar c)^3}.$$

Найдем давление фотонного газа. Для оценки можно написать, как и для любого газа $P \sim nvp \sim n\hbar\omega \sim$ плотности энергии. Точный расчет даст: $PV = \frac{1}{3}E$.

Чтобы показать это, проинтегрируем по углам выражение для импульса, переданного единице площади стенки в единицу времени фотонами с определенной энергией $\varepsilon = cp$. Каждый фотон передает импульс $\Delta p = 2p_z$.(Ось z перпендикулярна стенке).Число фотонов, прилетающих с определенного направления $n(\varepsilon)v_z d\Omega$, переданный ими стенке импульс $n(\varepsilon)v_z 2p_z d\Omega$.Учитывать нужно только фотоны, летящие к стенке (т.е. с $v_z > 0$).При суммировании по всем фотонам это условие не мешает замене $\langle v_z p_z \rangle \to \varepsilon/3$, так что в итоге

$$P = 2/3 \int_{v_z>0} n(\varepsilon)\varepsilon d\Omega d\varepsilon = E/3V.$$

(А для газа с энергиями частиц $\varepsilon = p^2/2m$ и изотропной функцией распределения подобным же образом появляется “2/3”).

[33] Интеграл вычисляется таким же образом, как похожий интеграл в задаче о Ферми-газе. См. также задачу 2.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Внутри Солнца давление фотонного газа сопоставимо с давлением газа ионов и электронов.

Напомним, что в качестве модели поверхности *абсолютно черного тела* (тела, поглощающего любой упавший на него фотон) может быть принята дырка, ведущая в замкнутую полость с хорошо поглощающими стенками. Состояние газа фотонов в такой полости определяется температурой ее стенок. Сосчитаем энергию улетающих через дырку фотонов с энергией $\varepsilon$:

$$2\pi n(\varepsilon)c\varepsilon \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta = n(\varepsilon)\varepsilon c\pi.$$

Значит, число фотонов, улетающих с единицы поверхности черного тела:

$$I = \frac{c}{4} \cdot \frac{E}{V}.$$

Это закон Стефана-Больцмана излучения черного тела. Обычно его представляют в виде

$$I = \sigma T^4, \quad \text{где} \quad \sigma = \frac{\pi^2 k^4 \text{Б}}{60\hbar^3 c^2} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{Вт/м}^2\text{К}^4$$

(температура — в градусах Кельвина).

Если абсолютно черное тело находится в равновесии с газом фотонов, то падающая на единицу его поверхности за единицу времени энергия равна излучаемой т.е. $I$. Тело, поглощающее падающее на него излучение лишь частично, можно характеризовать его *поглощательной способностью* $A$ – долей поглощаемой энергии. Если тело находится в равновесии с газом фотонов, то поглощаемая телом энергия $AI$ компенсируется излучаемой, так что излучение тела пропорционально его поглощательной способности $I' = AI$ (закон Кирхгофа).

Теплоемкость:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \propto T^3.$$

Давление зависит только от температуры, поэтому теплоемкость $C_P$ можно считать бесконечной.

ЗАДАЧИ

1)Оценить давление фотонного газа при температуре $T \sim 10^7$К (в глубине Солнца).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

2)Введем функцию

$$f_a(y) = \int_0^\infty \frac{x^a dx}{e^{x+y}+1}.$$

Доказать равенство $f_a(y) = b_a(y) - b_a(2y)/2^a$. Найти соотношение между концентрациями электронов, позитронов и фотонов при температуре $T \gg m_e c^2$ (такая высокая температура была в малые доли секунды после *большого взрыва*).

## 7.9 Теплоемкость твердого тела

Имеется в виду кристаллическая решетка, о теплоемкости электронного газа речь уже шла.

Движение атомов друг относительно друга можно рассматривать как малые колебания. Вспомним, что для цепочки атомов, была зависимость частот от номера нормального колебания. В кристалле ситуация аналогична.

Атомы в кристалле можно представлять набором осцилляторов с разными частотами. При температурах, высоких по сравнению с наибольшей из этих частот, на каждый осциллятор приходится теплоемкость $c = 1$, на $N$ атомов — $C = 3N$ — это закон Дюлонга и Пти.

При низких температурах теплоемкость падает. Эйнштейн, впервые применивший квантовый подход к вычислению теплоёмкости кристаллической решётки, принял, что все частоты этих осцилляторов одинаковы. Тогда при малых $T$ теплоемкость $\propto e^{-\hbar\omega_0/T}$. Эксперимент дает $\propto T^3$.

Дебай предположил, что спектр примерно такой же, как для колебаний упругого тела, $\omega = uk$, где $k$ — волновой вектор, $u$ — скорость звука, некоторым образом усредненная (см. ниже). Полное же число нормальных колебаний было выбрано равным числу степеней свободы, что обеспечивает выполнение в модели закона Дюлонга и Пти.

При низких температурах осцилляторы с высокими частотами не возбуждаются, поэтому ограничение спектра не сказывается и получается такая же зависимость теплоемкости от температуры, как для фотонного газа $C \propto T^3$.

В промежуточной области температур модель Дебая можно считать интерполяционной.

Удобно ввести циклические граничные условия и рассматривать в качестве нормальных колебаний бегущие волны. Нужно учитывать, что

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

возможны разные поляризации звуковых волн, в изотропном теле — продольные ($l$) и поперечные ($t$).

Число колебаний

$$d\Gamma = \sum_i \frac{V d^3k}{(2\pi)^3} = \sum_{i=l,t_1,t_2} \frac{V 4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi)^3 u_i^3} = \frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 u^3},$$

где $u$ — средняя скорость звука в решетке, которая определяется так:

$$\frac{3}{u^3} = \frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3};$$

Максимальная частота в дебаевской модели принимается одной и той же для продольных и поперечных волн и определяется из условия:

$$\frac{3V}{2\pi^2 u^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 d\omega = \frac{V\omega_m^3}{2\pi^2 u^3} = 3N$$

Обычно вводят дебаевскую температуру

$$T_D = \hbar\omega_m = \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \hbar u.$$

Теперь легко записать энергию

$$E = \frac{3V}{2\pi^2 u^3} \int_0^{\omega_m} \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1}\right) \omega^2 d\omega =$$

$$= \frac{3VT^4}{2\pi^2 u^3 \hbar^3} \int_0^{T_D/T} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1}\right) x^3 dx = 3N \left[\frac{3}{8} T_D + T \cdot D\left(\frac{T_D}{T}\right)\right],$$

где

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1} = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad x \ll 1 \\ \pi^4/5x^3 & \text{при} \quad x \gg 1 \end{cases}$$

— функция Дебая (ее значения имеются в таблицах, что имело смысл до распространения компьютеров).

При $T \ll T_D$, $\quad E = (9/8)NT_D + (3\pi^4/5)N(T^4/T_D^3)$, $\quad C = (12\pi^4/5)N(T^3/T_D^3)$.

При $T \gg T_D$, $\quad E = 3NT$, $\quad C = 3N$.

Теория Дебая оказалась очень удачной.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Примеры значений дебаевской температуры: очень высокая — для алмаза ($T_D$=1860K) и низкая — для свинца ($T_D$=88K).

Тепловое движение можно считать газом фононов, каждое нормальное колебание — сорт фононов, $N_{\mathbf{k}}$ — число фононов с волновым вектором $\mathbf{k}$. Отвлекаясь от возможных явлений, связанных поверхностью, удобно принять циклические граничные условия для колебаний решетки. Тогда каждый фонон можно представлять себе как бегущую плоскую волну с определенными поляризацией и волновым вектором.

Истинный спектр колебаний известен из опытов по рассеянию нейтронов. При неупругом рассеянии проявляются отдельные фононы, и законы сохранения позволяют по потере импульса и энергии нейтроном узнать зависимость энергии фонона от его квазиимпульса. Спектр оказался не очень похож на дебаевский.

В выражении энергии есть слагаемое $9NT_D/8$ — вклад нулевых колебаний. Оно не проявляется в теплоемкости. Однако в других явлениях (рассеяние рентгеновских лучей, эффект Мессбауера и др.) эти колебания полностью проявляются.

ЗАДАЧИ

1. В модели Дебая найти средний квадрат амплитуды колебаний атома.

2.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## 7.10 Тепловое расширение твердых тел

Газ, находящийся в сосуде, оказывает давление на его стенку за счет передачи импульса стенке отражающимися от нее молекулами. Таким же представляем мы себе механизм возникновения давления фотонного газа. Для газа фононов такое представление не годится: в гармоническом приближении импульс, переносимый фононом, равен нулю [34]. Тем не менее колебания кристаллической решетки, которые мы можем представлять себе как газ фононов, оказывают на кристалл давление изнутри. Это эффект, целиком обусловленный отклонением колебаний атомов от гармонического приближения. Зависимость этого давления от температуры приводит к тепловому расширению кристалла.

[34] Если кристалл закреплен, то каждый атом колеблется около своего положения равновесия, среднее за период значение скорости атома $\langle \mathbf{v_i} \rangle$ равно нулю. Импульс, связанный с фононом, $\langle \sum m_i \mathbf{v}_i \rangle = 0$. В "закон сохранения" для рассеяния, например, нейтрона входит квазиимпульс фонона.

Механизм возникновения давления, обусловленного колебаниями кристаллической решетки, можно понять с помощью простой модели.

Рассмотрим сначала линейную цепочку частиц, связанных пружинками. Обозначим отклонение $i$-й и $(i-1)$-й частиц от своих положений равновесия $x_i$ и $x_{i-1}$; пусть потенциальная энергия соединяющей их пружинки $u(x_i, x_{i-1}) = kx^2/2 - bx^3/3$, где $x = x_i - x_{i-1}$. Сила, действующая на $i$-ю частицу со стороны $(i-1)$-й, равна $f = -\frac{\partial u}{\partial x_i} = -kx + bx^2$. Пусть цепочка колеблется. Среднее по времени значение силы $\langle f \rangle = b\langle x^2 \rangle$ и представляет собой "давление", обусловленное колебаниями. Считая ангармоническое слагаемое в потенциальной энергии малой поправкой, можно выразить $\langle x^2 \rangle$ через энергию колебаний цепочки $E$: $N k\langle x^2 \rangle/2 \approx E/2$, где $N$ — число звеньев (среднее значение потенциальной энергии равно половине полной)[35]. Если края цепочки не закреплены, ее длина увеличится на $N\langle f \rangle/k = bE/k^2$.

Аналогично можно оценить давление фононного газа в трехмерном кристалле, приняв в качестве модели объемную кубическую структуру, построенную из таких же частиц и пружинок. Пусть равновесное расстояние между частицами равно $a$. Давление фононного газа $P_{phon} = \langle f \rangle / a^2$.Величину $\langle f \rangle$ оцениваем так же, как для линейной цепочки, $\langle f \rangle \sim b\langle x^2 \rangle \sim bE/kN$, с тем только отличием, что $E$ — энергия колебаний всего кристалла, а $N = V/a^3$ — число пружинок одного направления (совпадающее с числом частиц), $V$ — объем кристалла. Таким образом, $P_{phon} \sim (ba/k)(E/V)$.

Коэффициенты жесткости выражаются через потенциальную энергию взаимодействия соседних частиц $k = u''(a)$, $b = -u'''(a)/2$, и при этом [36] $b \sim k/a$. В итоге $P_{phon} \sim E/V$. Таким образом самая грубая оценка давления газа фононов приводит к такой же формуле, как для обычного газа и газа фотонов.

С ростом температуры растет и $P_{phon}$, это и приводит к тепловому расширению кристалла. Линейный коэффициент теплового расширения (равный 1/3 объемного)

$$\alpha = \frac{1}{3V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{3VK}\left(\frac{\partial P_{phon}}{\partial T}\right)_V,$$

[35] В гармоническом приближении равенство можно считать точным для цепочки с циклическими граничными условиями: в этом случае роль нормальных колебаний играют бегущие волны и для каждого из таких колебаний смещения разных частиц отличаются друг от друга лишь сдвигом по фазе.

[36] Так для популярного потенциала Леннарда–Джонса $u(r) = u_0\left[(a/r)^{12} - 2(a/r)^6\right]$ получаем $b = 3k/a$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

где $K$— модуль всестороннего сжатия,

$$\frac{1}{K} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

(в последнем равенстве $P$ — внешнее давление в законе Гука)[37] Таким образом, получаем оценку

$$\alpha \sim \frac{bC_{phon}}{3VKka^2N}, \text{ где } C_{phon} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

теплоемкость кристаллической решетки. Величину

$$\gamma = \frac{3KV\alpha}{C}$$

называют *параметром Грюнайзена*. Согласно нашей оценке параметр Грюнайзена $\gamma \sim P_{phon}V/E$ не зависит от температуры. В атомных единицах грубая оценка $a \sim k \sim b \sim K \sim 1$ дает $\gamma \sim 1$. При температуре выше дебаевской $C/V \sim 1$, так что $\alpha \sim 1$. Поскольку 1 ат.ед.энергии $\approx$ 27,2 эВ $\approx 3\cdot 10^5$K, в обычных единицах $\alpha \sim 3\cdot 10^{-6}K^{-1}$. В качестве самой грубой оценки это правильный ответ. (Для многих веществ величина $\alpha$ несколько больше).

Отметим, что в рассмотренной модели нет поперечного звука.

Можно выразить давление газа фононов и без использования этой несколько примитивной модели. Свободная энергия фононного газа совпадает с его $\Omega$-потенциалом (т.к. химический потенциал равен нулю) и может быть выражена через большую статистическую сумму:

$$Q = \prod_a \sum_{N_a=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega_a(N_a+\frac{1}{2})/T} = \prod_a \frac{e^{-\hbar\omega_a/2}}{1-e^{-\hbar\omega_a/T}},$$

где $a$ номер моды колебания, задаваемой волновым вектором и поляризацией ($Q$ вычисляется подобно тому, как это сделано для ферми-газа в конце раздела 7.4).

$$F = -T\ln Q = \sum_a \left(\frac{\hbar\omega_a}{2} + T\ln\left(1-e^{-\hbar\omega_a/T}\right)\right),$$

[37] Использовано соотношение

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

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

$$P_{phon} = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\hbar \sum_a n_a \frac{\partial \omega_a}{\partial V}, \quad n_a = \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega_a/T} - 1},$$

$$\alpha = -\frac{\hbar}{3K} \sum_a \frac{\partial n_a}{\partial T} \frac{\partial \omega_a}{\partial V}.$$

Заметим также, что

$$E = -\hbar \sum_a n_a \omega_a, \quad C = -\hbar \sum_a \frac{\partial n_a}{\partial T} \omega_a.$$

При $T \ll T_D$ возбуждены только низкочастотные, акустические колебания, для которых $\frac{\partial \omega_a}{\partial V} = \gamma \frac{\omega_a}{V}$, где $\gamma = const$, [38] так что

$$\alpha = \frac{\gamma}{3KV} \sum_a \frac{\partial n_a}{\partial T} (\hbar\omega_a) = \frac{\gamma C(T)}{3KV}.$$

При $T \gg T_D$ имеем $(\hbar\omega_a)\frac{\partial n_a}{\partial T} = 1$ ,

$$\alpha = \frac{1}{3K} \sum_a \frac{\partial \omega_a}{\partial V}$$

и $\alpha$, как и теплоемкость, не зависит от температуры. В обоих предельных случаях параметр Грюнайзена оказывается константой, но разной при высоких и при низких температурах. Например, для кристалла NaCl при низких температурах $\gamma \approx 0,5$, а при комнатной $\gamma \approx 1,6$.

В металлах есть еще электронный газ, давление которого очень велико, но очень слабо зависит от температуры. Влияние давления электронного газа на коэффициент теплового расширения (как и на теплоемкость) можно обнаружить только при низких температурах.

ЗАДАЧА.

Найти вклад давления электронного газа в коэффициент теплового расширения металла.

## 7.11 Силы притяжения между нейтральными проводниками (силы Казимира)

Свободная энергия газа фотонов и его давление вычисляются так же, как для газа фононов, только зависимость собственных частот от объема оказывается иной.

[38] Точнее говоря, величина $\gamma$ определяется усреднением по продольным и поперечным звуковым колебаниям.

Для линейной цепочки при циклических граничных условиях $\omega_s = \sqrt{\frac{k}{m}} \sin \frac{\pi s}{2N}$, вместо $\frac{\partial \omega_a}{\partial V}$ следует подставить $\frac{\partial \omega_s}{N \partial a}$; т.к. $\frac{\delta \omega_a}{\omega_a} = \frac{\delta k}{2k} = -\frac{b \delta a}{ka}$, получаем $\langle f \rangle = \frac{b}{kN} \sum \hbar \omega_a n_a$, что совпадает, естественно, с результатом, полученным в начале раздела.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

В частности, в объеме $V = L^3$, ограниченном идеально проводящими стенками, для каждой моды собственных колебаний, определяемой волновым вектором и поляризацией, частота $\omega_a \propto V^{-1/3}$, так что $\left(\frac{\partial \omega_a}{\partial V}\right) = -\frac{\omega_a}{3V}$. (В отличие от газа фононов, нелинейные поправки к делу отношения не имеют.)

$$P = -\hbar \sum_a n_a \left(\frac{\partial \omega_a}{\partial V}\right),$$

где среднее число фотонов моды $a$

$$n_a = \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(-\hbar\omega_a/T\right) - 1},$$

энергия

$$E = \sum_a n_a \hbar \omega_a. \tag{10}$$

В результате мы вновь получаем соотношение $P = E/3V$, но на этот раз энергия включает в себя и энергию нулевых колебаний электромагнитного поля. Набор частот $\omega_a$ включает в себя сколь угодно высокие частоты, поэтому выражение (1) представляет собой расходящуюся сумму. Вклад нулевых колебаний в энергию оказывается бесконечным. Этот факт можно было бы рассматривать либо как проявление незавершенности современной теории, либо как следствие некорректной постановки вопроса. В частности, следует отказаться от представления об идеально проводящих стенках. Для электромагнитных волн высоких частот стенки становятся прозрачными и величина $\left(\frac{\partial \omega_a}{\partial V}\right)$ обращается в нуль. Таким образом, для давления вопрос о расходимости снимается.

Однако вопрос о бесконечной энергии в данном объеме остается. Одна из возможностей "спасти" теорию — признать, что в этом случае речь идет о величине, которая не могла бы быть измерена (в отличие от давления)[39].

Возможным казалось и такое спасение от появления в теории неприятной расходимости: сместим начало отсчета энергии электромагнитных

[39]Можно было бы смотреть на энергию нулевых колебаний как на источник добавочного гравитационного поля, которое все-таки может наблюдаться. Так ли это, до сих пор не ясно. Попытки избавиться от бесконечного гравитационного поля стали одной из причин, приведших к представлению о так называемой *суперсимметрии*. Есть и другие варианты развития теории, связанные, например, с представлением о квантовании пространства на предельно малых расстояниях.

Во избежание недоразумений отметим, что в современных теориях существуют общепринятые способы исключать бесконечные величины. Однако в промежуточных построенях "бесконечности" остаются.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

колебаний и примем, что нулевых колебаний вообще не существует. Такой подход оказался ошибочным. Нулевые колебания электромагнитного поля были обнаружены экспериментально. Первоначально это был эксперимент, связанный с наблюдением влияния нулевых колебаний на спектры атомов ("лембовский сдвиг"). Немного позже для проверки реальности нулевых колебаний электромагнитного поля было предложено наблюдать силы, действующие на проводник (Казимир,1948).

Если электромагнитное излучение находится в области пространства, включающей проводящие и диэлектрические тела, то частоты собственных колебаний электромагнитного поля зависят от формы и расположения этих тел. Пусть форма и положение тел задаются параметрами $\lambda$, так что $\omega_a = \omega_a(\lambda)$. Соответствующая параметру $\lambda$ обобщенная сила, действующая на среду со стороны фотонного газа, равна $\Lambda = -\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_T$.

Будем рассматривать электромагнитное поле в щели между полупространством, заполненным проводником, и плоским слоем проводника, находящимся от него на расстоянии $l$.

Для низких частот колебаний можно считать проводник идеальным, а для очень высоких — прозрачным. Для низких частот

$$\omega(k_\perp, s) = c\sqrt{k_\perp^2 + k_z^2}, \qquad k_z = \frac{\pi s}{l}, \qquad s = 1, 2, 3, ..., \tag{11}$$

где $k_\perp$ — двумерный вектор (в плоскости, параллельной границе слоя). Давление электромагнитного поля на поверхность проводника

$$P = -\hbar \int \frac{2d^2k_\perp}{(2\pi)^2} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\partial \omega(k_\perp, s)}{\partial l} n(\omega) R(\omega), \tag{12}$$

где множитель $R(\omega)$ отражает указанные выше свойства проводника:

$$R(\omega) = \begin{cases} 1 & \text{при } \omega \to 0, \\ 0 & \text{при } \omega \to \infty, \end{cases}$$

т.е. зависит от частоты примерно так же, как коэффициент отражения света. Наличие этого множителя гарантирует отсутствие расходимости при высоких частотах.

В интеграле (3) подставим $\frac{\partial \omega}{\partial l} = -\frac{k_z^2}{\omega l}$ (согласно (2)):

$$P = \frac{\hbar}{l} \sum_s \int \frac{2d^2k_\perp}{(2\pi)^2 \omega} n(\omega) k_z^2 R(\omega). \tag{13}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Переходя от суммирования по $s$ к интегрированию по $dk_z = (\pi/l)ds$, $(ds = 1)$ и учитывая, что $\hbar k_z = p_z$, $ck_z/\omega = v_z$, получим, разумеется

$$P_0 = \int\limits_{v_z>0} \frac{2d^2k_\perp dk_z}{(2\pi)^3} n(\omega) v_z 2p_z R(\omega), \tag{14}$$

т.е. уже известное нам давление фотонного газа. Такое давление действует на слой со стороны свободного полупространства. Разность $\Delta P = P_0 - P$ определяет силу притяжения слоя к полупространству, заполненному проводником. Для дальнейших расчетов удобно в интеграле (4) после интегрирования по углу $(d^2k_\perp \to 2\pi k_\perp dk_\perp)$ перейти от переменной $k_\perp$ к переменной $\omega = \omega(k_\perp, s)$

$$P = \frac{\hbar\pi}{c^2l^2} \sum_s s^2 \int\limits_{c\pi s/l}^{\infty} n(\omega) R(\omega) d\omega. \tag{15}$$

Рассмотрим сначала случай низких температур, когда для существенных в задаче частот можно рассматривать только нулевые колебания: $n = 1/2$. Уловить отличие интеграла

$$P_0 = \frac{\hbar\pi}{2c^2l^2} \int\limits_0^{\infty} ds\ s^2 \int\limits_{c\pi s/l}^{\infty} R(\omega) d\omega, \tag{16}$$

от суммы ряда позволяет формула формулу Эйлера - Маклорена:

$$\int\limits_0^{\infty} f(x)dx = \frac{1}{2}f(0) + \sum_{s=1}^{\infty} f(s) + \frac{1}{12}f'(0) - \frac{1}{720}f^{(3)}(0) + \frac{1}{5040}f^{(5)}(0) - ...$$

Отлично от нуля только слагаемое с третьей производной, так что

$$\Delta P = \frac{\pi^2}{240}\frac{\hbar c}{l^4}. \tag{17}$$

Именно эту величину и измеряли экспериментально. Условие применимости приведенного расчета $(T \ll \hbar\omega_s)$ сводится к соотношению $T \ll \hbar c/l$.

В одном из недавних экспериментов была достигнута точность около 5%. Измерения проводились при $l \sim 1$ мкм. Одним из главных источников ошибок была трудность параллельной установки поверхностей проводников. Эту трудность обошли, придав одной из поверхностей сферическую форму. Учитывая, что радиус кривизны велик, $R \gg l$, можем

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

принять, что измеряемая сила вблизи каждой точки поверхности пропорциональна $(l+z)^{-4}$, где $z=\rho^2/2R$, $\rho$ — расстояние вдоль плоскости от точки наибольшего сближения со сферой. Сила притяжения получится заменой в (8) величины $l^{-4}$ на

$$\int\limits_0^\infty \frac{2\pi\rho d\rho}{(l+\rho^2/2R)^4}=\frac{2\pi R}{l^3}.$$

В противоположном предельном случае — случае высоких температур подставим $n=T/\hbar\omega$.

$$P=\frac{T\pi}{l^2}\sum_{s=1}^{\infty}s^2\int\limits_{c\pi s/l}^{\infty}\frac{d\omega}{\omega}R(\omega). \tag{18}$$

В этом случае отличие интеграла от суммы дает формула Абеля–Плана:

$$\int\limits_0^\infty f(x)dx=\frac{1}{2}f(0)+\sum_{s=1}^{\infty}f(s)+2\int\limits_0^\infty\frac{\mathrm{Im}\{f(iy)\}\,dy}{\exp(2\pi y)-1}.$$

Предполагается, что $f(z)$ не имеет полюсов, достаточно быстро убывает при $z\to\infty$ и принимает действительные значения на действительной оси[40].

Существенен только вклад низких частот в $\Delta P$, поэтому роль множителя $R(\omega)$ сведется к замене верхнего предела интеграла на некоторую большую величину $\omega_{max}$. Тогда

$$\mathrm{Im}\left[\left(s^2\int\limits_{c\pi s/l}^{\omega_{max}}d\omega\right)_{s=iy}\right]=\mathrm{Im}\left(-y^2\log\tfrac{\omega_{max}l}{ic\pi y}\right)=\tfrac{\pi}{2}y.$$

В итоге

$$\Delta P=\frac{2\pi T}{l^3}\int\limits_0^\infty\frac{y^2dy}{e^{2\pi y}-1}=\frac{\pi T}{4l^3}\zeta(3). \tag{19}$$

[40] Для вывода этой формулы рассмотрим $\int\limits_C \mathrm{ctg}(\pi z)f(z)dz$, где $C$ – контур с вершинами $(X,iY),(0,iY),(0,-iY),(-X,-iY)$, причем $X\to\infty, Y\to\infty$; (точка $z=0$ обходится по полуокружности радиуса $\epsilon$, $\epsilon\to 0$). Следует выразить интеграл через вычеты в полюсах $\mathrm{ctg}\,\pi z$, а также преобразовать его, представив $\mathrm{ctg}\,\pi z$ в верхней и нижней полуплоскостях $z$ в виде $\mathrm{ctg}\,\pi z=\mp i\left(\frac{2}{e^{\mp 2\pi i z}-1}+1\right)$.

Заметим также, что представив $f(z)$ в виде ряда по $z$, можно отсюда получить формулу Эйлера - Маклорена.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Расчет силы притяжения между полупространствами, заполненными диэлектриками с заданными значениями диэлектрической проницаемости, $\varepsilon(\omega)$, при известной температуре можно найти в книгах [4, 13]. Естественно, это расчет заметно более сложный.

# 8 Неидеальные газы

## 8.1 Вириальный коэффициент

Учет взаимодействия молекул существенно различен для случая короткодействующих сил (для нейтральных молекул потенциал взаимодействия очень быстро падает с расстоянием между ними) и для дальнодействующих (для заряженных частиц). Мы начинаем с короткодействующих.

Взаимодействие молекул удобно представлять в виде потенциала $u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$. (Тем самым мы не учитываем взаимодействия одновременно трех молекул, химическое насыщение...). Будем вычислять статистическую сумму, а затем — свободную энергию: $F = -T \ln Z, Z = \sum e^{-\frac{E}{T}}$. Для идеального газа $Z_{\text{ид}} = \frac{z^N}{N!}$, где

$$z = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\frac{p^2}{2mT}} d^3p$$

Взаимодействие приводит к тому, что интегрирование по объему, не будет тривиальным. Мы можем представлять потенциал взаимодействия в виде

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N) = \sum_{i<j} u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j).$$

Общее число слагаемых: $C_N^2 = \frac{N(N-1)}{2}$. Запишем статсумму

$$Z = Z_{\text{ид}} \cdot \frac{1}{V^N} \int dV_1 dV_2 ... dV_N e^{-\frac{U}{T}}.$$

Такой $3N$-мерный интеграл не удается вычислить точно для сколько-нибудь реалистических потенциалов $u$.

Для того, чтобы представить наглядную картину, удобно для начала представлять себе молекулы шариками. Пусть $v$ - объем одной молекулы. (А вообще-то, это объем, на который распространяются силы взаимодействия с данной молекулой). Потребуем выполнения следующего условия: $Nv \ll V$. Это предположение дает нам возможность не учитывать тройные столкновения — при вычислении нашего $3N$-мерного интеграла мы

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

выбрасываем тот относительно малый вклад, когда сближаются сразу три молекулы. Кроме того, мы не учитываем, что молекула не может вплотную подойти к стенке сосуда. Итак, вычисляем:

$$Z = Z_{\text{ид}} \cdot \frac{1}{V^N} \int dV_N ... \int dV_2 e^{-\frac{1}{T}\sum\limits_{j=3}^{N} u(\mathbf{r}_2 - r_j)} \cdot \int dV_1 e^{-\frac{1}{T}\sum\limits_{j=2}^{N} u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j)}.$$

Преобразуем последний интеграл

$$\int dV_1 e^{-\frac{1}{T}\sum\limits_{j=2}^{N} u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j)} = \int dV_1 [1 + (e^{-\frac{1}{T}\sum\limits_{j=2}^{N} e^{u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j)}} - 1)]$$

Если первая частица не сблизилась ни с одной из остальных, то слагаемое типа $e^{-\sum\limits_{j} u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j)/T} - 1$ обратится в ноль и вклад даст только 1 в квадратных скобках; в тех же случаях, когда первая частица попала в область действия сил со стороны какой-то из остальных, в сумме по $j$ отлично от нуля одно из слагаемых, причем вклады от сближения с любой из частиц одинаковы, а всего их $N - 1$.

$$\int dV_1 [1 + (N-1)(e^{-u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j)/T} - 1)] = V[1 - (N-1)2B],$$

где обозначено

$$B = \frac{1}{2} \int \left(1 - e^{-u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)/T}\right) dV_1 \sim \frac{8v}{2}.$$

При вычислении интеграла по $dV_2$ не нужно учитывать более конфигурации, в которых вторая частица сближалась с первой — такие конфигурации были уже учтены при вычислении первого интеграла (сумма в показателе начинается с $j = 3$). При вычислении последующих интегралов количество учитываемых сближений частиц все уменьшается. Таким образом получим [41].

$$Z = Z_{\text{ид}} \left(1 - \frac{2B}{V}\right) \left(1 - \frac{2B}{V} 2\right) \left(1 - \frac{2B}{V} 3\right) ... \cdot \left(1 - \frac{2B}{V}(N-1)\right).$$

[41] Подчеркнем во избежание недоразумений, что при вычислении интегралов по $dV_2$, $dV_3$ и т.д. мы не учитывали конфигураций, при которых сближается одновременно три или более молекул; тем самым в каждом из сомножителей, близких к единице, мы не учитывали поправок порядка $(B/V)^2$.

Если бы мы в рамках дальнейших вычислений открыли скобки, то могли бы быть уверены только в линейных по $B/V$ слагаемых, а их было бы заведомо недостаточно для вычисления произведения. Принятый же способ расчета, сводящийся к сложению логарифмов сомножителей, позволяет обойти эту трудность.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Свободная энергия

$$F = F_{\text{ид}} - T\sum_{j=1}^{N-1}\ln\left(1-\frac{2B}{V}j\right) \approx F_{\text{ид}} + T\sum_{j=1}^{N-1}\left(\frac{2B}{V}j\right) =$$

$$= F_{\text{ид}} + TN(N-1)\frac{B}{V} \approx F_{\text{ид}} + \frac{TN^2B}{V}.$$

Мы нашли первую поправку к статистической сумме и остановимся на этом. Существует способ последовательно получать и следующие поправки по малому параметру $Nv/V$, учитывая тем самым тройные, четверные и другие многочастичные столкновения.

Давление

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = P_{\text{ид}} + \frac{BTN^2}{V^2} = \frac{NT}{V}\left(1+\frac{BN}{V}\right).$$

Найти зависимость $B(T)$, зная $u(r)$, не очень сложно, но мы рассмотрим совсем простой вариант расчета.

Введем характерный размер $2r_0$, расстояние между атомами, при котором $u(r) = 0$. Тогда $B$ можно записать в виде

$$B = \frac{1}{2}\int_0^\infty (1 - e^{-\frac{u(r)}{T}})4\pi r^2 dr = \int_0^{2r_0} + \int_{2r_0}^\infty.$$

Введем обозначение

$$b = \frac{1}{2}\cdot\frac{4}{3}\pi(2r_0)^3 = 4\cdot\frac{4}{3}\pi r_0^3,$$

которое используем для оценки первого интеграла (при $r < r_0$ потенциал $u(R)$ очень быстро возрастает и экспонентой можно пренебречь). Для расчета второго интеграла будем считать, что при $r > 2r_0$, $u \ll T$. Разлагая экспоненту, получаем:

$$\frac{4\pi}{2T}\int_{2r_0}^\infty ur^2dr \overset{df}{:=} -\frac{a}{T}.$$

Таким образом, $B(T) = b - \frac{a}{T}$. При других видах потенциала отличие зависимости $B(T)$ не является драматическим.

Подставляем $B(T)$ в выражение для свободной энергии:

$$F = F_{\text{ид}} + \frac{N^2BT}{V} = F_{\text{ид}} + \frac{N^2Tb}{V} - \frac{N^2a}{V}.$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Давление

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = P_{\text{ид}} + \frac{N^2 T b}{V^2} - \frac{N^2 a}{V^2} = \frac{NT}{V}\left(1 + \frac{bN}{V}\right) - \frac{N^2 a}{V^2}. \qquad (*)$$

здесь $\frac{N^2 T b}{V^2}$ - увеличение давления за счет эффективного уменьшения объема, $\frac{N^2 a}{V^2}$ - уменьшение давления за счет притяжения.

Часто уравнение состояния плотного газа находят удобным представлять в виде

$$P = T \sum_l B_l(T) \left(\frac{N}{V}\right)^l, \quad (l = 1, 2, ...), \quad B_1 = 1;\ B_2 = B(T); ...$$

Функции $B_l(T)$ называют *вириальными коэффициентами*. Мы вычисляли второй вириальный коэффициент.

## 8.2 Газ Ван-дер-Ваальса. Фазовый переход.

Взаимодействие молекул газа ведет с ростом его концентрации и уменьшением температуры к качественно новому явлению — фазовому переходу. Было предпринято много попыток получить этот результат с помощью более точного учета взаимодействия, есть много частичных успехов, несомненного результата нет. Однако сейчас едва ли можно сомневаться, что дело здесь в вычислительных трудностях, а не в принципиальных. Иначе говоря, "научная общественность" верит, что если бы удалось сосчитать статистическую сумму точно, то переход к жидкому состоянию был бы обнаружен. Для такой уверенности есть основания, касаться которых мы не будем.

Гораздо более "дешевый" (зато успешный) способ получить описание неидеального газа, включающее и сжижение, был предложен Ван-дер-Ваальсом. Если сделать в уравнении (*) замену $(1 + \frac{bN}{V}) \to 1/(1 - \frac{bN}{V})$, то получим уравнение Ван-дер-Ваальса. Такую замену можно сделать, если $\frac{bN}{V} \ll 1$. Однако уравнение Ван-дер-Ваальса можно распространить и на большие плотности — на том основании, что оно дает очень резкий рост давления при $V \to bN$, получается вещество, вообще не сжимаемое более, чем до объема $bN$. Это справедливо для жидкости (в сравнении с газом, разумеется).

Подправим выражение для свободной энергии, заменив в ней второе слагаемое $\frac{N^2 bT}{V}$ на $-NT \ln\left(1 - b\frac{N}{V}\right)$, после чего автоматически появля-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

ется уравнение Ван-дер-Ваальса

$$F = F_{\text{ид}} - NT \ln\left(1 - b\frac{N}{V}\right) - \frac{N^2 a}{V};$$

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}.$$

Запишем выражение для энтропии

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = S_{\text{ид}} + N \ln\left(1 - b\frac{N}{V}\right).$$

Энергия

$$E = F + TS = \frac{3}{2}NT - \frac{N^2 a}{V}$$

теплоемкость

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_{V\text{ид}}.$$

Рассмотрим изотерму газа Ван-дер-Ваальса. Есть участок изотермы, где $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$, чего реально быть не может. Если в таком веществе появляется флуктуация — вещество в какой-то части объема расширилось,— то давление в этой части объема при таком условии должно возрасти. А другая часть объема, наоборот, уменьшается, и давление в ней падает. В итоге флуктуация не убывает, а неограниченно растет — происходит расслоение на фазы. А для каждой из фаз будет в итоге выполняться условие $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$.

Если уменьшать объем, занимаемый веществом,то при определенной величине объема происходит фазовый переход — расслоение на две фазы (пар и жидкость). При этом условия равновесия таковы: $P_{\text{п}} = P_{\text{ж}}, \quad \mu_{\text{п}} = \mu_{\text{ж}}$.

Равенство $\mu_{\text{п}}(P,T) = \mu_{\text{ж}}(P,T)$ позволяет найти зависимость температуры фазового перехода[42] от давления. На $PT$–диаграмме получается кривая равновесия фаз $P(T)$. На $PV$ –диаграмме получается участок изотермы $P = const$, при перемещении по которому изменяются количества частиц в фазах. Эти количества определяются уравнениями

$$N_{\text{п}} + N_{\text{ж}} = N,$$

$$N_{\text{п}} v_{\text{п}} + N_{\text{ж}} v_{\text{ж}} = N,$$

[42]То есть зависимость температуры кипения от давления. Мы уверены, что процесс кипения нам знаком.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

где $v_{\text{п}}(P,T)$ и $v_{\text{ж}}(P,T)$ — объемы пара и жидкости в расчете на одну частицу; изменяя объем, мы движемся вдоль прямой, пока не "кончатся"пар или жидкость.

Равенство химических потенциалов наглядно представляется правилом Максвелла, состоящем в том, что площади между истинной изотермой и кривой Ван-дер-Ваальса на $PV$ –диаграмме должны быть одинаковы. Для доказательства надо подсчитать $\oint V\,dP$ по замкнутому пути, образованному истинной изотермой (прямой) и кривой. Этот интеграл как раз равен интересующей нас разности площадей. С другой стороны, фактически только и будет вклад от интегрирования вдоль кривой Ван-дер-Ваальса; согласно равенству $d\Phi = -SdT + VdP$ получается $\Phi_{\text{п}} - \Phi_{\text{ж}}$, что равно нулю, так как на границах участка интегрирования $\Phi_{\text{п}} = N\mu_{\text{п}}$, $\Phi_{\text{ж}} = N\mu_{\text{ж}}$, $\mu_{\text{п}} = \mu_{\text{ж}}$.

Подчеркнем, что до сих пор шла речь о короткодействующих силах. Именно поэтому справедлив учет только парных взаимодействий. Добавочная энергия этого взаимодействия в расчете на одну частицу

$$\frac{E - E_{\text{ид}}}{N} = -\frac{Na}{V}$$

пропорциональна числу столкновений частицы, а потому — концентрации.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## 8.3 Учет взаимодействия в плазме

Картина получается иной, если рассматривать дальнодействующее взаимодействие (кулоновское). Итак, рассмотрим больцмановскую плазму. Чтобы избежать лишних осложнений, будем рассматривать полностью ионизированную водородную плазму. (Задача была решена первоначально Дебаем и Хюккелем для раствора электролита.) Потенциальная энергия взаимодействия пары частиц $u = \mp e^2/r$. Нужно учитывать взаимодействие каждой частицы со многими другими.

Распределение частиц в пространстве и при учете взаимодействия остается однородным, поэтому электрическое поле в любой точке в среднем равно нулю. Взаимодействие частиц влияет на их взаимное расположение: частицы с зарядами разных знаков оказываются чаще всего ближе друг к другу, а частицы с зарядами одного знака — дальше. Мы будем рассматривать функцию распределения *относительно положения одной из частиц.* Можно представлять себе, что сделанные в разные моменты времени "снимки" мы смещаем таким образом, чтобы избранная

нами частица каждый раз оказывалась в начале координат. Тогда вокруг начала координат будет отличное от нуля электрическое поле. Прежде всего, это кулоновское поле самой избранной частицы. Но к тому же распределение частиц относительно выбранной за "центр" оказывается в среднем неоднородно, поэтому возникает некоторое среднее (в указанном смысле) электрическое поле, создаваемое всеми частицами.

Будем считать, что каждая частица находится в этом среднем поле всех других, чем и определяется для нее вероятность находиться на том или ином расстоянии от центра. Такой подход, когда функция распределения частиц и поле, созданное этим распределением, находятся совместно, называется самосогласованном.

Сначала проведем оценку энергии взаимодействия. Рассмотрим случай, когда энергия взаимодействия невелика $T \gg e^2/a$, $a$ — характерное расстояние между ближайшими частицами $Na^3 = V$. Выберем за центр для определенности протон. Выберем сферу вокруг протона, внутри которой суммарный заряд всех прочих частиц равен $-1$, т.е. как раз компенсирует заряд центрального протона. Радиус такой сферы $r$ называется радиусом экранирования. Оценим его:

$$r^3(n_0 e^{e^2/rT} - n_0 e^{-e^2/rT}) \sim 1;$$

здесь $r^3$ - оценка объема сферы, $n_0$ - средняя концентрация частиц (протонов или электронов). Учитывая малость взаимодействия, разлагаем экспоненты $2n_0 r^3(e^2/rT) \sim 1$, откуда

$$r \sim \sqrt{\frac{T}{n_0 e^2}}$$

— оценка радиуса экранирования. Для сравнения радиуса экранирования с расстоянием между частицами найдем

$$\frac{a^2}{r^2} \sim \frac{1}{n^{2/3}} \cdot \frac{ne^2}{T} \sim \frac{e^2}{aT} \ll 1,$$

так что в экранировании каждого заряда участвует много частиц.

Величина радиуса экранирования в растворе электролита порядка $10^{-3} \div 10^{-4}$ см, а в ионосфере она достигает нескольких километров.

Имея такую качественную картину экранирования, можем легко найти добавочную энергию, приходящуюся на один протон:

$$\delta U \sim \frac{1}{2} \cdot \underbrace{r^3(n_{\text{протонов}} - n_{\text{электронов}})}_{-1} \frac{e^2}{r} \sim -\frac{e^2}{r} \sim -\frac{N^{3/2}|e|^3}{V^{1/2}T^{1/2}}.$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Оценка энергии $N$ частиц

$$U \sim -N\frac{e^2}{r} \sim -\frac{N^{3/2}|e|^3}{V^{1/2}T^{1/2}} = -\frac{A}{\sqrt{VT}.}$$

Найдем добавку к теплоемкости (заранее ясно, что добавка положительна):

$$C_V = C_{V\text{ ид}} + \delta C_V, \quad \delta C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{A}{2V^{1/2}T^{3/2}}.$$

Найдем добавку к давлению. Очевидно, преобладающее притяжение частиц друг к другу приводит к уменьшению давления. Путь расчета такой: $\delta C_V \to \delta S \to \delta F \to \delta P$. Расчет энтропии:

$$S = S_{\text{ид}} + \delta S, \quad \delta S = \int_\infty^T \frac{C}{T}dT = -\frac{A}{3V^{1/2}T^{3/2}},$$

пределы определяются тем соображением, что при высокой температуре эффект экранировки пропадает. Энтропия уменьшилась, т.к. возник некоторый "порядок" — корреляция в расположении частиц.

$$F = F_{\text{ид}} + \delta F, \quad \delta F = U - T\delta S = -\frac{2}{3}\cdot\frac{A}{V^{1/2}T^{1/2}}.$$

$$P = P_{\text{ид}} + \delta P, \quad \delta P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{A}{3V^{3/2}T^{1/2}}.$$

Теперь проведем расчет более аккуратно [43]. Запишем уравнение Пуассона:

$$\Delta\varphi = -4\pi e\sum_i z_i n_i.$$

(Здесь заряд частицы $j$-го сорта обозначен $z_j e$). Это уравнение определяет поле вокруг одной частицы. Концентрация:

$$n_i = n_{i0}e^{-\frac{z_i e\varphi}{T}} \approx n_{i0}\left(1 - \frac{z_i e\varphi}{T}\right). \quad (*)$$

Условие электронейтральности:

$$\sum_i n_{i0}z_i = 0.$$

[43] Мы получим множитель $A$. Без формального вывода принят тот факт, что в расчете участвует функция распределения по координатам относительно одной из частиц. Такой вывод (предложенный Н.Н.Боголюбовым) можно найти в [1, §79].

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Подставляем в уравнение

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi e^2}{T}\sum_i z_i^2 n_{i0}\ \varphi = \varkappa^2\varphi.$$

Решение, убывающее при $r \to \infty$,

$$\varphi = \frac{C}{r}e^{-\varkappa r}.$$

При малых $r$ коэффициент $C$ определяется самой центральной частицей: $C = z_j e$.

Разложим потенциал

$$\varphi = \frac{z_j e}{r} - z_j e\varkappa + ...$$

Тогда добавочная энергия взаимодействия

$$U = \frac{1}{2}\sum_j z_j e\left(\varphi - \frac{z_j e}{r}\right)_{r\to 0}\cdot n_{j0} = -\frac{\varkappa}{2}\sum_j z_j^2 e^2 n_{j0}$$

$$U = -\frac{\varkappa}{2}\sum_j z_j^2 e^2 n_{j0},$$

а так как $\varkappa \propto (VT)^{-1/2}$, то можно получить точное выражение для введенного выше коэффициента $A$, а следовательно, и для остальных термодинамических функций. Величина $r_D = \varkappa^{-1}$ называется в физике плазмы дебаевским радиусом. (Это и есть радиус экранирования).

Рассмотрим добавку к давлению на $PV$-диаграмме. Загиб вниз кривой при $V \to 0$ дает намек на возможность расслоение плазмы на фазы (образование капель, что и было найдено в экспериментах с электронно–дырочной плазмой полупроводников), хотя сам расчет в этой области концентраций неверен (так как поправка не мала).

Подобный же подход к определению корреляций в расположениях частиц, вызванных их взаимодействием, применим и к вырожденному электронному газу. Нужно лишь вместо $\delta n$ (*) подставить $\delta n = -\left(\partial n/\partial\mu\right) z_i e\varphi$. Однако для полностью вырожденного слабо неидеального электронного газа гораздо больший эффект дает корреляция, обусловленная тождественностью частиц. В случае, когда направления спинов электронов совпадают, принцип Паули не позволяет им находиться в одной и той же точке пространства. Такая (отрицательная) корреляция распространяется на расстояния порядка характерной длины волны .

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Поясним это несколько подробнее. Если два электрона с одинаковыми проекциями спина на одну ось находятся в состояниях с определенными значениями импульсов $\hbar\mathbf{k}_1$ и $\hbar\mathbf{k}_2$, то волновая функция их при замене $\mathbf{r}_1 \rightleftarrows \mathbf{r}_2$ должна изменять знак: $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_1 + i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_2} - e^{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}_1 + i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_2}$. Вероятность того, что один электорон находится в малом объеме $dV_1$ вблизи точки $\mathbf{r}_1$, а другой — в малом объеме $dV_2$ вблизи точки $\mathbf{r}_2$, равна $dW = |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 dV_1 dV_2 \propto [1 - \cos((\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2))] dV_1 dV_2$. Она обращается в нуль при $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ и осциллирует в пространстве с периодом $2\pi/|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2| \sim \lambda_{\text{хар}}$ в направлении $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$. Речь должна идти о корреляциях в расположении каждого электрона и всех остальных. Поэтому необходимо провести усреднение по различным значениям и направлениям $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$, и это приводит к сглаживанию осцилляций при $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \gtrsim \lambda_{\text{хар}}$, в результате чего корреляция координат электронов при таких расстояниях между ними исчезает. Но минимум $dW$ при $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \lesssim \lambda_{\text{хар}}$ при таком усреднении сохраняется. Если же направления спинов противоположны, то эффект от принципа Паули отсутствует.

Для электрона $\lambda_{\text{хар}} \sim n^{-1/3}$. В итоге энергия каждого электрона убывает на величину порядка $e^2/\lambda_{\text{хар}}$. Поправка к энергии газа[44] $\delta E_{\text{обм}} \sim -Ne^2 n^{1/3}$.

Есть весьма важная задача, где используется расчет с самосогласованным полем для вырожденного ферми-газа (при T=0) во внешнем поле. Это задача о состоянии электронов в тяжелых атомах — теория Томаса–Ферми. Она рассматривается в курсе квантовой механики. (По методу расчета ее место — в курсе статфизики, но во главу угла правильно ставить не методы, а объекты исследования).

*Задача.*

1. Оценить поправку к энергии, обусловленную корреляцией, вызванной кулоновским взаимодействием, для полностью вырожденной электронной плазмы.

## 8.4 Пространственная дисперсия диэлектрической проницаемости плазмы (в электростатических задачах)

Если в плазму поместить заряд, то частицы плазмы экранируют его. Это явление рассмотрим, применяя метод самосогласованного поля. Пусть

[44] Поправка к энергии, обусловленная корреляцией координат частиц вследствие их тождественности, называется обменной.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

плотность внесенного заряда равна $\rho(r)$. Электрический потенциал определяется уравнением Пуассона

$$\Delta\varphi = -4\pi(e\sum_i z_i n_i + \rho),$$

которое преобразуется, как это было сделано в предыдущем разделе, к виду

$$\Delta\varphi - \varkappa^2\varphi = -4\pi\rho.$$

Удобно перейти к компонентам Фурье

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int \varphi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}} d^3k/(2\pi)^3,\ \rho(\mathbf{r}) = \int \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}} d^3k/(2\pi)^3$$

$$-k^2\varphi_{\mathbf{k}} - \varkappa^2\varphi_{\mathbf{k}} = -4\pi\rho_{\mathbf{k}}$$

и ввести диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\mathbf{k}) = 1+\varkappa^2/k^2$, так что уравнение принимает вид

$$k^2\varepsilon(\mathbf{k})\varphi_{\mathbf{k}} = 4\pi\rho_{\mathbf{k}}.$$

В компонентах Фурье связь напряженности электрического поля $\mathbf{E_k} = i\mathbf{k}\varphi_{\mathbf{k}}$ и электрического смещения $\mathbf{D_k}$ сводится к соотношению $\mathbf{D_k} = \varepsilon(\mathbf{k})\mathbf{E_k}$. Для $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ связь оказывается нелокальной:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \int f(\mathbf{r},\mathbf{r}')\mathbf{E}(\mathbf{r}')dV'.$$

Напомним, что в плазме, выведенной из равновесия [45], могут происходить колебания электронов с частотой $\omega_{0e}$, где $\omega_{0e}^2 = 4\pi ne^2/m_e$. Находя диэлектрическую проницаемость плазмы в области таких частот, в грубом приближении можно не учитывать теплового разброса скоростей частиц плазмы. Как известно, $\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_{0e}^2/\omega^2$, а частота колебаний определяется условием $\varepsilon(\omega) = 0$. Можно учесть, что в колебаниях участвуют и ионы (правда, с гораздо меньшими амплитудами). Для этого следует учесть в диэлектрической проницаемости вклад в поляризацию вследствие смещения ионов: $\varepsilon(\omega) = 1-\omega_{0e}^2/\omega^2-\omega_{0i}^2/\omega^2,\ \ \omega_{0i}^2 = 4\pi ne^2/m_i$. В итоге изменение частоты плазменных колебаний сводится к замене в выражении $\omega_{0e}$ массы электрона на приведенную массу электрона и иона. Отметим сходство таких колебаний с оптическими (борновскими) колебаниями кристаллической решетки.

[45] Вопрос о колебаниях плазмы не относится к статистической физике и будет подробнее рассмотрен при изучении кинетического уравнения.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

При определенных условиях в плазме возможны также и колебания, сходные с акустическими колебаниями кристаллической решетки. Это колебания, в которых электроны и ионы движутся с почти одинаковыми амплитудами. При этом электрическое поле, возникающее при смещении ионов, в очень большой мере экранируется электронами. Поэтому частота этих колебаний мала. Закон дисперсии таких колебаний также можно найти из уравнения $\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = 0$. Вклад ионов в диэлектрическую проницаемость можно принять таким же, как выше[46], вклад же электронов — можно считать статическим. Такие колебания называют ионным звуком.

Задачи

1) Найти ядро интегральной связи $\mathbf{D}$ и $\mathbf{E}$ в плазме.

2) Получить закон дисперсии ионного звука.

3) Найти емкость плоского конденсатора, заполненного электролитом в качестве диэлектрика

# 9 Фазовые переходы

## 9.1 Фазовые переходы первого рода

На рис.14 изображена изотерма газа Ван-дер-Ваальса.

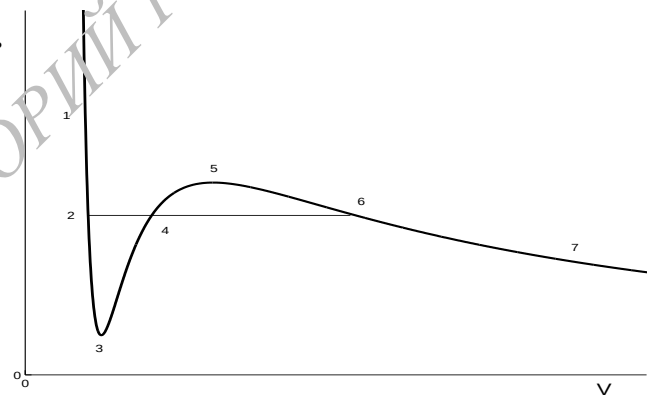



Рис. 14: *Изотерма газа Ван-дер-Ваальса. Температура ниже критической.*

Участок $1 \div 2$ - жидкость, $2 \div 3$ - перегретая жидкость, $6 \div 7$ - пар, $5 \div 6$ - переохлажденный пар, $3 \div 4 \div 5$ - неустойчивое состояние, $2 \div 4 \div 6$ - жидкость+пар.

[46] Это можно сделать, если можно пренебречь тепловым разбросом скоростей ионов в сравнении со скоростью волны. Такие условия реализуются, например, в плазме, нагреваемой протекающим по ней током: передача энергии от легких частиц к тяжелым происходит очень медленно, поэтому газ электронов имеет температуру много большую, чем газ ионов.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Пар на дуге $5 \div 6$ является метастабильным, образование жидкой фазы затруднено, так как для образования капли необходима поверхностная энергия (сейчас мы ее не учитываем).

Подобным же образом затруднено образование пара в перегретой жидкости.

Условия равновесия: $P = P_{\text{ж}} = P_{\text{п}}$;

$$\mu_{\text{п}}(P, T) = \mu_{\text{ж}}(P, T) \tag{1}$$

Уравнение (1), определяющее связь температуры фазового перехода с давлением, как мы увидим, удобнее использовать, представив его в дифференциальной форме. Продифференцируем равенство $\Delta\mu \equiv \mu_{\text{п}}(P, T) - \mu_{\text{ж}}(P, T) = 0$ вдоль кривой равновесия[47]

$$\frac{d\Delta\mu}{dT} = \frac{\partial\Delta\mu}{\partial T} + \frac{\partial\Delta\mu}{\partial P} \cdot \frac{dP}{dT} = -\Delta s + \Delta v \frac{dP}{dT} = 0,$$

откуда

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}.$$

Теплота, подводимая при переходе жидкость $\rightarrow$ пар, в расчете на одну частицу

$$q = T\Delta s = T(s_{\text{п}} - s_{\text{ж}}).$$

называется скрытой теплотой парообразования [48]. Она равна изменению энтальпии при фазовом переходе при постоянном давлении (не энергии!):

$$q_P = \Delta w = w_{\text{п}} - w_{\text{ж}}.$$

Подставив в $\frac{dP}{dT}$, получим уравнение Клапейрона-Клаузиса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{q}{T(v_{\text{п}} - v_{\text{ж}})}.$$

Кривая $P(T)$ заканчивается в точке, где жидкость перестает отличаться от пара (Д.И. Менделеев,1860), называемой критической точкой.

Обходя эту точку (на $PT$ диаграмме), можно перейти от воды к пару и обратно без расслоения вещества на фазы. Поведение вещества в районе критической точки эквивалентно фазовому переходу второго рода. (В этой точке обращаются в ноль скачки удельных объема и энтропии).

[47] Использовано соотношение $d\mu = -sdT + vdP$, где $s$ и $v$ — энтропия и объем, приходящиеся на одну частицу.

[48] В таблицах чаще приводят теплоту в расчете на единицу массы (*удельную*) или — в расчете на моль (*молярную*).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

При наличии нескольких фаз на $PT$ диаграмме получается иная картина и существует тройная точка, характеризующаяся равенством химических потенциалов:

$$\mu_{\text{п}}(P,T) = \mu_{\text{ж}}(P,T) = \mu_{\text{т}}(P,T).$$

Это два уравнения, определяющие давление и температуру.

Количества частиц в каждой из фаз определяются уравнениями

$$N_{\text{п}} + N_{\text{ж}} + N_{\text{т}} = N,$$

$$N_{\text{п}}v_{\text{п}} + N_{\text{ж}}v_{\text{ж}} + N_{\text{т}}v_{\text{т}} = V,$$

$$N_{\text{п}}\varepsilon_{\text{п}} + N_{\text{ж}}\varepsilon_{\text{ж}} + N_{\text{т}}\varepsilon_{\text{т}} = E,$$

где $v_{\text{п}}(P,T)$, $v_{\text{ж}}(P,T)$, $v_{\text{т}}(P,T)$ — объемы пара, жидкости и твердого вещества в расчете на одну частицу, а $\varepsilon_{\text{п}}(P,T)$, $\varepsilon_{\text{ж}}(P,T)$ и $\varepsilon_{\text{т}}(P,T)$ — энергии частицы в каждой из фаз. Изменение полного объема $V$ и энергии $E$ приводит к изменению чисел частиц в каждой из фаз, но пока выписанная система уравнений имеет решение с положительными $N_{\text{п}}$, $N_{\text{ж}}$ и $N_{\text{т}}$, температура и давление остаются неизменны. От тройной точки непросто отойти при подводе тепла, поэтому тройные точки используются как эталоны температуры.

## 9.2 Фазовые переходы второго рода

Фазовые переходы второго рода связаны с изменением свойств внутренней симметрии вещества. Примеры — переход в ферромагнитное состояние, в антиферромагнитное, в сверхпроводящее состояние, для гелия — в сверхтекучее; многие переходы между кристаллическими модификациями. При фазовом переходе второго рода нет теплоты перехода, нет скачка объема, но есть скачки теплоемкости, коэффициента сжимаемости и т.п.

## 9.3 Теория Вейсса

Вейсс построил феноменологическую теорию ферромагнетизма, основанную на простом и естественном предположении. Она хорошо согласовалась с экспериментальными данными, но кое-что в ее основании оказалось поначалу совершенно непонятным.

Магнит состоит из каких-то элементарных магнитиков, которые заставляют друг друга ориентироваться одинаково. Энергия в постоянном

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

магнитном поле $-\mu\mathcal{H}$. Намагниченность без учета взаимодействия элементарных магнитиков была найдена ранее (1.4.2):

$$M = \frac{N\mu}{V}\mathrm{th}\frac{\mu\mathcal{H}}{T}$$

(Мы полагаем, что элементарные моменты — это спины и они ориентированы либо по полю либо против поля; это справедливо для спина электронов. Вейсс не мог знать этого и предполагал, что моменты могут ориентироваться в пространстве произвольно, поэтому в его работе вместо известного нам выражения намагниченности (1.4.2) входило другое, называемое функцией Ланжевена: $\mathrm{th}\, y \to \mathrm{cth}\, y - 1/y$).

Вейсс предположил, что в веществе возникает *молекулярное поле*, пропорциональное намагниченности, которое следует добавить к полю $\mathcal{H}$, — имеющаяся уже намагниченность оказывает влияние на себя:

$$M = \frac{N}{V} \quad \mathrm{th}\frac{\mu(\mathcal{H} + \beta M)}{T}. \tag{1}$$

Можно ожидать, что величина $\beta \sim 4\pi$, если вспомнить, что намагниченность дает вклад в среднее действующее на элементарный момент поле.

А теперь положим $\mathcal{H} = 0$. Получаем уравнение

$$M = \frac{N\mu}{V}\mathrm{th}\frac{\beta M\mu}{T}, \tag{2}$$

из которого можно найти $M$. Замечательно, что в итоге может получиться и не равное нулю $M$.

Для анализа уравнения удобно ввести переменную

$$y = \frac{\beta M\mu}{T}. \tag{3}$$

Обозначим также

$$T_k = \beta\mu^2\frac{N}{V}. \tag{4}$$

Тогда (2) перепишется в виде

$$\frac{T}{T_k}y = \mathrm{th}\,(y). \tag{5}$$

Его удобно анализировать графически. При $T > T_k$ есть только один корень $y = 0$, при $T < T_k$ появляются еще два, что и означает появление

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

спонтанной намагниченности. При $T \sim T_k$ будет $y \ll 1$, так что можно заменить в (5) $\operatorname{th} y \to y - y^3/3$ и получить

$$y_0 = 0, \quad y_{1,2} = \pm\sqrt{3\frac{T_k - T}{T_k}}.$$

Величина $T_k$ оказалась температурой фазового перехода (температурой Кюри). Уравнения (3),(5) задают зависимость $M(T)$ в параметрическом виде, позволяющем сразу же изображать соответсмвующие графики. Несложно проанализировать решение и при $\mathcal{H} \neq 0$.

Результаты хорошо соответствуют экспериментальным [49]. Однако величина $\beta$, которую можно получить из равенства (4), оказалась неожиданно большой $\beta \sim 10^3 \div 10^4$.

Между тем, уравнение (4) допускает простое истолкование. Величина $\varepsilon = \mu^2 N/V \sim \mu^2/a^3 \sim \alpha^2 \sim 10^{-4}$ ат.ед. определяет взаимодействие соседних магнитных диполей ($a = (V/N)^{1/3}$ — расстояние между ними). Естественно ожидать, что упорядочение разрушается при температурах сравнимых с энергией взаимодействия. Большая величина $\beta$ означает, что механизм взаимодействия моментов какой-то иной.

Разгадка была найдена Гайзенбергом и состоит в том, что за упорядочение спинов в ферромагнетике ответственна не энергия взаимодействия магнитных диполей, а электростатическая энергия: электроны, имеющие параллельные спины, в согласии с принципом Паули движутся так, чтобы вероятность их сближения друг с другом была мала, поэтому мало их электростатическое взаимодействие. Возникает поправка к энергии их электростатического взаимодействия, называемая обменной, гораздо большая, чем магнитное взаимодействие. (Механизм знакомый, такой же, какой приводит к правилам Хунда в физике атомов. Он уже упоминался в связи с обменной энергией в вырожденной плазме.) [50]

Мы совершенно не касаемся вопроса о существовании доменов, которые возникают потому, что в крупном, макроскопическом масштабе магнитное взаимодействие становится значительным. Энергетически выгодно, чтобы поля разных областей — доменов замыкались. Поэтому разные

[49] Исключая область температур, очень близкую к $T_k$

[50] Впрочем, главную роль здесь играет *косвенный обмен*. Электроны, ответственные за намагничение, находятся в d-состояниях, расположенных в глубине атомов, и потому для разных атомов их волновые функции слабо перекрываются друг с другом. Однако обменная корреляция возникает между внутренними электронами и наружными, например, ответственными за проводимость (обобществленными), и уже как следствие — между внутренними в соседних атомах. В итоге этих непростых взаимоотношений корреляционная энергия может в каких-то случаях иметь другой знак, в таком случае вещество оказывается *антиферромагнетиком*.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

куски намагничиваются в разных направлениях. Мы рассматривали намагничивание отдельного домена.

## 9.4 Модель Изинга

Рассмотрим микроскопическую модель, пригодную для исследования ферромагнетика. Эта модель, называемая моделью Изинга [51], очень просто формулируется. В каждом узле некоторой кристаллической решетки находится частица со спином 1/2. Рассматривается поляризационное состояние всех частиц. Состояние одной частицы задается удвоенной проекцией ее спина на выбранную ось, $\sigma_i = \pm 1$. В модели может быть задано однородное магнитное поле, направленное вдоль той же оси $\mathcal{H}$.

Энергия спина $i$ в магнитном поле равна $-\mu\mathcal{H}\sigma_i$.

Кроме того, спины взаимодействуют между собой. Примем, что если соседние спины направлены одинаково ($\uparrow\uparrow$ или $\downarrow\downarrow$), то энергия взаимодействия равна нулю, а если направлены противоположно, то [52] $J$.

Это до некоторой степени искусственная, рафинированная модель, тем не менее качественно соответствующая не только ферромагнетику, но и некоторым другим физическим объектам. (Существуют гораздо более детализированные модели и расчеты).

Задача состоит в том, чтобы найти термодинамические свойства такого магнетика. Вполне достаточно найти свободную энергию. А интереснейший вопрос — будет ли у такого магнетика происходить фазовый переход. Подразумевается, что число спинов $N$ очень велико, скачок может быть только при $N \to \infty$.

То приближенное решение, которое мы приведем, не содержит доказательства существования фазового перехода, а наоборот, построено на предположении о его существовании. Оно оказывается не справедливо при температурах, очень близких к температуре перехода (а также и при очень низких).

Обозначим $N_\uparrow$ число частиц со спинами, направленными вверх, $N_\downarrow$ — вниз. Мы будем учитывать взаимодействие только с ближайшими соседями, чтобы избежать излишней громоздкости. Пусть $q$ - число ближай-

[51] Изинг первым решил соответствующую одномерную задачу.

[52] Гамильтониан системы можно записать в виде:

$$\mathcal{H} = -\mu\mathcal{H}\sum_{i=1}^{N}\sigma_i + \frac{1}{4}J\sum_{i,i'}(1-\sigma_i\sigma_i'),$$

где суммирование по $i'$ распространяется на всех ближайших соседей $i$-го узла.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

ших соседей, $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ — полное число частиц. $\mathcal{M} = (N_\uparrow - N_\downarrow)\mu$ - магнитный момент, $M = \mathcal{M}/V$ — намагниченность. Принимая, что состояние частично равновесное характеризуется одним параметром — $N_\uparrow$, выразим свободную энергию $F = E - TS$, а затем найдем $N_\uparrow$ из условия ее минимальности.

Статистический вес состояния с фиксированным $N_\uparrow$ :

$$\Gamma = C_N^{N_\uparrow} = \frac{N!}{N_\uparrow! N_\downarrow!}$$

— это точное выражение. Энергию же придется считать приближенно.

Учтем, что вклад в энергию взаимодействия дают только соседи со спинами, направленными в разные стороны. Рассмотрим спин, направленный вверх. У него $q$ соседей, из них $qN_\downarrow/N$ имеют спин, направленный вниз. Здесь мы взяли среднее число таких соседей и расчет стал приближенным. Энергия

$$U = qN_\uparrow \frac{N_\downarrow}{N} J - \mu\mathcal{H}N_\uparrow + \mu\mathcal{H}N_\downarrow$$

Запишем свободную энергию, имея в виду, что она определяется одним параметром $N_\uparrow$:

$$F = \frac{qJ}{N} N_\uparrow (N - N_\uparrow) + \mu\mathcal{H}(N - 2N_\uparrow) - T \ln \frac{N!}{N_\uparrow!(N - N_\uparrow)!}.$$

Условие минимума свободной энергии $\frac{\partial F}{\partial N_\uparrow} = 0$ дает

$$\frac{qJ}{N}(N - 2N_\uparrow) - 2\mu\mathcal{H}N_\uparrow - T \ln \frac{N - N_\uparrow}{N_\uparrow} = 0,$$

откуда

$$\frac{N_\downarrow}{N_\uparrow} = \exp\left(-\frac{2\mu\mathcal{H}}{T} - \frac{qJ(N_\uparrow - N_\downarrow)}{NT}\right) = \exp\left(-\frac{2\mu(\mathcal{H} + \beta M)}{T}\right), \quad \beta = \frac{qJV}{2\mu^2 N}.$$

Это уравнение отличается от (1.4.1) лишь заменой $\mathcal{H}$ на $\mathcal{H} + \beta M$, и поэтому приводится к виду

$$M = \frac{N\mu}{V} \operatorname{th} \frac{\mu(\mathcal{H} + \beta M)}{T},$$

т.е. совпадает с уравнением теории Вейсса (9.4.1), приводящим к фазовому переходу “парамагнетик — ферромагнетик”. Постоянная $\beta$ оказалась выражена через энергию взаимодействия соседних спинов $J$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Приближение, которое мы использовали, называют приближением молекулярного поля (оно же — приближение Брэгга – Вильямса).

Кстати, имея выражение для свободной энергии, легко убедиться, что при $T < T_k$ именно не равные нулю корни $y_{1,2}$ отвечают минимуму свободной энергии, а нулевой — максимуму. Имея в виду дальнейшее обобщение, введем для магнетика параметр

$$\eta = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N},$$

называемый *параметром порядка*. $\eta = \pm 1$ соответствует порядку, $\eta = 0$ - беспорядку.

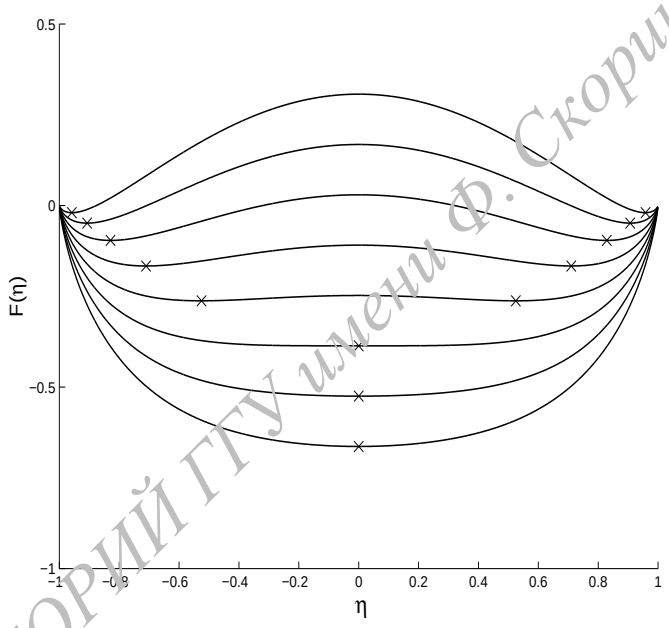



Рис. 15: *Зависимость свободной энергии (в условных единицах) n от параметра порядка $\eta = M/(N\mu)$ при разных температурах. $T/T_k$ = 0,8; 0,85; 0,9; ... 1,15. Крестиками отмечены точки, отвечающие равновесным значениям $\eta$.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Разные возможные знаки $y$ отвечают разным одинаково вероятны возможностям спонтанной намагниченности — “вверх” или “вниз”.

Сосчитаем скачок теплоемкости

$$U = \frac{qJ}{N} N_\uparrow N_\downarrow; \quad N_{\uparrow,\downarrow} = \frac{N \pm \frac{M}{\mu}}{2}.$$

Тогда

$$U = \frac{qJ}{4N}\left(N^2 - \frac{M^2}{\mu^2}\right) = \frac{qJN}{4}\left(1 - \frac{T}{T_k}y^2\right).$$

Вспомнив, что при $T > T_k \quad y = 0$, а при $T < T_k \quad y^2 = 3\frac{T_k - T}{T_k}$, получаем [53]:

$$\Delta C = -\frac{3}{T_k} \cdot \frac{qJ}{4} N = -\frac{3}{2} N.$$

Наше приближенное решение ни в коем случае не означает доказательства, что модель Изинга приводит к фазовому переходу. Мы подразумевали, что спины расположены в кристаллической решетке. В это случае переход есть.

Но все рассуждения годились бы и для цепочки спинов, просто в этом случае $q = 2$. Вариант задачи, когда спины выстроены в цепочку — одномерную задачу Изинга [54] — мы решим точно и убедимся, что фазового перехода не возникает.

Начнем со случая $\mathcal{H} = 0$. Сосредоточим свое внимание не на узлах цепочки, а на связях между узлами. Стартовав от первого звена, состояния всех остальных можно задавать, указывая, направлен спин туда же, куда предыдущий, или нет. Тогда каждой связи можно сопоставить энергию 0 или $J$. Статистическая сумма:

$$Z = 2\left(1 + e^{-\frac{J}{T}}\right)^{N-1},$$

и все результаты нам известны по двухуровневой системе[55]. Разумеется, никаких скачков нет.

В случае $\mathcal{H} \neq 0$ также можем решить задачу до конца. Для некоторого упрощения расчета чуть изменим условие задачи. Будем считать, что цепочка замкнута в кольцо, т.е. включим также взаимодействие последнего спина с первым. (Без этого решение было бы немного более громоздким, но фактически дало бы тот же результат). Будем попрежнему брать за основу энергию, соотнесенную со связью. Но теперь связь нужно характеризовать двумя параметрами — ориентациями спинов на обоих ее краях : $\sigma_i$ и $\sigma_{i+1}$. Энергию $\pm\mu\mathcal{H}$ спина, находящегося на границе двух звеньев, будем относить наполовину к одному звену, наполовину — к другому.

Рассмотрим вклад одного звена в статсумму — это множитель, который мы обозначим $\Lambda_{\sigma_i,\sigma_{i+1}}$.

В зависимости от ориентаций спинов на краях звена получается таблица (матрица) $\Lambda$,

[53] Чтобы рассчитать зависимость $C(T)$ при $T < T_k$ нужно иметь более точное выражение $y(T)$

[54] Одномерная задача Изинга имеет отношение к расчетам, связанным с переходами “спираль – клубок” длинных молекул (белки, ДНК).

[55] Множитель 2 отвечает двум возможным ориентациям первого спина и не играет заметной роли

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

| $\sigma_i \backslash \sigma_{i+1}$ | 1 | -1 |
|---|---|---|
| 1 | $e^{\mu\mathcal{H}/T}$ | $e^{-J/T}$ |
| -1 | $e^{-J/T}$ | $e^{-\mu\mathcal{H}/T}$ |

При вычислении статсуммы нужно учесть все возможности ориентации спинов:

$$Z = \sum_{\sigma_i=\pm1,\ldots,\sigma_N=\pm1} \Lambda_{\sigma_1\sigma_2}\Lambda_{\sigma_2\sigma_3}\Lambda_{\sigma_3\sigma_4}\ldots\Lambda_{\sigma_{N-1}\sigma_N}\Lambda_{\sigma_N\sigma_1} = \sum_{\sigma_1=\pm1} (\Lambda)^N_{\sigma_1,\sigma_1} = \mathrm{Sp}(\Lambda^N),$$

(это след произведения матриц). Чтобы возвести матрицу $\Lambda$ в $N$-ю степень приведем ее к диагональному виду: $\Lambda = U^{-1}\tilde{\Lambda}U$, где $\tilde{\Lambda}$ - диагональна. Тогда $\Lambda^N = U^{-1}\tilde{\Lambda}^N U$.

Матрица $\tilde{\Lambda}$ имеет на диагонали собственные значения матрицы $\Lambda$. Поскольку $Sp(\Lambda^N) = Sp(\tilde{\Lambda}^N)$, искать матрицу $U$ не нужно.

Находим собственные значения матрицы $\Lambda$:

$$\begin{vmatrix} e^{\mu\mathcal{H}/T} - \lambda & e^{-J/T} \\ e^{-J/T} & e^{-\mu\mathcal{H}/T} - \lambda \end{vmatrix} = 0;$$

$$\lambda^2 - 2\mathrm{ch}\frac{\mu\mathcal{H}}{T}\lambda + 1 - \exp\left(-\frac{2J}{T}\right) = 0;$$

$$\lambda_{1,2} = \mathrm{ch}\frac{\mu\mathcal{H}}{T} \pm \sqrt{\mathrm{sh}^2\frac{\mu\mathcal{H}}{T} + \exp\left(-\frac{2J}{T}\right)}.$$

Статистическая сумма

$$Z = \lambda_1^N + \lambda_2^N = \lambda_1^N\left(1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^N\right) \approx \lambda_1^N,$$

(при $N \to \infty$).

Свободная энергия

$$F = -NT\ln\lambda_1(T, \mathcal{H}, J)$$

позволяет выразить энергию, теплоемкость, намагниченность цепочки. Ни одна из этих величин, очевидно, не испытывает скачков.

Причину отсутствия перехода в отсутствие поля легко понять. Ведь стоит одному спину перевернуться, как следующие вдоль цепочки полностью потеряют информацию, какой была преимущественная ориентация.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Однако можно ожидать, что в трехмерном случае, когда есть много путей передачи такой информации вдоль кристалла, она не потеряется. Так оказывается даже в двумерном случае.

Перейдем к рассмотрению двумерной задачи. Здесь при определенной температуре фазовый переход возможен. Эта задача была решена строго Онсагером и представила первый пример, когда фазовый переход был получен теоретически (естественно, особенности в зависимостях от температуры появляются в пределе $N \to \infty$ и определяются для $C(T)/N$). Решение Онсагера неоднократно упрощали, в "Статистической физике" Ландау и Лифшица есть уже вполне доступная версия. Мы дадим лишь намек на путь решения.

Итак, "решаем" двумерную задачу. Будем рассматривать только случай $\mathcal{H} = 0$. Выделим области с одинаково направленными спинами. В качестве параметра $L$ примем длину границ этих областей, точнее, число связей, лежащих на границе. Определим $L$ из условия минимума свободной энергии $F = U - TS$. Энергия определяется, очевидно, как $U = JL$. Чтобы найти энтропию, попробуем сосчитать, сколько есть способов провести ломаную длины $L$. Этот расчет сделаем очень грубо, с явным завышением: забудем, что граница должна быть замкнутой и что она не может проходить по уже пройденному пути. Тогда на каждом шаге есть три привычные возможности — пойти прямо, налево или направо. Таким образом, всего на $L$ шагах получаем $3^L$ вариантов, откуда статистический вес при данной длине границы $\Gamma \approx 3^L$, энтропия $S = L \ln 3$, а свободная энергия $F = JL - TL \ln 3$.

Если$J > T \ln 3$, то есть $T < T_c \equiv J/\ln 3$, то для минимума $F$ выгодно, чтобы длина границы была маленькой, $L \to 0$, что соответствует порядку.

Если $T > T_c$, то $L \to \infty$ - беспорядок. Это и есть фазовый переход. Критическая температура, при которой он происходит $T_c \sim J/\ln 3$.

Точное значение температуры перехода $T_c = J/\ln(1+\sqrt{2})$

Трехмерная задача была решена так: сначала удалось решить четырехмерную, затем построить теорию возмущений по отклонению размерности от 4, $\dim = 4 - \epsilon$, построить разложение по $\epsilon$ и получить ответ, положив $\epsilon = 1$. (Работа Вильсона).

Но это были последние штрихи. Задача считалась одной из самых загадочных. Сложность задачи была обусловлена тем, что при приближении к точке фазового перехода очень быстро возрастают флуктуации. Главный прорыв в ее решении сделали новосибирские (тогда) физики

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

А.З. Паташинский и В.Л. Покровский (позже и, вероятно, независимо — то же сделал американец Л. Каданов). Была выдвинута гипотеза подобия (говорят также *масштабной инвариантности, скейлинга*), состоящая примерно в следующем. Разобьем решетку на одинаковые "блоки", каждый из которых содержит по много спинов. Тогда задача в каком-то смысле сводится к предыдущей, только роль спинов играют эти блоки. Укрупнение блоков снова приводит к той же задаче и т.д. Именно такое "устройство" вещества в точке фазового перехода II рода было угадано, а затем — доказано.

Разумеется, средние значения спинов в блоках не равны $\pm 1/2$ (назовем эти значения параметром порядка и обозначим $\eta$), а взаимодействие блоков задается не той же величиной $J$, а как-то иначе. Гипотеза содержит утверждение, что зависимость разных физических величин от масштаба является степенной, а взаимосвязь измеряемых величин от выбора масштаба не должна зависеть. Представим себе некоторое определенное распределение в пространстве параметра порядка $\eta(\mathbf{r})$. Если укрупнить масшаб длин в $\lambda$ раз (т.е. выбрать блоки в $\lambda^3$ раз более крупные) и рассматривать соответственно более крупный участок вещества, то значения $\eta$ в этих более крупных блоках изменятся на $\lambda^{\Delta_\eta}$, где $\Delta_\eta$ — так называемая *аномальная размерность* величины $\eta$. Распределение же параметра $\eta$ в пространстве в статистическом смысле останется прежним. Зависимость этого распределения от температуры изменится, но так, что величина $\tau = (T - T_k)/T_k$ заменится на $\lambda^{\Delta_\tau}\tau$. Сходным образом изменятся и другие величины, каждая — со своей аномальной размерностью.

Фактически решение этой задачи повлекло разрешение загадки фазовых переходов второго рода. Мы еще коснемся этого вопроса далее.

Задачи

1. Определить энергию, теплоемкость, намагниченность одномерной цепочки.

2. Для приближения молекулярного поля представить в параметрическом виде зависимость теплоёмкости от температуры при $T < T_k$, приняв в качестве параметра магнитный момент. (При $\mathcal{H} \neq 0$ это несложно сделать для всех значений температуры).

3. Для сплава CuZn (латунь) найти скачок теплоемкости в точке упорядочения сплава. Кристаллическая решетка латуни кубическая объемноцентрированная. Воспользоваться приближением молекулярного поля.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## 9.5 Теория Ландау фазовых переходов второго рода

Задолго до того Ландау предложил свою теорию фазового перехода второго рода. Рассматривается процесс не при $V = const$, а при $P = const$ и не $F$, а термодинамический потенциал Ф.

Ландау понял, что при фазовом переходе второго рода происходит изменение симметрии вещества. Скажем, в какой-то кристаллической решетке атомы находятся в центрах образованных некоторыми другими атомами кубов, а при нагревании и тепловом расширении начиная с некоторой температуры энергетически наиболее низкие положения начинают смещаться от центров этих кубов. Отклонение от симметрии также можно характеризовать параметром порядка. Определенные параметры симметрии можно указать и для других фазовых переходов второго рода.

Сделаем предположение, что потенциал Гиббса в состоянии частичного равновесия, определенном значением параметра порядка $\eta$ (вообще говоря, неравновесным) , имеет вид

$$\Phi(T, P, \eta) = \Phi_0 + A(T, P)\eta^2 + B(T, P)\eta^4 + ...$$

Забегая вперед заметим, что наличие линейного слагаемого отвечало бы наличию внешнего поля. [56] Главное допущение, которое впоследствии оказалось неправильным, состоит в возможности разложения в ряд, т.е. что точка $\eta = 0$ не является особой для функции $\Phi(\eta)$. (Кстати, Ландау предвидел такую возможность). Однако во многих случаях результаты расчетов неправильны только в очень близкой к фазовому переходу области.

Тем не менее теория Ландау, безусловно, заслуживает изучения, как некоторое базовое относительно простое приближение. Есть много задач гораздо более запутанных, скажем, с несколькими взаимосвязанными параметрами порядка, в которых без такого подхода было бы неудобно разбираться [57]. К тому же для многих случаев область применимости этой теории весьма широка.

Сделаем еще один шаг. Положим

$$A(T, P) = a(T - T_k).$$

[56] Наличие слагаемого, содержащего $\eta^3$, отвечало бы не кривой фазовых переходов на $PT$-плоскости, а изолированной точке. Подробнее не будем на этом останавливаться.

[57] Например, теория сверхпроводимости Гинзбурга–Ландау, в которой параметр порядка — функция координат, является весьма нетривиальным обобщением этой теории.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Условие равновесия $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0$ дает нам

$$2a(T - T_k)\eta + 4B\eta^3 = 0,$$

откуда $\eta = 0$ или $\eta^2 = \frac{a(T_k - T)}{2B}$. Два последних корня существуют лишь при $T < T_k$.

Включим внешнее поле $h$, что приведет к появлению добавки в потенциале Гиббса:

$$\tilde{\Phi}(T, P, \eta, h) = \Phi_0 + A(T, P)\eta^2 + B(T, P)\eta^4 - h\eta.$$

Условие равновесия

$$\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \eta} = \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} - h = 0 \tag{20}$$

определяет зависимость $\eta(h)$ :

$$2a(T - T_k)\eta + 4B\eta^3 = h.$$

При $T > T_k$ зависимость $h(\eta)$ монотонна и $\eta(h)$ определяется однозначно. При $T < T_k$ возможны три состояния — устойчивое равновесное состояние, метастабильное и неустойчивое состояние. (Сходство с изотермой Ван-дер-Ваальса не случайно.)

Определим восприимчивость:

$$\chi = \left(\frac{\partial \eta}{\partial h}\right)_{|h=0}.$$

Дифференцируя уравнение (8)по $h$, получаем

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2}\chi - 1 = 0, \tag{21}$$

откуда

$$\chi = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2}\right)^{-1}_{|h=0} = \frac{1}{2a(T - T_k) + 12B\eta^2}.$$

При $T < T_k$ имеем $\eta^2 = \frac{a(T_k - T)}{2B}$, так что

$$\chi = \frac{1}{4a(T_k - T)}$$

— закон Кюри.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

При $T > T_k$ имеем $\eta = 0$ и

$$\chi = \frac{1}{2a(T - T_k)}.$$

Зависимость $\chi(T)$ согласуется с экспериментом (вблизи самой температуры $T_k$ наблюдаются отклонения).

Уже в рамках этой теории видно, что в точке перехода обращаются в нуль вторая и третья производные $\Phi(\eta)$. Возникают большие флуктуации. В реальных системах становится существенным, что эти флуктуации разные в разных точках. Поэтому необходимо вводить в термодинамический потенциал производные параметра порядка по координатам и в то же время учитывать флуктуации. С учетом этого область применимости теории Ландау определяется "изнутри" нее. Об этом речь пойдет далее, при изучении флуктуаций.

## 9.6 Критические индексы

Вблизи точки фазового перехода второго рода некоторые величины (подобно $\chi(T)$ в теории Ландау) имеют особенности при $T \to T_k$. Эти особенности принято представлять в виде степенных зависимостей от $\tau = (T - T_k)/T_k$, например

$$C \propto |\tau|^{-\alpha}, \;\; \eta \propto (-\tau)^{\beta}, \;\; \chi \propto |\tau|^{-\gamma}. \tag{22}$$

Показатели $\alpha, \beta, \gamma$ называют *критическими индексами*. (Определены ещё несколько критических индексов, но мы ограничимся тремя). Критические индексы определяются по экспериментальным данным.

Основываясь на представлении о масштабной инвариантности (описанном в конце раздела 9.4), можно установить определенные соотношения между критическими индексами.

Аномальные размерности левых и правых частей равенств

$$\chi = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2}\right)^{-1}_{|h=0}, C = T\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}\right) \tag{23}$$

должны быть одинаковы:

$$\Delta_\chi = 2\Delta_\eta - 2\Delta_\Phi, \;\; \Delta_C = 2\Delta_\Phi - 2\Delta_\tau \tag{24}$$

(Аномальную размерность множителя $T \approx T_k$ следует считать равной нулю). Учитывая, что согласно (22)

$$\Delta_C = -\alpha\Delta_\tau, \;\; \Delta_\eta = \beta\Delta_\tau, \;\; \Delta_\chi = -\gamma\Delta_\tau, \tag{25}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

получаем

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2. \tag{26}$$

Используя термодинамические соотношения (без соображений о масштабной инвариантности) удается получить только неравенство: $\alpha+2\beta+\gamma \geq 2$.

# 10 Флуктуации

## 10.1 Квазистационарные флуктуации

Пусть тело находится в термостате – баростате и может обмениваться с ним энергией как путем теплообмена, так и совершая работу. Введем в рассмотрение два масштаба времени: $\Delta t_1$ — обмен энергии тело — термостат, $\Delta t_2$ — релаксация в теле. Мы будем рассматривать случай, когда время релаксации мало по сравнению со временем обмена между телом и термостатом: $\Delta t_2 \ll \Delta t_1$ . В этом случае имеет смысл говорить о состояниях тела, когда оно не находится в равновесии с термостатом, но само по себе может иметь определенные значения термодинамических величин. При этом говорят о квазистационарных флуктуациях (иногда их называют термодинамическими).

Вероятность состояния тела с определенными значениями $E$ и $V$ уже была выписана раньше:

$$W \propto e^{S(E,V)-(E+P_0V)/T_0}.$$

Эта формула принципиально решает задачу, и далее мы будем просто подробнее исследовать флуктуации, учитывая, что они оказываются малыми.

Представим $E, V, S$ и другие термодинамические переменные тела в виде $E = \langle E\rangle + \Delta E; \quad V = \langle V\rangle + \Delta V$ и т.п., где $\langle E\rangle, \langle V\rangle, \ldots$ — равновесные значения. В показателе экспоненты в выражении для $W$ имеем

$$T_0\Delta S - \Delta E - P_0\Delta V.$$

(слагаемые, не зависящие от $\Delta E, \Delta S, \Delta V$, отнесены к коэффициенту пропорциональности). Это выражение разложим по малым отклонениям от равновесных значений.

Из числа $\Delta S, \Delta E$ и $\Delta V$ выберем в качестве независимых $\Delta S$ и $\Delta V$, так что разлагать нужно только $\Delta E(\langle S\rangle + \Delta S, \langle V\rangle + \Delta V)$. Член первого

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

порядка

$$\left(\Delta S\frac{\partial}{\partial S}+\Delta V\frac{\partial}{\partial V}\right)E=T\Delta S-P\Delta V,$$

вследствие условий $T=T_0,\ \ P=P_0$ сокращается с линейными по $\Delta S$ и $\Delta V$ слагаемыми, так что остается только член второго порядка:

$$\frac{1}{2}\left(\Delta S\frac{\partial}{\partial S}+\Delta V\frac{\partial}{\partial V}\right)^2E=\frac{1}{2}\left(\Delta S\frac{\partial}{\partial S}+\Delta V\frac{\partial}{\partial V}\right)(T\Delta S-P\Delta V).$$

Поскольку

$$\left(\Delta S\frac{\partial}{\partial S}+\Delta V\frac{\partial}{\partial V}\right)T=\Delta T$$

и

$$\left(\Delta S\frac{\partial}{\partial S}+\Delta V\frac{\partial}{\partial V}\right)P=\Delta P,$$

получаем

$$W\propto\exp\left(\frac{\Delta P\Delta V-\Delta T\Delta S}{2T_0}\right).\qquad(1)$$

Эта формула — удобная заготовка. Независимыми являются только два параметра. Выберем в качестве них $\Delta T$ и $\Delta V$ и выразим через них $\Delta S$ и $\Delta P$ :

$$\Delta S=\frac{\partial S}{\partial T}\Delta T+\frac{\partial S}{\partial V}\Delta V;\quad \Delta P=\frac{\partial P}{\partial T}\Delta T+\frac{\partial P}{\partial V}\Delta V.$$

Домножим первое уравнение на $\Delta T$, второе — на $(-\Delta V)$ и сложим, замечая, что $\frac{\partial S}{\partial T}=\frac{C_V}{T}$, а также $\frac{\partial S}{\partial V}=\frac{\partial P}{\partial T}$ (что видно из равенства $dF=-SdT-PdV$):

$$\Delta S\Delta T-\Delta P\Delta V=\frac{C_V}{T}(\Delta T)^2-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T(\Delta V)^2.$$

$$W\propto\exp\left(-\frac{C_V}{2T^2}(\Delta T)^2+\frac{1}{2T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T(\Delta V)^2\right).$$

(Напомним, что для устойчивости системы по отношению к расслоению на разные фазы величина $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ должна быть отрицательна.) Это позволяет нам написать [58]

$$\langle(\Delta T)^2\rangle=\frac{T^2}{C_V},\quad \langle(\Delta V)^2\rangle=-T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,\quad \langle\Delta T\Delta V\rangle=0.\qquad(2)$$

[58] Нормированное выражение

$$W=\frac{1}{2\pi ab}e^{-x^2/2a^2-y^2/2b^2},$$

при этом $\langle x^2\rangle=\int\limits_{-\infty}^{\infty}x^2W\,dxdy=a^2,\quad \langle y^2\rangle=b^2,\quad \langle xy\rangle=0.$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Отметим, что речь идет о флуктуациях, усредненных за время, большое по сравнению с $\Delta t_2$, величина же средних квадратичных отклонений усредняется за время, много большее $\Delta t_1$.

Для расчета флуктуации какой-либо величины можно воспользоваться полученным результатом и разложением:

$$\Delta f(T,V) = \frac{\partial f}{\partial T}\Delta T + \frac{\partial f}{\partial V}\Delta V.$$

После возведения в квадрат, усреднения и подстановки (2) получаем результат. В частности, таким путем можно получить

$$\langle(\Delta S)^2\rangle = C_P, \quad \langle(\Delta P)^2\rangle = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \quad \langle\Delta S\Delta P\rangle = 0.$$

(а проще получить эти же результаты из формулы (1)).

Каковы флуктуации по порядку величины? Для температуры: $\Delta T/T \sim 1/\sqrt{N}$, для объема: $\Delta V/V \sim 1/\sqrt{N}$. С увеличением числа частиц абсолютная величина флуктуаций объема растет, а температуры — уменьшается.

Вспомним, что $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S = v_s^2$ - квадрат скорости звука. Учитывая, что $\rho \propto V^{-1}$, получим $\Delta\rho/\rho = -\Delta V/V$, $\langle(\Delta P)^2\rangle = T\rho v_s^2/V$.

## 10.2 Флуктуации числа частиц

Изменим исходную постановку задачи.

Пусть объем фиксирован, а число частиц в нем может изменяться. Тогда вероятность состояния вещества в этом объеме выражается как

$$W \propto e^{S(E,N)-(E-N\mu_0)/T_0}.$$

Флуктуации различных величин, включая число частиц в данном объеме, можно получить, проделав для новых переменных выкладки, подобные проделанным в предыдущем разделе. А можно и иначе, установив связь между двумя постановками задачи (при $V = \text{const}$ и при $N = \text{const}$). Учтем, что в обеих задачах речь идет не о физическом вмешательстве в устройство и движение системы, а только о разных способах подсчета. Поэтому в обеих постановках флуктуации концентрации должны быть просто одни и те же. Рассмотрим флуктуации концентрации:

при $V = \text{const}$ и флуктуациях $N$ имеем $\Delta(\frac{N}{V}) = \frac{\Delta N}{V}$;

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

при $N = \text{const}$ и флуктуациях $V$ имеем $N\Delta\frac{1}{V} = -\frac{N\Delta V}{V^2}$. Значит,

$$\frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{V^2} = \frac{N^2}{V^4}\langle(\Delta V)^2\rangle,$$

откуда

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = -\frac{N^2}{V^2}\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad \langle\Delta N\Delta T)\rangle = 0.$$

Преобразуем это выражение, перейдя к переменным $\mu, V, T$.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{\partial(V,T,N)}{\partial(P,T,N)} = \frac{\partial(V,T,N)}{\partial(V,T,\mu)}\frac{\partial(V,T,\mu)}{\partial(P,T,N)};$$

первый якобиан равен $(\frac{\partial N}{\partial\mu})_{V,T}$.

Для вычисления второго вспомним равенство

$$d\mu = \frac{V}{N}dP - \frac{S}{N}dT,$$

из которого следует

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{P,T} = 0, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{N,T} = \frac{V}{N}.$$

В итоге $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{V}{N}^2\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{V,T}$ и

$$(\Delta N)^2 = T\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{V,T}.$$

К этому результату можно просто придти и непосредственно от большого канонического распределения, причем уже без ограничения квазистатическими флуктуациями.

Найдем флуктуации числа частиц в k-том квантовом состоянии Ферми-газа; среднее число частиц:

$$\langle N_k\rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/T}+1}$$

егко получаем

$$\langle(\Delta N_k)^2\rangle = T\frac{\partial N}{\partial\mu} = \langle N_k\rangle(1-\langle N_k\rangle),$$

то есть произведение числа частиц на число дырок. В окрестности граничной энергии (при низких температурах) это произведение может достигать величины $\frac{1}{4}$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Если рассмотреть Бозе-газ, то получим

$$\langle(\Delta N_k)^2\rangle = \langle N_k\rangle(1+\langle N_k\rangle),$$

где

$$\langle N_k\rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}-1}.$$

Для света первое слагаемое соответствует корпускулярной картине, а второе — волновой.

$$\langle(\Delta N_k)^2\rangle = \langle N_k\rangle + \langle N_k\rangle^2.$$

Задача.

Выразить относительную величину флуктуаций интенсивности дневного света, рассматривая электромагнитное поле как классическое.

Решение.

Мгновенное значение электрического поля световой волны складывается из полей, излученных множеством атомов:

$$\mathbf{E} = \sum_a \mathbf{E}_a.$$

Каждое из слагаемых $\mathbf{E}_a$ изменяется с частотой $\sim 10^{15}$с, а за время, не большее $10^{-7}$с полностью изменяет направление и фазу, причем независимо от других (мы рассматриваем неполяризованный свет). Интенсивность света определяется величиной $\mathbf{E}^2$, усредненной за период. Для мгновенного значения поля

$$\mathbf{E}^2 = \sum_a E_a^2 + \sum_{a\neq b} E_a E_b \cos\theta_{ab} = L\langle E_a^2\rangle,$$

где $L$ — число слагаемых, $\langle E_a^2\rangle$ — средний (по разным атомам) квадрат поля излучения одного атома, а направления поляризаций излучений разных атомов независимы: $\langle\cos\theta_{ab}\rangle = 0$. Для определения флуктуаций интенсивности нам понадобится величина

$$(\mathbf{E}^2)^2 = \Big(\sum_a E_a^2 + \sum_{a\neq b} E_a E_b\cos\theta_{ab}\Big)\Big(\sum_c E_c^2 + \sum_{c\neq d} E_c E_d\cos\theta_{cd}\Big) =$$

$$= \sum_a E_a^4 + \sum_{a\neq c} E_a^2 E_c^2 + \sum_{a\neq b\neq c} E_a E_b E_c^2\cos\theta_{ab} + \sum_{c\neq d\neq a} E_c E_d E_a^2\cos\theta_{cd} +$$

$$+ \sum_{a\neq b\neq c\neq d} E_a E_b E_c E_d\cos\theta_{ab}\cos\theta_{cd} + 2\sum_{a\neq b} E_a^2 E_b^2\cos^2\theta_{ab}.$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Первая сумма в правой части содержит $L$ слагаемых, вторая — много больше: $L(L-1) \approx L^2$. Третья, четвертая и пятая суммы обращаются в нуль из-за сомножителей вида $cos\theta_{ab}$, Последняя, в которую выделены слагаемые с $c = a,\ d = b$ и $c = b,\ d = a$, оказывается равна второй (т.к. $\langle \cos^2 \theta_{ab} \rangle = 1/2$). В итоге $\langle (\mathbf{E}^2)^2 \rangle = 2L^2 \langle E_a^2 \rangle^2$, и

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\sqrt{\langle (\mathbf{E}^2)^2 \rangle - \langle \mathbf{E}^2 \rangle^2}}{\langle \mathbf{E}^2 \rangle} = 1.$$

## 10.3 Рассеяние света

Пример явления, где флуктуации играют главную роль,— рассеяние света.

На объем, заполненный газом или жидкостью, падает свет. Выделим область, размеры которой много меньше длины волны света, ее объем $V \ll \lambda^3$. В переменном электрическом поле волны $\mathbf{E}$ у этого элементарного объемчика возникает переменный дипольный момент:

$$\mathbf{d} = V\frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\mathbf{E}, \quad \ddot{\mathbf{d}} = -\omega^2 \mathbf{d}. \tag{1}$$

Излучение диполя

$$I = \frac{2}{3c^3}\ddot{\mathbf{d}}^2.$$

Однако происходит интерференция полей, излучаемых из разных объемчиков. При этом почти для каждого объемчика найдется такой, вклад которого окажется в противофазе.

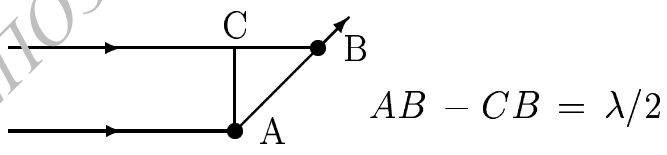



Рис. 16: *Если бы не флуктуации, то волны, излученные из объемов A и B в направлении AB, гасили бы друг друга.*

Поэтому рассеяния вообще не должно бы быть. (Точнее, мог бы быть лишь поверхностный эффект). На самом деле рассеяние есть, и происходит оно за счет флуктуаций диэлектрической проницаемости (а следовательно, и дипольных моментов, индуцируемых в разных объемчиках):

$$\varepsilon = \langle \varepsilon \rangle + \delta\varepsilon,$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Итак, средняя величина $\langle\varepsilon\rangle$ вклада в рассеяние не даст.

Поэтому в (1) следует сделать замену

$$\frac{\varepsilon-1}{4\pi}\to\frac{\delta\varepsilon}{4\pi}.$$

Полная интенсивность излучения, идущего из данного объема:

$$I=\frac{2}{3}\frac{V^2(\delta\varepsilon)^2\omega^4}{c^3\cdot 16\pi^2}E^2.$$

Пусть диэлектрическая проницаемость является функцией плотности $\rho=\frac{N}{V}$ и температуры. Примем, что зависимость $\varepsilon$ от температуры несущественна.

$$\delta\varepsilon(\rho,T)=-\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\frac{N}{V^2}\Delta V;$$

$$V(\delta\varepsilon)^2=-V\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2\frac{\rho^2}{V^2}\cdot T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Вводим коэффициент сжимаемости: $\beta=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ [59]. Тогда интенсивность излучения из данного объема:

$$I=\frac{V\omega^4}{6\pi c^4}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\rho\right)^2_T\beta TS=hSV. \tag{2}$$

Это верно для объема $V\ll\lambda^3$. Флуктуации в разных объемах таких размеров происходят независимо, для разных точек $\langle\delta\varepsilon(\mathbf{r}_1)\delta\varepsilon(\mathbf{r}_2)\rangle=0$, поэтому складываются интенсивности излучений из разных малых объемов. Это означает, что формула (2) справедлива не только для малых объемов, а для любых. При прохождении слоя толщины $dx$ плотность потока энергии $S=\frac{c}{4\pi}E^2$ изменяется на $dS=-hSdx$. Отсюда $S\propto e^{-hx}$. Величину $h$ называют коэффициентом экстинкции. Этот вывод (для общего случая, когда диэлектрическая проницаемость зависит и от температуры) был сделан Эйнштейном.

Ранее рассеяние света воздухом изучал Рэлей. Чтобы придти к полученной им формуле, учтем, что для неплотного газа

$$\varepsilon=1+4\pi\rho\alpha,$$

где $\alpha$ — поляризуемость молекулы. Поэтому

[59] Для твердого тела $K=1/\beta$ — модуль всестороннего сжатия.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} = \frac{\varepsilon - 1}{\rho} = \frac{n^2 - 1}{\rho},$$

откуда

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\rho\right)^2 = 4(n-1)^2,$$

так как $n^2 - 1 \approx 2(n-1)$. Тогда

$$h = \frac{2\omega^4(n-1)^2}{3\pi(N/V)c^4}.$$

Для воздуха величина $h^{-1}$ имеет порядок нескольких километров, этим определяется синий цвет неба и красный — зари.

## 10.4 Дублет Мандельштама – Бриллюена

Флуктуации диэлектрической проницаемости в разных точках, независимые друг от друга, могут быть представлены как наложение волн разной длины и частоты со случайными фазами. Эти волны — фононы, распространяющиеся со скоростью звука $v_s$. Они представляют собой флуктуации давления, (которые, напомним, могут происходить независимо от флуктуаций энтропии). Флуктуации энтропии — это тепловые волны, которые, как известно, не бегут по веществу, а затухают на расстоянии порядка длины волны.

При рассеянии света можно выделять взаимодействие световой волны с определенной волной флуктуаций. Оказывается, для этого достаточно выбрать определенный угол отклонения рассеянной волны $\theta$. При этом прежде всего выделится направление фронта рассеивающей волны (подобно тому, как при наблюдении лунной дорожки на воде мы выделяем фактически лишь определенные направления волн на воде); в обоих случаях должен выполняться закон зеркального отражения. Кроме того, разность хода волн, рассеянных соседними максимумами плотности, должна быть равна длине волны света. Это требование определяет и длину волны участвующего в рассеянии звука. Все это вполне аналогично рассеянию рентгеновских лучей кристаллами, только в нашем случае речь идет не об образующих кристаллическую решетку атомах, а о хаотически возникающих и исчезающих уплотнениях. Поскольку они еще и бегут, возникает сдвиг частоты рассеянного света.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Полагая $\mathbf{E} \propto \cos(\mathbf{kr} - \omega t)$, а $\delta\varepsilon \propto \cos(\mathbf{qr} - \Omega t)$, получим, что

$$\delta\varepsilon\mathbf{E} \propto \cos(\mathbf{kr} - \omega t)\cos(\mathbf{qr} - \Omega t)$$

$$\propto \cos((\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r} - (\omega+\Omega)t) + \cos((\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{r} - (\omega-\Omega)t).$$

Отсюда видно, что частота $\omega'$ и волновой вектор $\mathbf{k}'$ рассеянного света удовлетворяют уравнениям

$$\omega' = \omega \pm \Omega, \quad \mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q},$$

которые можно интерпретировать как законы сохранения энергии и импульса при поглощении или испускании фотоном фонона.

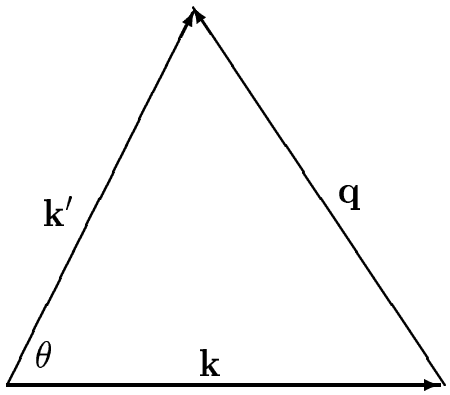



Рис. 17: *Изменение импульса фотона равно квазиимпульсу поглощенного фонона.*

Волновой вектор фонона по порядку величины не превышает $k$, а частота его $\Omega = v_s q$ много меньше частоты света $\omega = ck/n$ ($n$ — показатель преломления). Поэтому $k' \approx k$ и $q = 2k\sin(\theta/2)$, так что сдвиг частоты рассеянного на таких флуктуациях света $\Omega = 2n\omega(v_s/c)\sin(\theta/2)$ определяется углом рассеяния.

Рассеяние света на тепловых волнах, которые не обладают заметной скоростью, происходит без изменения частоты.

Таким образом, при рассеянии света помимо несмещенной по частоте линии появляется еще пара линий со слегка измененными частотами, называемая дублетом Мандельштама – Бриллюена. Соотношение их интенсивностей определяется соотношением флуктуаций давления и энтропии. Амплитуда и фаза звуковой волны с данными значениями $q$ и $\Omega$ в веществе флуктуируют. Время убывания (и нарастания) амплитуды характеризуется коэффициентом затухания звука. Соотношение $\Omega = v_s q$ выполняется лишь с точностью до этого коэффициента. Он и определяет ширину линий дублета.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

В твердом теле, где возможны звуковые и световые волны с разными поляризациями и скоростями, количество смещенных линий может быть гораздо больше.

Все это хорошо наблюдается на опыте.

Задача.

Предположим, что диэлектрическая проницаемость жидкости или газа зависит от плотности вещества и не зависит от температуры. Найти отношение интенсивности дублета Мандельштама – Бриллюена к полной интенсивности рассеянной волны.

Ответ.

$(I_{\omega+\Omega} + I_{\omega-\Omega})/I = c_V/c_P$.(Формула Ландау и Плачека).

## 10.5 Флуктуации параметра порядка

Мы будем рассматривать состояние вещества вблизи фазового перехода второго рода. Будем рассматривать вещество, которое находится в некотором объеме $V$ и может обмениваться частицами с термостатом – баростатом. Состояние тела описывается описывается параметром порядка $\eta$, а распределение вероятностей различных значений $\eta$ —

$$W(\eta) \propto e^{-\Omega(V,T,\mu,\eta)/T}.$$

Согласно теории Ландау вблизи точки фазового перехода второго рода $\Omega$ потенциал тела, как и термодинамический потенциал, представляется в виде

$$\Omega = V\phi(T,\mu,\eta), \text{ где } \phi = at\eta^2 + B\eta^4, \quad t = T - T_k. \tag{27}$$

Равновесное значение параметра порядка определяется условием $\frac{\partial\Omega}{\partial\eta} = 0$, что дает

$$\eta_0^2 = \begin{cases} 0 & \text{при } t > 0, \\ a|t|/2B & \text{при } t < 0. \end{cases} \tag{28}$$

Распределение вероятностей флуктуаций определяется согласно (3.1.а):

$$W \propto \exp\left(-\frac{\Omega}{T}\right) \propto \exp\left[-\frac{1}{2T}\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\eta^2}\right)_{\eta_0}(\delta\eta)^2\right]. \tag{29}$$

Здесь

$$\delta\eta = \eta - \eta_0, \quad \left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\eta^2}\right)_{\eta_0} = V\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial\eta^2}\right)_{\eta=\eta_0} = V(2at + 12B\eta_0^2) \sim Va|t|. \tag{30}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

По мере приближения температуры к точке фазового переход второго рода минимум $\Omega$ потенциала как функции параметра порядк становится всё более пологим. Это должно было бы привести к росту величины флуктуаций:

$$(\delta\eta)^2 \sim \frac{T_k}{Va|t|}. \tag{31}$$

Согласно (1) рост флуктуаций должен бы был ограничиваться слагаемым, содержащим $\eta^4$. В действительности ограничение обусловлено тем, что вещество становится существенно неоднородным. Параметр порядка можно считать функцией координат, а в $\Omega$ потенциал должно быть включено слагаемое, зависящее от степени неоднородности вещества:

$$\Omega(T, P, \eta) = \int [\phi(T, \mu, \eta) + g(\nabla\eta)^2] dV. \tag{32}$$

Характерные размеры $R$ областей неоднородности [60] определяют величину добавочного слагаемого: $g(\nabla\delta\eta)^2 \sim g(\delta\eta/R)^2$. Существенное влияние на распределение вероятностей это слагаемое будет оказывать при условии, что по порядку велины оно сравняется с отклонением других слагаемых в (6) от минимального значения
$\phi(T, \mu, \eta_0 + \delta\eta) - \phi(T\mu, \eta_0) \sim a|t|(\delta\eta)^2$, что приводит к оценке

$$R \sim \left(\frac{g}{a|t|}\right)^{1/2}. \tag{33}$$

Ниже точки перехода ($t < 0$) неоднородность вещества может быть связана с переходом от области, где $\eta = \eta_0$, к области, где $\eta = -\eta_0$. В этом случае $R$ дает оценку толщины области перехода, а величина $\sigma \sim g(\eta_0/R)^2 R$ характеризует добавочную энергию, связанную с наличием границы между этими областями (в расчете на единицу площади границы). Иначе говоря, $\sigma$ — это коэффициент поверхностного натяжения. Оценка его

$$\sigma \sim \frac{g^{1/2}(a|t|)^{3/2}}{B}. \tag{34}$$

(Эксперименты в различных жидкостях дают близкую, но все-таки другую зависимость: $\sigma \propto |t|^{1,3}$).

Возвращаясь к флуктуациям, мы должны представлять себе, что тело в любой момент разбивается на области размера $\sim R$, в пределах каждой из которых значения флуктуации параметра порядка $\delta\eta$ приблизительно

[60] Размер $R$ называют также радиусом корреляции флуктуаций.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

постоянны, в различных же областях значения $\delta\eta$ независимы друг от друга. Оценку флуктуаций параметра порядка получим, приняв в (5) в качестве объема такой области $V \sim R^3$:

$$(\delta\eta)^2 \sim \frac{T_k(a|t|)^{1/2}}{g^{3/2}}. \tag{35}$$

Таким образом, флуктуации все-таки убывают по мере приближения к точке фазового перехода (кстати, подобная оценка величины флуктуаций справедлива как выше температуры перехода, так и ниже нее). Естественно принять в качестве условия применимости теории Ландау соотношение $(\delta\eta)^2 \ll \eta_0^2$, что дает

$$\frac{|t|}{T_k} \gg \frac{T_k g^2}{aB^3}. \tag{36}$$

Это условие (называемое критерием Гинзбурга – Леванюка) означает, что теория Ландау применима лишь в некотором отдалении от точки перехода. Согласно этому условию оказывается, что теория не имеет области применимости для перехода к сверхтекучему состоянию $^4He$, применима практически в любой близости от точки перехода в сверхпроводящее состояние; для ферро- и антиферромагнетиков, как правило, есть вполне доступная для эксперимента область неприменимости теории Ландау $|t| \gg 0.1T_k$.

ЗАДАЧИ

1. Оценить связанную с флуктуациями добавку к теплоемкости вблизи точки перехода.

Решение.

Добавку к $\Omega$, обусловленную флуктуациями $\eta$,

$$\delta\Omega = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\eta^2}\right)(\delta\eta)^2$$

согласно (4),(9) оцениваем как

$$\delta\Omega \sim Va|t|\frac{T_k(a|t|)^{1/2}}{g^{3/2}}.$$

Получая далее добавки к энтропии и теплоемкости, дифференцируем только $t$, сохраняя тем самым лишь наибольшие слагаемые.

$$\delta S = -\frac{\partial}{\partial T}\delta\Omega \sim VT_k a^{3/2}|t|^{1/2}/g^{3/2},$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

$$\delta C = T\frac{\partial}{\partial T}\delta S \sim VT_k^2 a^{3/2}/g^{3/2}|t|^{1/2}.$$

При более тщательном расчете получается еще коэффициент $1/16\pi$.

2. Полагая, что в области границы между областями с $\eta = \pm\eta_0$ п - р метр $\eta$ зависит лишь от одной координаты $x$, и используя аналогию с з дачами аналитической механики, найти $\eta(x)$ и $\sigma$.

Решение.

Зависимость $\eta(x)$ определяется условием минимума функционал

$$\Omega = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ g\left(\frac{d\eta}{dx}\right)^2 + \phi(\eta) \right] dx,$$

что подобно принципу наименьшего действия с заменами $2S \to \Omega,\ t \to x,\ m \to g,\ -U \to \phi$. Не выписывая "уравнений движения", сразу же запишем "интеграл энергии": $g(\eta'(x))^2 - \phi = E$. Интересующему нас случаю, когда $\eta \to \pm\eta_0$ при $x \to \pm\infty$, отвечает $E = -\phi(\eta_0)$. Таким образом,

$$g(\eta'(x))^2 = \phi(\eta) - \phi(\eta_0). \qquad (*)$$

Подставляя (1),(2), получаем

$$\frac{a\eta}{dx} = \left(\frac{B}{g}\right)^{1/2} (\eta_0^2 - \eta^2).$$

Из этого уравнения легко найти

$$\eta = \eta_0 \,\mathrm{th}\frac{x}{R}, \quad R = \left(\frac{2g}{a|t|}\right)^{1/2}.$$

Коэффициент поверхностного натяжения совпадает с "поверхностной" добавкой к потенциалу $\Omega$:

$$\sigma = \Delta\Omega = \int_{-\infty}^{\infty} [g(\eta'(x))^2 + \phi(\eta) - \phi(\eta_0)]dx.$$

С учетом (*)

$$\sigma = 2\int_{-\infty}^{\infty} [\phi(\eta) - \phi(\eta_0)]dx = 2(B/g)^{1/2} \int_{-\eta_0}^{\eta_0} (\eta_0^2 - \eta^2)d\eta = \frac{g^{1/2}(2a|t|)^{3/2}}{3B}.$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

# 11 Броуновское движение

Будем рассматривать броуновское движение, временно забыв о флуктуациях. Затем построенную теорию перенесем и на развитие флуктуаций со временем.

## 11.1 Корреляционная функция скоростей и диффузия

Для броуновской частицы (радиуса $a$) уравнение движения содержит силу трения, определяемую формулой Стокса [61] $\mathbf{f} = -\alpha\mathbf{v}$, $\alpha = 6\pi\eta a$ и добавку $\mathbf{f}$, представляющую собой случайную силу, которая возникает за счет флуктуаций давления внутри жидкости; для проекции на ось $x$,

$$m\dot{v}_x = -\alpha v_x + f_{x,}.$$

(Далее индекс $x$ для краткости опускается.)

Легко видеть, что величина $\tau = \frac{m}{\alpha}$ — характерное время торможения частицы. [62] Далее мы будем считать, что случайные составляющие силы, взятые в разные моменты времени, статистически независимы,

$$\langle f(t_1)f(t_2)\rangle = 0.$$

Это означает, между прочим, что мы признаем "разными" моменты, отличающиеся друг от друга не менее, чем на некоторый интервал $\Delta t$. О выборе $\Delta t$ для разных условий будет речь впоследствии, во всяком случае $\Delta t \ll \tau$.

Скорости броуновских частиц удовлетворяют распределению Максвелл , поэтому

$$\frac{m}{2}\langle v^2\rangle = \frac{T}{2}.$$

[61] Если частица движется в разреженном газе, то коэффициент $\alpha \sim nm_0a^2V_T$, где $n$ — концентрация молекул,$m_0$ — масса молекулы, $V_T$ — ее тепловая скорость, $a$ — радиус броуновской частицы. Флуктуации давления связаны в этом случае с флуктуациями числа молекул, налетающих на частицу в единицу времени с разных сторон.

Включение в уравнения движения броуновской частицы случайных сил связано с именем Ланжевена.

[62] Если скорость настолько велика, что случайной составляющей силы можно пренебречь, то получаем

$$\dot{v} = -\frac{v}{\tau}, \text{ откуда } \quad v(t) = v(0)e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

В стационарных условиях в среднем $\langle v \rangle = 0$. (Подра умевается усреднение по множеству броуновских частиц[63].) Введем корреляционную функцию скоростей $\langle v(t_1)v(t_2)\rangle$. В стационарных условиях эта функция з висит лишь от разности $t_1 - t_2$. Обозначим ее

$$\varphi(t_1 - t_2) = \langle v(t_1)v(t_2)\rangle.$$

Если $t_1 = t_2$, то получим просто средний квадрат скорости частицы

$$\varphi(0) = \frac{T}{m}, \tag{1}$$

если разность $|t_1 - t_2|$ велика (по сравнению с $\tau$), то функция должн стремиться к нулю. Очевидно также, что

$$\varphi(-t) = \varphi(t). \tag{2}$$

Чтобы найти эту функцию, домножим на $v(t_2)$ уравнение движения, записанное для момента $t_1$

$$\frac{dv(t_1)}{dt_1} = -\frac{1}{\tau}v(t_1) + \frac{f(t_1)}{m},$$

и произведем усреднение

$$\frac{d}{dt_1}\varphi(t_1 - t_2) + \frac{\varphi(t_1 - t_2)}{\tau} = \frac{\langle f(t_1)v(t_2)\rangle}{m}.$$

Далее рассмотрим случай, когда $t_1 > t_2$, то есть скорость рассматривается в момент до действия силы. Очевидно, на величину скорости в момент $t_2$ могут повлиять лишь значения силы до этого момента; поскольку значения силы в разные моменты не скоррелированы, корреляции скорости со значениями силы после момента $t_2$ быть не должно:

$$\langle f(t_1)v(t_2)\rangle = 0 \quad \text{при} \quad t_1 > t_2.$$

Мы приходим к уравнению

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} + \frac{\varphi(t)}{\tau} = 0.$$

[63] То есть перемножаем значения скорости одной и той же частицы, взятые в разные моменты времени, и находим среднее арифметическое таких произведений по многим частицам. Можно следить и за одной лишь частицей, усредняя по многим интервалам времени, достаточно далеким друг от друга.

Более строго говоря, мы проводим усреднение, пользуясь *априорными вероятностями*: при игре в "орла" и "решку" мы приняли бы, что вероятности их выпадения одинаковы, хотя ни один эксперимент этого непосредственно не покажет.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Его решение

$$\varphi(t) = \varphi(0)e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

С учетом (1) и (2)

$$\varphi(t) = \frac{T}{m}e^{-\frac{|t|}{\tau}}.$$

Таким образом, время корреляции скоростей имеет порядок времени торможения частицы $\tau$, что вполне естественно.

Ясно, что среднее значение смещения частицы за какое-то время равно нулю. Найдем средний квадрат смещения $\langle x^2(t)\rangle$. Будем считать, что $x(0) = 0$, так что

$$x(t) = \int_0^t v(t_1)dt_1.$$

Тогда

$$\langle x^2(t)\rangle = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle v(t_1)v(t_2)\rangle = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \varphi(t_1 - t_2)$$

Несложно вычислить этот интеграл, не делая никаких приближений, но более поучительным и полезным для дальнейшего будет другой путь. Область интегрирования — квадрат $0 < t_1 < t$, $0 < t_2 < t$, но фактически подынтегральная функция отлична от нуля лишь в узкой полосе, прилегающей к диагонали $t_1 = t_2$ и имеющей ширину порядка $\tau$. Перейдя от интегрирования по $t_2$ к интегрированию по $t' = t_1 - t_2$, можем с хорошей точностью принять, что интегрирование по $t'$ проводится в пределах $-\infty < t' < \infty$. (Это приближение будет слишком грубым лишь для $t \lesssim \tau$). Получаем

$$\langle x^2(t)\rangle = \int_0^t dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt' \varphi(t') = t \cdot 2\frac{T}{m}\tau.$$

Итак, при $t \gg \tau$ получаем $\langle x^2(t)\rangle = 2\frac{T}{m}\tau t = 2T\alpha t = 2Dt$, где $D$ - коэффициент диффузии.

Получим еще корреляционные функции скорости и ускорения

$$\langle \dot{v}(t_1)v(t_2)\rangle = \frac{\partial}{\partial t_1}\varphi(t_1 - t_2) = -\langle \dot{v}(t_2)v(t_1)\rangle =$$

$$= \mathrm{sign}(t_1 - t_2)\frac{T\alpha}{m^2}e^{-\frac{|t_1 - t_2|}{\tau}}.$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Корреляционная функция $\langle \dot{v}(t_1)v(t_2)\rangle$ — нечетная функция $t_1 - t_2$.

Приведем еще иллюстрации, относящиеся к броуновскому движению осциллятора. Чтобы подчеркнуть случайный характер движения, показаны графики для пары осцилляторов, движущихся независимо друг от друга.

При малом трении в процессе движения медленно изменяются амплитуда и фаза колебаний (левый график). При большом — движение мало похоже на колебания (правый график). В обоих случаях средняя энергия осциллятора одна и та же, она определяется температурой.

Сопоставляя рисунки 7 и 8, можно видеть, что корреляционная функция определенным образом отвечает этим особенностям броуновского движения.




Рис. 18: *Броуновское движение осциллятора. (Компьютерное моделирование).*

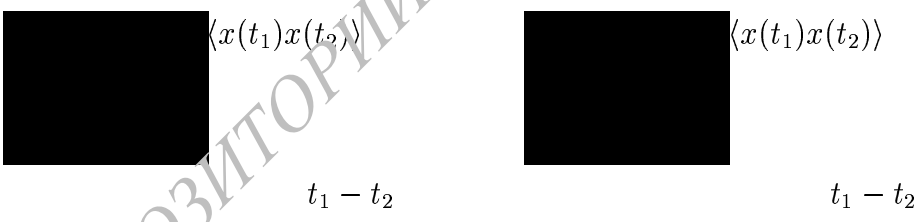



Рис. 19: *Корреляционные функции координаты осциллятора, рассчитанные для тех же условий.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## 11.2 Корреляционная функция случайных сил

Движение в пространстве импульсов точки, изображающей импульс броуновской частицы, можно рассматривать как случайные блуждания, обусловленные как случайными изменениями импульса, вызванными флуктуациями, так и регулярными, которые являются результатом действия

силы трения. В стационарном режиме рост энергии за счет флуктуаций компенсируется потерями на трение.

Будем представлять себе, что ось времени разбита на такие интервалы $\Delta t$, что случайные воздействия на броуновскую частицу в течение разных интервалов можно считать независимыми, и не будем рассматривать более мелкие промежутки времени. При этом мы считаем, что $\Delta t \ll \tau$, (то есть за время $\Delta t$ скорость броуновской частицы изменяется мало). Изменение импульса броуновской частицы за время $\Delta t$ складывается из двух частей

$$p \to p + \langle \Delta p \rangle + \Delta p_{\text{сл}},$$

где

$$\langle \Delta p \rangle = -\alpha v \Delta t, \quad \langle \Delta p_{\text{сл}} \rangle = 0.$$

Учтем теперь, что в стационарном режиме среднее значение кв др т импульса не изменяется:

$$\langle p^2 \rangle \to \langle p^2 \rangle + 2\langle p \rangle \langle \Delta p \rangle + \langle (\Delta p_{\text{сл}})^2 \rangle.$$

(Слагаемым $(\langle \Delta p \rangle)^2$ мы пренебрегаем в сравнении с $\langle p \rangle \langle \Delta p \rangle$, линейные по $\Delta p_{\text{сл}}$ слагаемые обращаются в ноль при усреднении). Отсюда получаем

$$\langle (\Delta p_{\text{сл}})^2 \rangle = -2\langle p \rangle \langle \Delta p \rangle = 2\alpha \langle vp \rangle \Delta t = 2\alpha T \Delta t.$$

Тот факт, что квадрат переданного за время $\Delta t$ импульса оказался пропорционален $\Delta t$, легко понять, когда речь идет о броуновской частице, движущейся в разреженном газе. В этом случае мы должны выбрать интервал времени $\Delta t$ настолько большим, чтобы число $N$ молекул, налетевших за это время на частицу, было велико: $N \sim na^2 V \Delta t \gg 1$. Тогда флуктуация $N$, равная по порядку величины $\sqrt{N}$, как раз и оказыв ется $\propto \sqrt{\Delta t}$. [64]

Случайный прирост импульса частицы можно интерпретировать, как результат действия случайной силы, $f_{\text{сл}} = \Delta p_{\text{сл}}/\Delta t$. Величина этой силы оказывается $\propto (1/\sqrt{\Delta t})$, т.е. формально ее следовало бы считать бесконечной при $\Delta t \to 0$. С одной стороны, как мы договорились, такой переход не предусмотрен, так что эта бесконечность нас не должн смущать. С другой стороны, равенство

$$\langle f_{\text{сл}}^2 \rangle = \frac{2\alpha T}{\Delta t}$$

[64] Условия $N \gg 1$ и $\Delta t \ll \tau$ определяют интервал, в котором может лежать величина $\Delta t$ : $(1/a^2 nV) \ll \Delta t \ll (m/m_0)(1/a^2 nV)$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

вместе с условием $\langle f_{\text{сл}}(t_1) f_{\text{сл}}(t_2)\rangle = 0$ при $t_1 \neq t_2$ можно записать к к

$$\langle f_{\text{сл}}(t_i) \cdot f_{\text{сл}}(t_j)\rangle = 2\alpha T \cdot \frac{\delta_{i,j}}{\Delta t}.$$

и, рассматривая $\Delta t$ как бесконечно малую величину, представить это р венство в форме

$$\langle f_{\text{сл}}(t_1) f_{\text{сл}}(t_2)\rangle = 2\alpha T \delta(t_1 - t_2).$$

Действительно,

$$\sum_{j=j_1}^{j_2} \frac{\delta_{i,j}}{\Delta t}\Delta t = \int_{t_{j_1}}^{t_{j_2}} \delta(t)dt = 1,$$

если $0 \in (t_{j_1} t_{j_2})$.

Теперь обсудим вопрос о случайных силах в жидкости или не слишком разреженном газе. Наши оценки будут подчеркнуто грубыми. Флуктуации давления, как мы знаем, являются результатом наложения множества нескоррелированных волн. На броуновскую частицу можно смотреть как на "пробник", выделяющий из их числа такие, длина волны которых близка к размеру частицы $a$. Только такие волны способны вызвать разность давлений на разных сторонах частицы, приводящую к изменению ее импульса. (Разумеется, это "пробник" гораздо менее избирательный, чем рассеиваемый свет.) Тем не менее оценка числа волн в объеме $V \sim a^3$ и с длиной волны $\sim a$, т.е. $k \sim 1/a$ дает $Vd^3k/(2\pi)^3 \sim 1$. Флуктуации давления происходят с частотой $\omega \sim v_s/a$ ($v_s$ — скорость звука) и передают импульс попеременно "вперед" и "назад", пока волна не затухнет. В итоге частица получает импульс, $\Delta p_{\text{сл}} \sim \Delta P\, a^2/\omega$, отвечающий одному периоду волны, за такое время, когда волна "забудет" о своем направлении, $\tau_{\text{затухания}}$. За время $\delta t \gtrsim \tau_{\text{затухания}}$ в процессе случайных блужданий в пространстве импульсов происходит $\sim \delta t/\tau_{\text{затухания}}$ "шагов" и квадрат импульса получает приращение $(\Delta p_{\text{сл}})^2 \sim (\Delta P\, a^2/\omega)^2 \delta t/\tau_{\text{затухания}}$. Флуктуация давления оценивается как $(\Delta P)^2 = T\rho v_s^2/a^3$, а время затухания звуковой волны [65] $\tau_{\text{затухания}} \sim \rho a^2/\eta$, откуда и получаем

$$\langle (\Delta p_{\text{сл}})^2\rangle/\delta t \sim \eta a T$$

— оценка, соответствующая силе трения Стокса.

[65] Время затухания звуковой волны можно оценить как отношение ее энергии в единице объема $\rho u^2$ к потере энергии на трение в том же объеме $\eta(\nabla \mathbf{u})^2$; $\nabla \mathbf{u} \sim u/\lambda$ и в итоге $\tau_{\text{затухания}} \sim \rho\lambda^2/\eta$. Для частицы размера ~10 мкм в воде ($\eta \approx 10^{-2}$г/с·см) получаем оценку $\tau_{\text{затухания}}$ ~0,1мс.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Впрочем, этот же подход к оценке времени торможения броуновской частицы $\tau$ приводит к условию $\delta t \sim \tau$, что не совсем согласуется с предполагавшимся в начале раздела условием $\Delta t \ll \tau$, так что здесь остается место для исследования, выходящего однако за пределы этого курса.

Покажем еще, как можно весьма кратко получить формальный результат этого раздела, не касаясь "анатомии" входящей в него $\delta$- функции. Корреляционную функцию случайных сил легко выразить, используя уравнения движения, через корреляционную функцию скоростей:

$$\langle f_{\text{сл}}(t_1) f_{\text{сл}}(t_2)\rangle = \left(m\frac{\partial}{\partial t_1} + \alpha\right)\left(m\frac{\partial}{\partial t_2} + \alpha\right)\varphi(t_1 - t_2) =$$

$$= \alpha\tau T\left(\frac{\partial^2}{\partial t_1 \partial t_2} + \frac{1}{\tau}\frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{1}{\tau}\frac{\partial}{\partial t_2} + \frac{1}{\tau^2}\right)\exp\left(-|t_1 - t_2|/\tau\right) =$$

$$= \alpha T\frac{\partial}{\partial t_1}\text{sign}(t_1 - t_2) = 2\alpha T\delta(t_1 - t_2).$$

З метим, наконец, что в математике термин "теория броуновского движения" относится к случайному движению, для которого нижняя граница возможных значений $\Delta t$ принята равной нулю. Функции $v(t)$, $f_{\text{сл}}(t)$ и т.п. оказываются в этой теории ни в одной точке не дифференцируемыми (в определенном в этой теории смысле), а корреляционные функции совпадают с находимыми нами.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

# 12 Зависимость флуктуаций от времени

## 12.1 Флуктуации в электрических цепях

В качестве примера величин, флуктуации которых обычно наблюдаются, возьмем токи в электрических цепях.За счет случайного движения зарядов, происходящего вследствие взаимодействия электронов с атомами резистора, совершающими тепловое движение, в цепи возникает ток, имеющий случайные направления и величину, $i$. Чаще всего о том же самом говорят, что в контуре возникает случайная эдс, $\mathcal{E}$. Тепловые шумы в цепях необходимо учитывать при точных измерениях. Начнем с контура, содержащего только катушку индуктивности и резистор.

Уравнение движения для тока имеет вид, полностью подобный уравнению движения броуновской частицы.

$$L\frac{di}{dt} = -Ri + \mathcal{E}.$$

Это система с одной степенью свободы, а средняя энергия теплового движения в индуктивности $Li^2/2 = T/2$. Очевидные замены позволяют сразу же выписать корреляционные функции случайного тока [66]

$$\varphi(t_1 - t_2) = \langle i(t_1)i(t_2)\rangle = LT\exp\left(-|t_1 - t_2|/\tau\right) \quad \tau = L/R,$$

и случайной эдс

$$\langle \mathcal{E}(t_1)\mathcal{E}(t_2)\rangle = 2RT\delta(t_1 - t_2).$$

В более сложных цепях следовало бы ввести для каждого сопротивления свою случайную эдс, которую следует считать независимой от остальных. Однако для решения подобных более или менее сложных задач удобнее метод, связанный с разложением Фурье (о нем — позже).

Такой же, как для цепей, подход оказывается справедлив и в очень общем случае. Пусть отклонение от равновесного значения какой-то величины, равное $x$, приводит к изменению энтропии на $\delta S = \frac{1}{2}\beta x^2$. Тогда средний квадрат флуктуации $\langle x^2\rangle = 1/\beta$. Будем считать флуктуацию $x$ малой. Скорость изменения ее со временем в процессе релаксации зависит от $x$ и обращается в нуль при $x = 0$. Сохраняя в разложении этой скорости по $x$ лишь линейный член, и вводя "случайную силу", получаем для релаксации $x$ уравнение:

$$\dot{x} = -\lambda x + f_{\text{сл}}.$$

Тогда можно утверждать, что

$$\langle f_{\text{сл}}(t_1) f_{\text{сл}}(t_2)\rangle = 2(T/\beta)\delta(t_1 - t_2).$$

Можно обобщить этот вывод и на случай, когда флуктуирующая величина не является независимой от других. Мы не будем этим заниматься.

## 12.2 Спектральное разложение флуктуаций

Нередко в физических задачах, связанных с флуктуациями, фактически играют особую роль отдельные компоненты Фурье флуктуаций (вспомним хотя бы о рассеянии света). Существенно знание компонент Фурье для понимания явлений в средах с дисперсией, в электрических цепях. Посмотрим сначала, как можно было бы выделить определенную спектральную составляющую флуктуирующей величины. Обычный способ — организовать воздействие флуктуаций на прибор, восприимчивый

[66] Разумеется, реально усреднение проводится по времени.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

к узкой области спектра. Будем представлять прибор гармоническим осциллятором с частотой $\omega$, а исследуемую флуктуирующую величину $x$ будем считать силой, воздействующей на этот осциллятор:

$$\ddot{X} + \omega^2 X = x(t). \tag{1}$$

Отсюда можно выразить $X(t)$, а затем энергию осциллятора. Как и - вестно, решение уравнения (1) удобно представить в виде [67]

$$\xi(t) = \dot{X} + i\omega X = e^{i\omega t} \int_0^t e^{-i\omega t_1} x(t_1) dt_1,$$

откуда энергия, полученная осциллятором,

$$\epsilon(t) = \frac{1}{2}|\xi(t)|^2 = \frac{1}{2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{-i\omega(t_1 - t_2)} x(t_1) x(t_2 \ .$$

Средняя полученная энергия $\langle \epsilon(t) \rangle$ выражается через корреляционную функцию $\phi(t_1 - t_2) = \langle x(t_1) x(t_2) \rangle$ :

$$\langle \epsilon(t) \rangle = \frac{1}{2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{-i\omega(t_1 - t_2)} \phi(t_1 - t_2 \ .$$

Вычисляя интеграл, введем переменную $t' = t_1 - t_2$ и заметим, что фактически в интеграл дает вклад лишь узкая полоса вблизи линии $t_1 = t_2$ (вспомним, как был вычислен средний квадрат смещения броуновской частицы).

$$\langle \epsilon(t) \rangle = \frac{1}{2} t \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{-i\omega t'} \phi(t').$$

(Результат действительный, так как $\phi(t)$ — функция четная). Таким образом переданная в единицу времени на частоте $\omega$ энергия оказывается пропорциональна компоненте Фурье корреляционной функции. Разложение Фурье корреляционной функции определяет спектральный состав флуктуаций. Несложно было бы видоизменить этот расчет для осциллятора с трением,

$$\ddot{X} + 2\gamma X + \omega^2 X = x(t) \tag{2}$$

[67] Мы полагаем начальную энергию осциллятора равной нулю.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

и убедиться, что он возбуждается до уровня $\sim \epsilon/\gamma$.

Чтобы провести разложение Фурье флуктуирующей переменной $x(t)$, ограничим время наблюдения интервалом $-t_m < t < t_m$ (имея в виду, что $t_m$ можно брать сколь угодно большим) [68].

$$x(t) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} x_\omega e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}; \quad x_\omega = \int\limits_{-t_m}^{t_m} x(t) e^{i\omega t} dt.$$

Рассмотрим теперь среднее значение произведения компонент Фурье

$$\langle x_{\omega_1} x_{\omega_2} \rangle = \int\limits_{-t_m}^{t_m} dt_1 \int\limits_{-t_m}^{t_m} dt_2 . \langle x(t_2) x(t_1) \rangle e^{i\omega_1 t_1 + i\omega_2 t_2}$$

Воспользуемся, как мы это уже неоднократно делали, тем фактом, что реально вклад в интеграл дает не весь квадрат, на который распространяется интегрирование, а лишь неширокая полоса вблизи его диагонали $t_1 = t_2$, и введем вместо $t_2$ переменную $t' = t_1 - t_2$:

$$\langle x_{\omega_1} x_{\omega_2} \rangle = \int\limits_{-t_m}^{t_m} dt_1 e^{-i(\omega_1+\omega_2)t_1} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dt' \phi(t') e^{-i\omega_2 t'}$$

Теперь можно перейти формально к пределу $t_m \to \infty$

$$\langle x_{\omega_1} x_{\omega_2} \rangle = 2\pi\delta(\omega_1 + \omega_2)(x^2)_{\omega_2},$$

где для компоненты Фурье корреляционной функции введено обозначение

$$(x^2)_\omega = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dt \phi(t) e^{i\omega t}.$$

Из вывода видно, что появление $\delta$-функции связано просто с переходом к интегрированию по бесконечному интервалу времени, средний квадрат компоненты Фурье должен быть пропорционален этому интервалу. Величина же $(x^2)_\omega$ определяет спектральный состав флуктуаций.

[68] Можно дать грубую оценку $x_\omega$. При этом надо иметь в виду, что вклад в интеграл от интервала порядка времени корреляции $\tau$ имеет порядок $x(t)/\omega$ (или $x(t)\tau$ — для частоты, близкой к частоте $x(t)$ ), а вклады от разных интервалов такой длины взаимно некогерентны (фаза колебания за время $\tau$ полностью сбивается). Поэтому вклады от многих ($\sim 2t_m/\tau$) интервалов складываются, как при случайных блужданиях: $|x_\omega|^2 \sim (x(t)/\omega)^2 2t_m/\tau$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Обратное преобразование Фурье:

$$\phi(t) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} (x^2)_\omega e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} = \frac{1}{\pi} \int\limits_{0}^{\infty} (x^2)_\omega e^{-i\omega t} d\omega.$$

Связь спектра "шума" с корреляционной функцией называется теоремой Винера-Хинчина.[69]

Для рассматривавшихся ранее случайной силы и случайной эдс (их иногда называют дельта-коррелированными) получаем

$$(f^2)_\omega = 2\alpha T; \quad (\mathcal{E}^2)_\omega = 2RT.$$

Такой спектр (постоянный для всех частот), называют белым шумом. Последнее равенство называется формулой Найквиста.

Задача

Выразить энергию осциллятора с трением, возбуждаемого внешней случайной силой $x(t)$ (см.уравнение (2)), спустя время $t \gg 1/\gamma$ после включения силы через корреляционную функцию силы. При каком условии можно пренебречь собственным тепловым шумом осциллятора?

## 12.3 Пример применения формулы Найквиста

Покажем, как можно находить тепловые шумы в сложных цепях, выбрав однако простой пример. Найдем корреляцию флуктуаций заряда конденсатора, замкнутого на сопротивление ($RC$ -контур).

В контур следует включить шумовую эдс $\mathcal{E}_\omega$, после чего можно найти ток $I_\omega = \mathcal{E}_\omega / Z(\omega)$, где импеданс цепи$Z(\omega) = R + 1/(i\omega C)$. Заряд конденсатора связан с током условием $I = \dot{q}$, $q_\omega = I_\omega/(-i\omega)$, так что

$$q_\omega = -\frac{C\mathcal{E}_\omega}{1 + i\omega RC}.$$

В равенстве

$$\langle q_\omega q'_\omega \rangle = -\frac{\langle \mathcal{E}_\omega \mathcal{E}'_\omega \rangle \omega\omega' C^2}{(1 + i\omega RC)(1 + i\omega' RC},$$

аменим

$$\langle q_\omega q'_\omega \rangle \quad \to \quad 2\pi\delta(\omega + \omega')(q^2)_\omega$$

$$\langle \mathcal{E}_\omega \mathcal{E}'_\omega \rangle \quad \to \quad 2\pi\delta(\omega + \omega')(\mathcal{E}^2)_\omega = 2\pi\delta(\omega + \omega')2RT$$

[69] Не следует удивляться довольно громкому названию. В математической теории броуновского движения, о которой шла речь в конце раздела 11.2, корректное определение рассматриваемых величин и доказательство этих соотношений требует некоторых усилий.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

и отбросим общий множитель $2\pi\delta(\omega+\omega')$, положив $\omega'=-\omega$ . После этого корреляционная функция находится с помощью обратного преобразования Фурье.

$$\langle q(t')q(t'+t)\rangle = 2RTC^2\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{i\omega t}d\omega}{2\pi(1+i\omega RC)(1-i\omega RC)}$$

При $t>0$ интеграл удобно вычислить, замыкая контур в комплексной плоскости $\omega$ полуокружностью бесконечно большого радиуса, лежащей в верхней полуплоскости. Интеграл по этой полуокружности обращается в нуль, так что корреляционная функция определяется вычетом в точке $\omega=i/RC$:

$$\langle q(t')q(t'+t)\rangle = 2RTC^2 2\pi i e^{-t/RC}/(2\pi 2i/RC) = CTe^{-t/RC}.$$

При $t<0$ контур следовало бы замыкать в нижней полуплоскости. Итак,

$$\langle q(t')q(t'+t)\rangle = CTe^{-|t|/RC},$$

— ответ почти очевидный (учитывая, что $\langle q^2\rangle/(2C)=T/2$).

Реально спектр шума резистора не является бесконечным, как получалось в расчете. Ограничения могут возникать либо вследствие квантования колебаний, либо — что более реально,— из-за паразитных емкостей и т.п.

Несложно также разобраться с корреляцией нескольких разных величин.

Задачи

1) Паразитную емкость резистора можно представлять себе как включенный параллельно ему конденсатор. Показать, что с учетом этого спектральную плотность случайной эдс можно представить в виде $(\mathcal{E}^2)_\omega = 2T\Re\{Z(\omega)\}$, где $Z(\omega)$ — импеданс такого "усложненного" резистора.

2) Представим себе электрическую цепь, составленную из последовательно включенных сопротивлений $R_1$, $R_2$ и $R$ и индуктивности $L$. Сопротивления $R_1$ и $R_2$ находятся в термостатах с температурами $T_1$ и $T_2$, а сопротивление $R$ теплоизолировано. Найти установившуюся температуру сопротивления $R$, предполагая, что обмен энергией осуществляется только за счет протекающих по цепи токов. (Конечно, это предположение далеко от реальности, задача подчеркнуто методическая).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

# Часть II
# Физическая кинетика

Мы уже занимались изредка задачами, включающими зависимость средних величин от времени. Физическая кинетика посвящена преимущественно таким задачам. Впрочем, определение границ между статистической физикой и физической кинетикой, скорее всего, — дело вкуса.

## 13 Уравнение диффузии

Можно описывать движение броуновских частиц не с помощью уравнений движения типичной частицы, а с помощью функции распределения. Такой подход удобен и во многих других задачах. Мы продемонстрируем его на простом примере случайных блужданий.

Будем рассматривать только движение вдоль оси $x$. Выбираем интервал времени $\Delta t$ малым, но все-таки гораздо большим, чем при изучении корреляционных функций, в частности, будем считать, что $\Delta t \gg \tau$, так что $\langle (\Delta x)^2 \rangle \propto \Delta t$. Кроме того возможно и регулярное смещение частицы (скажем, в поле тяжести). Выбранная величина $\Delta t$ достаточно велика, чтобы скорость успела установиться, поэтому $\langle \Delta x \rangle \propto \Delta t$.[70]

Пусть вероятность смещения частицы за время $\Delta t$ из точки $x$ на расстояние $\Delta x$ задается функцией $w(\Delta x, x)$. Это функция, не малая лишь в узком интервале значений $\Delta x$ и плавно изменяющаяся с изменением $x$. [71]. Функция распределения по координатам в момент времени $t + \Delta t$ может быть выражена через $f(x, t)$:

$$f(x, t + \Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x - \Delta x, t) w(\Delta x, x - \Delta x) d\Delta x. \qquad (1)$$

Считая, что зависимость функции распределения от координат и времени достаточно плавная, проведем разложение по $\Delta t$ и $\Delta x$ (там, где это можно):

$$f(x, t + \Delta t) = f(x, t) + \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} \Delta t; \qquad (2)$$

[70] Из уравнения $m\dot{v} = -\alpha v + f_{\text{случ}} + mg$ получаем для установившейся скорости $v_{\text{дрейф}} \sim mg/\alpha = g\tau$, так что $\langle \Delta x \rangle \sim g\tau \Delta t$.

[71] В практикуме "Моделирование" мы задавали $\Delta x = (2 * \texttt{random} - 1) * h$, т.е. принимали $w = 1/2h$ при $\Delta x \in (-h, h)$. Функция же распределения (после нескольких первых шагов $\Delta t$) распространялась на область $(-x_m, x_m)$ с $x_m \sim 10h$).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

$$f(x-\Delta x,t)w(\Delta x,x-\Delta x)=f(x,t)w(\Delta x,x)-$$
$$-\Delta x\frac{\partial}{\partial x}(f(x,t)w(\Delta x,x))+\frac{1}{2}(\Delta x)^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}(f(x,t)w(\Delta x,x)). \qquad (3)$$

После подстановки (2),(3) в (1) получаем, что интегрирование по $\Delta x$ можно проводить независимо от вида функции распределения:

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial x}(Af(x,t))+\frac{\partial^2}{\partial x^2}(Bf(x,t)), \qquad (4)$$

где

$$A=\frac{\langle\Delta x\rangle}{\Delta t},\quad B=\frac{\langle(\Delta x)^2\rangle}{2\Delta t},$$

$$\langle\Delta x\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}(\Delta x)\,w(\Delta x,x)d\Delta x,\quad \langle(\Delta x)^2\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}(\Delta x)^2w(\Delta x,x)d\Delta x,$$

Величина $B$ представляет собой коэффициент диффузии и для броуновского движения совпадает с найденной ранее величиной $D$. Уравнение (4) можно представить также в виде уравнения непрерывности

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t}+\frac{\partial j(x,t)}{\partial x}=0,$$

где

$$j=(A-\frac{\partial B}{\partial x})f-B\frac{\partial f}{\partial x}$$

— плотность потока частиц. Полученное уравнение — это уравнение диффузии. Очевидным образом вывод обобщается на трехмерный случай.

Нередко встречаются случаи, когда подобное же уравнение можно получить для распределения в импульсном пространстве. В частности, это относится и к движению броуновских частиц. Относится это и к рассеянию заряженных частиц, происходящему преимущественно на малые углы. Применительно к движению в импульсном пространстве такое уравнение называют обычно уравнением Фоккера – Планка.

Задачи.

Выразить коэффициенты $A$ и $B$ для случайных блужданий, изучавшихся в практикуме "Моделирование"(описанных в этом разделе в сноске), (полагая $\Delta t=1$ и $\langle\Delta x\rangle=-b$).

Пусть при $x=0$ установлена непроницаемая стенка, а величины $A$ и $B$ постоянные. Найти установившееся распределение $f(x)$ (для $x>0$).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

# 14 Физическая кинетика с кинетическим уравнением

М будем заниматься только отдельными вопросами физики газов и физики твердого тела, стремясь скорее проиллюстрировать используем й математический аппарат, чем выяснять все существенные особенности явлений. Физическая кинетика — область физики более обширная и разнообразная, чем статистическая физика, как по задачам, так и по методам их решения.

## 14.1 Кинетическое уравнение

Далее будем рассматривать классические объекты, т.е. описывать частицы координатой и имп льсом (для электрона в металле - координатой и квазиимпульсом).

Удобно использовать канонические переменные. Если частицы не взаимодейств ют друг с другом, то в процессе движения некоторой группы частиц с близкими значениями координат и импульсов согласно теореме Лиувилля сохраняется занимаемый этой группой частиц объем в фазовом пространстве. Следовательно, сохраняется концентрация частиц при движении вдоль траектории в фазовом пространстве $f(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t), t)$. Для этой функции (далее - *функции распределения*) выполняется уравнение $\frac{df}{dt} = 0$. Подробнее

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}\frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}}\frac{d\mathbf{p}}{dt} = 0,$$

или

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = 0,$$

где $\mathbf{v}$ - скорость частицы, а $\mathbf{F}$ - действующая на нее сила. Через функцию распределения можно выразить концентрацию частиц, плотность их потока и другие величины [72].

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3p, \quad \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \int \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3p. \tag{37}$$

(Наша функция распределения нормирована так, что $\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3p d^3r = N$.)

[72] Нам понадобятся далее, в частности, плотность газа $\rho(\mathbf{r}, t) = mn$, его средняя скорость в данной точке $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}/n$, (здесь $m$ — масса частицы).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Подчеркнем, что вводя функцию распределения, мы подразумевали, что элемент объема в фазовом пространстве $d^3pdV$, достаточно велик, чтобы в нем находилось много частиц, так что функция распределения оказывается относительно гладкой функцией своих переменных. (Напомним, что понятие "физически бесконечно малого" объема знакомо нам, например, по задачам электродинамики сплошных сред; правда, там это был объем в обычном пространстве.) Подобным же образом, элемент времени $dt$ в определенном см сле тоже достаточно велик.

Рассмотрим вопрос о взаимодействии частиц друг с другом. При этом в жно, каковы силы взаимодействия между ними — короткодейств ющие (молекулярные) или длиннодействующие (кулоновские).

Для первого сл чая надо рассматривать со дарения, которые происходят обычно на малых расстояниях, т.е. для рассматриваемых объемов $dV$ и интервалов времени $dt$ — просто в точке и мгновенно. Поэтом частица может мгновенно попадать в элемент фазового объема или покидать его. Кинетическое уравнение приобретает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = I,$$

где $I$ - так называемый *интеграл столкновений*, обязанный существованием близким парным столкновениям.

Кинетическое уравнение было получено и исследовано Л. Больцманом.

Для длиннодействующих сил нужно учитывать одновременное вз имодействие со многими частицами.

В любом случае учет взаимодействия будет приближенным.

В том сл чае, когда взаимодействие частиц друг с другом можно не читывать, $I = 0$, решение кинетического уравнения имеет вид

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0(t), \mathbf{v} - \mathbf{v}_0(t)), \text{где} f_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)|_{t=0},$$

$\mathbf{r}_0(t)$ — закон движения частицы в поле сил $\mathbf{F}$, $\mathbf{v}_0(t) = \dot{\mathbf{r}}_0(t)$.

Задача

На ускорителях со встречными пучками сгустки частиц фокусируются в *точке встречи* (см. рис.20). Примем, что при $z = 0$ распределения частиц каждого из пучков по поперечным координатам $x, y$ и по углам отклонения $\theta_x, \theta_y$ скорости от оси $z$ гауссов :

$$f(x, y, \theta_x, \theta_y) = \frac{N}{\pi^2 \sigma_x \sigma_y \Delta_x \Delta_y} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma_x^2} - \frac{y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{\theta_x^2}{2\Delta_x^2} - \frac{\theta_y^2}{2\Delta_y^2}\right),$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

где $N$ — числ[illegible]ем считать пучки
неограниченны[illegible]$z$. Можно принять
также, что ско[illegible]задаче углы $\theta_x, \theta_y$
малы, так что

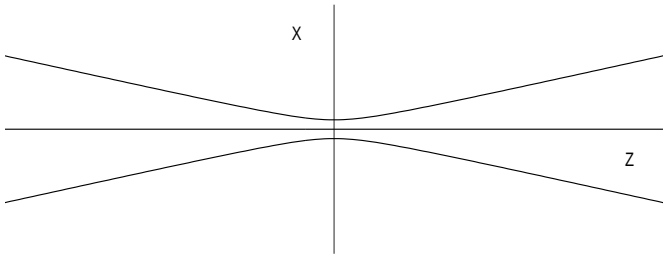



Рис. 20: *Форма пучков частиц вблизи области столкновения.*

Найти функцию распределения при $z \neq 0$, концентрацию частиц пучка $n(x, y, z)$. Найти число соударений частиц встречных пучков на участке $dz$, если сечение соударения равно $\sigma_{int}$.(Это сечение достаточно мало, чтобы не влиять на концентрацию частиц в пучках.)

Взаимодействием частиц в пучках друг с другом можно пренебречь.

Решение

Зависимость от времени функции распределения при свободном движении частиц: $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = F(\mathbf{r} - \mathbf{v}t, \mathbf{v}) = F_1(x - c\theta_x t, y - c\theta_y t, z - ct, \theta_x, \theta_y)$. В нашем случае зависимости от времени нет. Это возможно, если функция $F_1$ зависит от своих аргументов через линейные комбинации

$$x - c\theta_x t - \theta_x(z - ct) = x - \theta_x z,\ y - c\theta_y t - \theta_y(z - ct) = y - \theta_y z.$$

Учитывая вид функции распределения при $z = 0$, получаем

$$f(x, y, z, \theta_x, \theta_y) =$$

$$= \frac{N}{\pi^2 \sigma_x \sigma_y \Delta_x \Delta_y} \exp\left(-\frac{(x - \theta_x z)^2}{2\sigma_x^2} - \frac{(y - \theta_y z)^2}{2\sigma_y^2} - \frac{\theta_x^2}{2\Delta_x^2} - \frac{\theta_y^2}{2\Delta_y^2}\right).$$

Концентрация частиц в пучке

$$n(x, y, z) = \int f d\theta_x d\theta_y = \frac{N}{\pi^2 \tilde{\sigma}_x \tilde{\sigma}_y} \exp\left(-\frac{x^2}{2\tilde{\sigma}_x^2} - \frac{y^2}{2\tilde{\sigma}_y^2}\right),$$

где

$$\tilde{\sigma}_x^2 = \sigma_x^2(1 + z^2/\beta_x^2),\ \tilde{\sigma}_y^2 = \sigma_y^2(1 + z^2/\beta_y^2),\ \beta_x = \sigma_x/\Delta_x,\ \beta_y = \sigma_y/\Delta_y.$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Число соударений в секунду на участке $dz$

$$d\nu = \sigma_{int} \cdot 2c \cdot dz \int n^2(x,y,z)dxdy = \frac{cN^2}{\pi\tilde{\sigma}_x\tilde{\sigma}_y}dz.$$

Разумеется, найденные распределения справедливы только на участке между фокусирующими пучки линзами, а сгустки частиц не бесконечны [73].

## 14.2 Ленгмюровские колебания плазмы

Движение частиц в плазме очень подробно изучено. Это в жный объект исследований, было и проводится множество экспериментальных работ. Более всего интересна горячая плазма, в которой парные взаимодействия частиц играют мал ю роль. Определяющ ю роль играют коллективные взаимодействия. Мы будем считать плазму полностью ионизированной.

Другой объект, к которому относится излагаемая теория, — электронная плазма в металлах (и, с минимальными изменениями, в пол проводниках).

Мы рассмотрим лишь один вид колебаний частиц в плазме (плазменные, они же — ленгмюровские). Это колебания, которые возникают, если в какой-то момент нарушена взаимная компенсация зарядов в пространстве. В этом сл чае в плазме появляются электрические поля, в зывающие движение частиц, в первую очередь — электронов.

Такие колебания знакомы из курсов электродинамики и физики сплошных сред. Мы чтем тепловой разброс скоростей электронов и видим, что это приводит к некоторым качественно нов м рез льтатам.

Движением ионов, массы которых много больше массы электронов, пренебрегаем. Ионы образуют только неподвижный положительный “фон”, компенсирующий плотность заряда электронов в состоянии равновесия.

Пренебрегаем парными соударениями ($I = 0$) и получаем уравнение, называемое в теории плазмы уравнением Власова:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{eE}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = 0.$$

Электрическое поле определяется уравнением Максвелл

$$div\mathbf{E} = 4\pi\rho.$$

[73] Для ускорителя ВЭПП-4М, например, $\sigma_x = 1$мм, $\sigma_y = 0,03$мм, $\beta_x = 75$см, $\beta_y = 5$см, длина сгустков частиц $\sigma_z = 5$ см, фокусные расстояния линз порядка нескольких метров. $N = (N_0/\sqrt{\pi}\sigma_z)\exp(-(z \pm ct)^2/2\sigma_z^2)$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Функцию распределения электронов можно представить в виде

$$f = f_0 + \delta f,$$

где $f_0$ — равновесная функция распределения. Если в выражение для $\rho$ подставить равновесную функцию $f_0$, то с учетом заряда ионов, естественно, получим ноль. Значит, $\rho = e\int \delta f d^3p$. Разумеется, это среднее значение плотности. Подставляя его в уравнение Максвелла, мы фактически отказываемся от исследования явлений в очень мелком масштабе, подразумевается, что в "физически бесконечно малом" объеме фазового пространства содержится много частиц.

Подобный способ учета взаимодействия частиц, называемый методом с мосогласованного поля, уже встречался нам при определении поправок к термодинамическим величинам плазм .

Мы рассматриваем малое отклонение от равновесия: $\delta f$ и $\mathbf{E}$ должны считаться мал ми величинами, притом одного порядка малости. Произведем линеаризацию уравнения:

$$\frac{\partial \delta f}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial \delta f}{\partial \mathbf{r}} + e\mathbf{E}\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} = 0.$$

В последнем слагаемом стоит $f_0$, так как множитель $\mathbf{E}$ — же м л я величина. Будем решать уравнение, полагая, что $\delta f$ и $\mathbf{E}$ разложены в интеграл Фурье по $\mathbf{r}$ и $t$. Для отдельных компонент Фурье (значки $\omega$ и $\mathbf{k}$ мы опускаем)

$$\mathbf{E}, \delta f \propto e^{i\mathbf{kr} - i\omega t}.$$

Выберем ось $\mathbf{x}$ параллельную вектору $\mathbf{k}$. Тогда

$$-i(\omega - kv_x)\delta f + eE\frac{\partial f_0}{\partial p_x} = 0.$$

Запишем еще уравнение Максвелла

$$ikE = 4\pi e\int \delta f d^3p.$$

Находим

$$\delta f = -ieE \cdot \frac{\partial f_0}{\partial p_x} \cdot \frac{1}{\omega - kv_x},$$

подставляем в уравнение Максвелла и сокращаем на $E$ :

$$1 = -\frac{4\pi e^2}{k} \cdot \int \frac{\partial f_0}{\partial p_x} \quad \frac{d^3p}{\omega - kv_x} \tag{1}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Это уравнение называют дисперсионным. Оно определяет зависимость $\omega(k)$.

Можно сделать предположение, которое в дальнейшем оправдается, что частота и длина волны колебания велики, так что его фазовая скорость превышает тепловые скорости электронов: $\omega/k \gg v_T$. Тогда можно сделать разложение

$$\frac{1}{\omega - kv_x} = \frac{1}{\omega}\left(1 + \frac{kv_x}{\omega} + \left(\frac{kv_x}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{kv_x}{\omega}\right)^3 + ...\right)$$

Первое и третье слагаемое при подстановке в (1) дадут ноль. Второе слагаемое даст интеграл

$$\int p_x \frac{\partial f_0}{\partial p_x} dp_x dp_y dp_z = \int p_x f_0 \Big|_{p_x=-\infty}^{\infty} dp_y dp_z - \int f_0 d^3p = -n.$$

Четвертое — аналогично втором

$$\int p_x^3 \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d^3p = -3\int f_x p_x^2 d^3p = -3n\langle p_x^2\rangle = -n\langle p^2\rangle.$$

В итоге:

$$1 = -\frac{4\pi n e^2}{m\omega^2}\left(1 + \frac{k^2\langle v^2\rangle}{\omega^2})\right).$$

Введем плазменную частот

$$\omega_0^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}.$$

Тогда

$$\omega^2 = \omega_0^2 + \frac{\omega_0^2}{\omega^2}k^2\langle v^2\rangle \approx \omega_0^2 + k^2\langle v^2\rangle,$$

где $k^2\langle v^2\rangle$ - малая поправка.

$$\omega = \omega_0 + \frac{k^2\langle v^2\rangle}{2\omega_0}.$$

Начальное возмущение в виде неоднородного распределения заряда колеблется с частотой $\omega_0$. Учет разброса скоростей частиц плазмы приводит к тому, что область возмущения смещается и расплывается (подобно волновом пакет частицы в нерелятивистской квантовой механике).

В плазме есть еще много других видов колебаний.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## 14.3 Затухание Ландау

Вернемся к дисперсионному соотношению. Под интегралом знаменатель обращается в ноль при $v_x = \omega/k$. Это равенство совпадает с условием черенковского излучения плазменных волн электроном. Но в данном случае могут происходить процессы, обратные черенковскому излучению, в результате которых энергия волны передается электронам.

Ландау действовал аккуратнее Власова, поставив задачу с начальными условиями. Сделав преобразование Лапласа по времени, он понял, как обращаться с полюсом. М  приведем соображения, лишь поясняющие более строгий вывод Ландау. Будем считать, что поле (возмущение) возникло и постепенно нарастало со временем, т.е. $\delta f, E \to 0$ при $t \to -\infty$. Для этого заменим $\omega \to \omega + i\epsilon \quad \epsilon \to 0$. Вычисляя интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} \quad \frac{dp_x}{\omega - \frac{k}{m} p_x + i\epsilon}$$

выделим лишь добавку, дающую качественно новый результат. Полюс лежит чуть выше оси $p_x$. Можно сместить его на ось, но при интегрировании нужно б  дет обходить полюс сниз . Это значит, что надо взять полвычета в точке $v_x = \omega/k$ :

$$-\pi i \frac{\partial f_0}{\partial p_x}\bigg|_{p_x = m\omega/k} \cdot \frac{m}{k}.$$

Дисперсионное соотношение принимает вид

$$1 = \frac{\omega_0^2}{\omega^2}\left(1 + \frac{k^2\langle v^2\rangle}{\omega^2}\right) - \pi i \frac{4\pi e^2}{k} \cdot \frac{m}{k} \frac{\partial f_0}{\partial p_x}\bigg|_{p_x = m\omega/k}.$$

Вплоть до этого места можно было не делать различий между ионизированным газом и плазмой в металле. Для максвелловского распределения $\frac{\partial f_0}{\partial p_x} = -\frac{f_0 p_x}{mT}$. В этом случае получим

$$-\frac{m}{k}\pi i \frac{\partial f_0}{\partial p_x}\bigg|_{p_x = m\omega/k} = \frac{\pi i p_x}{kT} f_0\bigg|_{p_x = m\omega/k}.$$

$$1 = \frac{\omega_0^2}{\omega^2}\left(1 + \frac{k^2\langle v^2\rangle}{\omega^2}\right) - \pi i \frac{4\pi e^2}{k} \cdot \frac{m\omega n}{\sqrt{2\pi m T}kTk} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mT}\right)_{p_x = m\omega/k}.$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Здесь проинтегрировали по $p_y$ и $p_z$ и в силу нормировки получили единицу, остается вычислить интеграл по $p_x$. Преобразуем все вместе

$$1 = \frac{\omega_0^2}{\omega^2} + \frac{k^2\langle v^2\rangle}{\omega_0^2} - \frac{\pi i}{Tk^3}\cdot\frac{4\pi ne^2}{\sqrt{2m\pi T}} m\omega \exp\left(-\frac{m^2\omega^2}{2mTk^2}\right).$$

Преобразуем показатель экспоненты:

$$\frac{m^2\omega^2}{2mTk^2} = \frac{m}{2Tk^2}\left(\omega_0^2 + 3k^2\frac{T}{m}\right) = \frac{1}{2k^2r_D^2} + \frac{3}{2};$$

$$\frac{\omega_0^2 m}{T} = \frac{4\pi ne^2}{T} = \frac{1}{r_D^2},$$

$r_D$ — дебаевский радиус. В итоге

$$\omega^2 = \omega_0^2 + k^2\frac{T}{m} - \sqrt{\frac{\pi}{2}}\cdot\frac{\omega_0^2}{(kr_D)^3}\exp\left(-\frac{1}{2k^2r_D^2} - \frac{3}{2}\right)\cdot i;$$

$$\omega = \omega_0 + \frac{k^2\langle v^2\rangle}{2\omega_0} - i\gamma,$$

где

$$\gamma = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{\omega_0}{k^3r_D^3}\cdot\exp\left(-\frac{1}{2k^2r_D^2} - \frac{3}{2}\right).$$

Получившаяся малая добавка означает появление поглощения, называемого затуханием Ландау.

Картину взаимодействия электронов с волной, удобно представить в системе отсчета, которая движется со скоростью волны $\omega/k$. В этой системе электрическое поле волны представляет собой ряд потенциальных ям глубины $\phi_0 \sim E/k$. Большая часть электронов имеет в этой системе отсчета энергию большую глубины ям и движется, периодически ускоряясь и замедляясь. Те же электроны, для которых в лабораторной системе $v_x \approx \omega/k$, должны колебаться в потенциальных ямах с частотой $\Omega \sim \sqrt{\phi_0''/m} \sim \sqrt{kE/m}$. В лабораторной системе те электроны, которые слегка опережают волну, отражаются от убегающей от них "стенки", замедляются и передают волне энергию, а более медленные — отражаются от догоняющего их края потенциальной ямы и ускоряются. Более быстрых — меньше: $\frac{\partial f}{\partial p_x} < 0$. В такой картине подразумевается, что волна достаточно слабая, чтобы второе отражение не успело сыграть роль, как волна уже сильно затухнет, [74] $\Omega \ll \gamma$.

[74] Если это условие не выполнено, то затухание оказывается более медленным и даже могут происходить осцилляции интенсивности волны, если ускорившиеся было электроны отражаются то от одного края потенциальной ямы, то от другого — то замедляясь, то ускоряясь. Задачу о нелинейном затухании Ландау решили Л.М. Альтшуль (НГУ) и В.И. Карпман (ИЯФ).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Пусть сквозь плазму идет пучок электронов. Тогда на кривой $f(p_x)$ должен быть максимум, отвечающий скорости частиц пучка, и для некоторого интервала скоростей окажется $\frac{\partial f}{\partial p_x} > 0$; для некоторого интервал значений $k$ вместо затухания появляется нарастание волн за счет энергии п чка. Это пример неустойчивости плазмы — явления, имеющего первостепенное значение для работ по управляемым термоядерным реакциям (как помеха). Это же явление может быть использовано для создания генератора колебаний (об чно — в твердотельной плазме) просто при прохождении по образцу достаточно сильного тока.

Рассмотренное явление является примером недиссипативного поглощения волн. Пока соударения несущественны, затухание определяется "перекачкой" энергии от упорядоченного волнового движения к отдельным "резонансным" группам электронов. При этом некая порядоченность тоже есть, так что эта энергия может снова проявиться в каких-то колебаниях. Примером этого служит явление, называемое *плазменным эхом*. Пусть поток плазмы проходит через сеточку, на которую подано переменное напряжение. При этом плотность потока модулируется, но на некотором расстоянии "вниз" по потоку модуляция исчезает из-за зат хания Ландау. Поместим еще ниже по потоку еще одну сеточку и вновь промодулируем плотность — с иной частотой. Эта модуляция тоже затухнет, но еще ниже, на определенном расстоянии "сами собой" возникнут колебания (а потом ж — совсем зат хнут).

Явление нелинейного эха наблюдается в самых разных средах. Простой расчет явления нелинейного эха для максвелловского газа без столкновений можно найти, например, в книге [4],§35.

Особенно широко применяется *спиновое эхо* в работах, связанных со спиновым парамагнитным резонансом. Разработаны сложные последовательности сигналов, позволяющие в конце концов весьма избирательно действовать на систему спинов (например, как бы "выключать" взаимодействие каких-то определенных магнитных моментов).

Задачи

1. Найти $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ при $\omega \gg kv_T$.
2. Найти $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ при $\omega = 0$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## 14.4 Интеграл столкновений

Теперь рассмотрим случай взаимодействия частиц на малых расстояниях (столкновения). При этом можем считать, что объем, занимаемый взаимодействующими частицами, $dV$ достаточно велик, чтобы изменения координат при столкновении можно было не учитывать — меняются только импульсы. Кинетическое уравнение:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = I, \tag{1}$$

где $I$ - интеграл столкновений ч стиц.

Будем, как и прежде, задавать для частицы $\mathbf{r}$ и $\mathbf{p}$, а взаимодействие — сечением рассеяния. Спин, ориентацию частиц и изменение их внутреннего состояния учитывать не будем.

По отдельности следует рассмотреть приходящие в элемент фазового объема и уходящие из него частицы

$$I_{\text{уход}}(\mathbf{p}) = \int w(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \to \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) d^3p_1 d^3p' d^3p'_1.$$

$$I_{\text{приход}}(\mathbf{p}) = \int w(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1 \to \mathbf{p}, \mathbf{p}_1) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) d^3p_1 d^3p' d^3p'_1.$$

В (1) следует подставить $I(\mathbf{p}) = I_{\text{приход}} - I_{\text{уход}}$.

Мы принимаем далее, что происходят только упругие столкновения. Входящие в интеграл столкновений вероятности могут быть выражены через сечение рассеяния:

$$w(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \to \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) =$$

$$= m^2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) v_{\text{отн}} \delta(\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}' - \mathbf{p}'_1) \delta(\varepsilon(\mathbf{p}) + \varepsilon(\mathbf{p}_1) - \varepsilon(\mathbf{p}') - \varepsilon(\mathbf{p}'_1)) \tag{38}$$

Здесь $v_{\text{отн}} = |\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}|/m$ — относительная скорость частиц. Интегрирование $\delta$-функций превращает интегрирование по $d^3p'd^3p'_1$ в интегрирование по углам, определяющим направление рассеянных частиц,телесный угол отвечает направлению $\mathbf{v}_{\text{отн}}$. (В таком виде уравнение и было написано Больцманом.) Однако нам удобнее сохранить симметричную форму з писи. Заметим, что столкновения частиц представлены в кинетическом уравнении только сечением, сам же процесс столкновения может описыв ться квантовой механикой.

Для многих задач физики плазмы взаимодействие частиц учитывается с помощью самосогласованного поля, а парными столкновениями

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

можно вообще пренебречь. Но есть задачи, где интеграл столкновений оказывается необходим. Например, в плазме, нагреваемой проходящим через нее током, температуры электронного и ионного газов оказываются различны, а выравнивание этих температур может быть обусловлено столкновениями частиц. Сечение столкновений заряженных частиц (резерфордовское сечение) очень сильно возрастает при малых углах рассеяния (больших прицельных параметрах), поэтому отдельные слагаемые в интеграле столкновений расходятся. Большая часть столкновений происходит на очень малые углы, т.е. с очень малым изменением импульса частиц. Учитывая это, Ландау преобразовал интеграл столкновений к форме, где расходимости явно взаимно скоменсированы. Идея и результат сходны с задачей о диффузии (но есть и различия — интеграл столкновений остается нелинейным по функциям распределения в отличие от слагаемых в уравнении Фоккера - Планка). Подробнее об этом можно прочесть в [2, 4].

Задачи

1. Провести в (1) интегрирование по $d^3p'd^3p'_1$, "снимающее" дельта-функции. Удобно перейти к новым переменным — скорости центра масс пары сталкивающихся частиц и их относительной скорости.

2. Получить из кинетического уравнения вид равновесного распределения по скоростям в газе в отсутствие внешних полей.

   Решение.

   Очевидно что искомое распределение должно быть пространственно однородным, функция распределения не зависит от $t$ и $\mathbf{r}$. Поскольку также $\mathbf{F} = 0$, получаем $I = 0$. Распределние должно быть изотропным, функция распределения может зависеть только от модуля $\mathbf{p}$, т.е. только от энергии. Условие $I = 0$ сводится к равенству $f(\varepsilon)f(\varepsilon_1) = f(\varepsilon')f(\varepsilon'_1)$ при условии $\varepsilon + \varepsilon_1 = \varepsilon' + \varepsilon'_1$, иначе говоря, $f(\varepsilon)f(\varepsilon_1) = F(E)$, где $E = \varepsilon + \varepsilon_1$. Записав это равенство в виде $\log f(\varepsilon) + \log f(E - \varepsilon) = \log F(E)$, продифференцируем его по $\varepsilon$:

   $$\frac{f'(\varepsilon)}{f(\varepsilon)} - \frac{f'(\varepsilon_1)}{f(\varepsilon_1)} = 0.$$

   Поскольку значения $\varepsilon$ и $\varepsilon_1$ произвольны, это равенство означает, что $f'(\varepsilon)/f(\varepsilon) = -\beta$, где $\beta$ — постоянная, не зависящая от $\varepsilon$. В итоге получаем

   $$f(\varepsilon) = e^{\alpha - \beta\varepsilon},$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

т.е. распределение Максвелл .

## 14.5 Уравнения гидродинамики

Из кинетического уравнения можно получить уравнения гидродинамики, описывающие движение газа более грубо, без явного учета отличия скоростей молекул газа в каждой точке пространства от некоторой средней скорости.

Проинтегрируем обе части кинетического уравнения

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = I,$$

по $d^3p$. Учтем при этом, что $\int \mathbf{F}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} d^3p = 0$, т.к. он сводится к интегралу по бесконечно удаленной поверхности в пространстве импульсов, где функция распределения обращается в нуль; $\int I(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3p = 0$ (смысл последнего равенства в том, что число частиц при столкновении сохраняется). В итоге получаем

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial \mathbf{r}} = 0,$$

после умножения на массу частицы —

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + div\rho\mathbf{V} = 0,$$

уравнение непрерывности.

Если умножить обе части кинетического уравнения на компоненту импульса $p_\alpha$, проинтегрировать по $d^3p$ и учесть, что при каждом столкновении сохраняется суммарный импульс сталкивающихся частиц, $\int \mathbf{p} I(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3p$ 0, то получим уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho V_\alpha + \frac{\partial \Pi_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = 0. \tag{39}$$

Здесь $\Pi_{\alpha\beta} = \int p_\alpha v_\beta f d^3p$ — тензор плотности потока импульс . Пусть средняя скорость газа равна нулю. Представим себе находящуюся в газе единичную площадку, перпендикулярную оси $x_\beta$. Тогда величину $\Pi_{\alpha\beta}$ можно понимать как $\alpha$-ую компоненту силы, с которой газ, находящийся с одной стороны этой площадки, действует на нее. Если распределение по скоростям изотропно, то $\Pi_{\alpha\beta} = P\delta_{\alpha\beta}$, где $P$ — давление газа. Если же средняя скорость $\mathbf{V}$ отлична от нуля, $\mathbf{v} = \mathbf{V} + \mathbf{v}'$, но изменяется в

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

пространстве очень плавно, то в системе отсчета, движущейся со скоростью $\mathbf{V}$, распределение по скоростям $\mathbf{v}'$ можно считать равновесным, в частности, изотропным. Тогда $\Pi_{\alpha\beta} = P\delta_{\alpha\beta} + \rho V_\alpha V_\beta$, и уравнение (1) сводится к уравнению Эйлера:

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}})\mathbf{V} = -\frac{1}{\rho} grad\, P.$$

Если характерное расстояние $L$, на котором средняя скорость з метно изменяется, не очень велико по сравнению с длиной свободного пробега $l$, то распределение по скоростям $\mathbf{v}'$ оказывается анизотропным (т.к. в избранную нами точку попадают частицы из других точек, где средняя скорость иная). В случае, когда все-таки $L \gg l$, в тензор потока импульса добавляются вклады, пропорциональные $\frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta}$ и $\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\alpha}$, определяющие вязкость газа. С учетом этих вкладов из уравнения (1) можно получить уравнение Навье – Стокса.

## 14.6 $H$-теорема Больцмана

Движение газа, удовлетворяющее кинетическому уравнению, приводит к возрастанию энтропии. Это утверждение традиционно называют $H$-теоремой Больцмана.Он ввел $H$-функцию:

$$H = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p,$$

которая лишь знаком отличается от энтропии [75] газа в неравновесном состоянии .

Теорема. Функция $H$ не возрастает со временем.

Доказательство приведем для случая $\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = 0$ и $\mathbf{F} = 0$.

Составим производную функции $H$ :

$$\frac{dH}{dt} = \int \frac{\partial f}{\partial t}(\ln f + 1) d^3r d^3p$$

и подставим $\frac{\partial f}{\partial t} = I$ из кинетического уравнения.

$$\frac{dH}{dt} = \int I(1 + \ln f) d^3r d^3p.$$

[75] Точнее говоря, еще и на константу, равную числу частиц, см. раздел 3.3 .

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Учтем, что интеграл $I$ по всему пространству равен нулю (полное число частиц не изменяется при столкновениях):

$$\int I d^3p d^3r = 0$$

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3r d^3p d^3p_1 d^3p' d^3p'_1 \cdot w(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \to \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)(-ff_1 + f'f'_1) \ln f$$

Заметим, что если поменять конечные и начальные частицы ролями, то должны получить ту же вероятность [76] :

$$w(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \to \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) = w(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1 \to \mathbf{p}, \mathbf{p}_1).$$

Заметим также, что вероятность не изменится, если поменять частицы местами: $\mathbf{p} \rightleftarrows \mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}' \rightleftarrows \mathbf{p}'_1$. Это означает просто перемену обозначений частиц. Если же сделать такую замену переменных в интеграле, то изменение подынтегральной функции сведется к замене под знаком логарифма $\ln f \to \ln f_1$.

После замены (в исходном интеграле) $\mathbf{p} \rightleftarrows \mathbf{p}'$, $\mathbf{p_1} \rightleftarrows \mathbf{p}'_\mathbf{1}$ нужно будет поставить под знак логарифма $f'$ вместо $f$ и изменить знак подынтегрального выражения.

Наконец, замена (в исходном интеграле) $\mathbf{p} \rightleftarrows \mathbf{p}'_\mathbf{1}$, $\mathbf{p_1} \rightleftarrows \mathbf{p}'$ приведет к замене $f$ под знаком логарифма на $f'_1$ и изменению знака подынтегрального выражения.

Таким образом, данное выражение можно представить четырьмя различными способами. Сложив и разделив на четыре, получим

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \int w \ln \frac{ff_1}{f'f'_1}(ff_1 - f'f'_1) d^3r d^3p d^3p_1 d^3p' d^3p'_1 \leq 0,$$

так как $(x - y) \ln \frac{x}{y} \geq 0$.

Итак, $\frac{dH}{dt} \leq 0$. Для распределения Максвелла $ff_1 - f'f'_1 = 0$. Теорема доказана. Таким образом, уравнение Больцмана описывает необратимые процессы. Между тем, оно было получено из уравнений механики, обратимых по времени. Конечно, причина появления необратимости в использовании понятия вероятности рассеяния, подразумевающей молекулярный хаос.

[76] Сечение, входящее в выражение $w$, при заданной величине относительной скорости зависит только от угла рассеяния — угла между векторами $\mathbf{p} - \mathbf{p_1}$ и $\mathbf{p}' - \mathbf{p}'_\mathbf{1}$ .

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Эта теорема вызвала бурную реакцию современников. Появились возражения. Чтобы понять их серьезность, надо иметь в виду, что многие физики (и химики) считали молекулы плодом фантазии, хотя и удобным инструментом для рассуждений. Некоторым основанием для этого был провал попыток найти "объяснение"уравнений электродинамики с помощью механических моделей. Поэтому возражения были направлены не просто против уравнения Больцмана — фактически речь шла о том, что у сторонников молекулярной теории концы с концами не сходятся. Наиболее серьезные возражения были связаны с *теоремой возврата* Пуанкаре и с обратимостью уравнений механики по времени.

Пуанкаре была доказана теорема, что любая механическая система, заданная гамильтонианом, не зависящим явно от времени, и совершающая финитное движение, рано или поздно приблизится как угодно близко к исходному состоянию.

Цермело заметил, что согласно этой теореме должны были бы происходить невиданные явления, скажем, все молекулы газа могли бы сами собой собраться в одной половине сосуда.

Больцман ответил: — Вам придется слишком долго ждать.

Мы оценивали (зад.2 к разделу 2.1), что появления в объеме аудитории в хвосте максвелловского распределения молекулы с энергией больше 4 эВ придется ждать дольше возраста Вселенной.

Лошмидт[77] заметил, что состояние, в котором все молекулы имели бы строго противоположные скорости, столь же вероятно, как то, которого достиг газ. Поэтому при обращении всех скоростей процессы должны были бы идти в обратном направлении, и это столь же вероятно, как процессы с ростом энтропии.

Больцман ответил: — Обратите скорости. (Однако в формулировку утверждения о росте энтропии внес поправку: “Энтропия растет почти всегда”).

А вот это (обратить скорости) мы можем и пробовали — для компьютерного газа. И знаем, что движение все равно фактически необратимо. Задать начальное состояние абсолютно строго невозможно. Задается “капелька” в фазовом пространстве. В процессе движения, особенно при столкновениях, эта капелька в некоторых направлениях сильно вытягивается (сжимаясь в других — по теореме Лиувилля). Спустя время ка-

[77] Лошмидт был сторонником молекулярно- кинетической теории, он придумал один из первых способов определения числа Авогадро. Однако в существование молекул поверили лишь после опытов Перрена по броуновскому движению, полностью подтвердивших расчеты Эйнштейна и Смолуховского.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

пелька превращается в “амебу”, заполняющую большую область, причем между щупальцами находятся точки, пришедшие из других мест фазового пространства. Обратив скорости, мы снова задаем капельку, которая лежит теперь почти только на этих чужих точках и “почти всегда” пойдет в другие места. Именно очень быстрый рост расстояния между первоначально близкими траекториями приводит к возникновению “молекулярного хаоса”.

Таким образом в полностью определенной динамической системе возникает хаотическое движение. Изучение связанных с этим вопросов представляет собой активно развиваемую область на границе физики и математики.

Н.Н. Боголюбов предложил (а ряд последователей развили) способ получения уравнения Больцмана, позволяющий также получать в определенном смысле и “следующие приближения”. Разумеется, построены т кже версии уравнения Больцмана для смеси газов, уравнения, учитыв ющие неупругие столкновения и т.п.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## 14.7 Кинетическое уравнение для электронов в металле

В современной теории металлов рассматривается движение электронов в периодическом потенциале, что приводит к сложной зависимости энергии от квазиимпульса. При этом большая часть взаимодействия между электронами может быть отнесена к самосогласованному периодическому полю, а электроны рассматриваются как квазичастицы.

Мы будем рассматривать электроны как свободные частицы, для которых энергия $\varepsilon = p^2/2m$ [78].

Будем считать, что электроны в металле упруго рассеиваются на примесях. При упругом рассеянии на примесях распределение по энергиям не меняется, а меняется только распределение по углам. Это значит, что процессов установления распределения Ферми мы не рассматриваем, считая, что они происходят гораздо медленнее, чем учитываемые нами. Тогда интеграл столкновений выглядит гораздо проще:

$$I_{\text{уход}} = \int w(\mathbf{p} \to \mathbf{p}') f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3p'$$

[78] Главную роль в кинетических явлениях (как и в задачах статистической физики) играют электроны, энергия которых близка к энергии Ферми. Поверхность Ферми может очень отличаться от сферической и оказывается, как правило, совершенно различной для различных металлов. Многое из дальнейшего сохранится и при несферической поверхности Ферми, но мы этим вопросом заниматься не будем.

$$I_{\text{приход}} = \int w(\mathbf{p}' \to \mathbf{p}) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t), t) d^3p'.$$

Вероятности $w(\mathbf{p} \to \mathbf{p}'), w(\mathbf{p}' \to \mathbf{p})$ содержат $\delta(\varepsilon(\mathbf{p}) - \varepsilon(\mathbf{p}'))$, так что фактически в интеграле остается только интегрирование по углам. Тогда уравнение

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -n_0 \sigma_{\mathbf{p}\to\mathbf{p}'} v f + n_0 \int \left(\frac{d\sigma}{d^3p'}\right)_{\mathbf{p}'\to\mathbf{p}} v' f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) d^3p' =$$

$$= -n_0 \sigma_{\mathbf{p}\to\mathbf{p}'} v f + n_0 \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega'}\right)_{\mathbf{p}'\to\mathbf{p}} v f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) d\Omega'.$$

Здесь $n_0$ — концентрация примесей. Записывая интеграл столкновений, мы не учли принцип Паули, который должен запретить переходы в состояния, уже занятые. Покажем, что учет принципа Паули не изменит вида интеграла столкновений.

Введем ненадолго функцию распределения, нормированную, как в задачах о квантовых газах, т.е.

$$\tilde{f} = \langle N_{\mathbf{p}} \rangle = \frac{(2\pi\hbar)^3}{2N} f.$$

Тогда суммарный поток (− уход + приход):

$$-w(\mathbf{p} \to \mathbf{p}')\tilde{f}(\mathbf{p})(1 - \tilde{f}(\mathbf{p}')) + w(\mathbf{p}' \to \mathbf{p})\tilde{f}(\mathbf{p}')(1 - \tilde{f}(\mathbf{p}))$$

$$= w(\mathbf{p} \to \mathbf{p}') \cdot (\tilde{f}(\mathbf{p}') - \tilde{f}(\mathbf{p})),$$

так как вероятности $w(\mathbf{p} \to \mathbf{p}')$ и $w(\mathbf{p}' \to \mathbf{p})$ равны. Таким образом, принцип Паули одинаково подавляет переходы туда и обратно и оказывается "вне игры".

Определим ток, текущий в металле под действием постоянного однородного электрического поля, которое естественно считать слабым.

Будем рассматривать функцию распределения как и раньше: $f = f_0 + \delta f$. Интеграл столкновений представим в виде ($\tau$–приближение)

$$J = -\frac{\delta f}{\tau}.$$

Интеграл ухода имеет как раз такой вид, а для интеграла прихода - это не очевидно (и выполняется не всегда). Тем не менее и для интеграла прихода это впоследствии может оправдаться и оправдается именно в нашей задаче.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Решение задачи мы разделяем на два этапа: сначала выразим плотность тока в $\tau$–приближении, а затем покажем справедливость этого приближения и выразим $\tau$ через сечение рассеяния.

Во многих других задачах даже первый этап такой программы дает важные результаты (а второй — наоборот, редко бывает успешен и эффективен).

Итак, пусть есть слабое электрическое поле вдоль оси $x$, а функция распределения не зависит ни от координат, ни от времени. Тогда сила: $F_x = eE_x$. Уравнение:

$$eE\frac{\partial f_0}{\partial p_x} = -\frac{\partial f}{\tau}$$

сразу же разрешается

$$\delta f = -eE\tau\frac{\partial f_0}{\partial p_x}; \tag{1}$$

так что можно выразить плотность тока:

$$j_x = e\int v_x f d^3p = e\int \delta f v_x d^3p = -e^2E\tau\int v_x\frac{\partial f_0}{\partial p_x}d^3p = \frac{e^2E\tau}{m}\int f_0 d^3p = \sigma E,$$

где

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}, \quad n = \int f_0 d^3p,$$

где $\tau$ - время релаксации, $n$ - концентрация, $\sigma$ - проводимость.

Результат мгновенно обобщается на случай переменного поля: $\delta f, E \propto e^{-i\omega t}$. Тогда $\frac{\partial}{\partial t} \to -i\omega$. При этом в левой части уравнения появляется $-i\omega\delta f$, а $-\frac{\partial f}{\tau} \to -\delta f(\frac{1}{\tau} - i\omega)$, то есть $\tau \to \frac{\tau}{1-i\omega\tau}$. Значит, в переменном поле проводимость

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m(1-i\omega\tau)}.$$

Если ввести диэлектрическую проницаемость

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi\sigma}{\omega}i,$$

то можно получить выражение потерь, коэффициенты отражения для разных поляризаций и частот и т.п. — причем все выражается через один параметр $\tau$, который к тому же входит в статическую проводимость. Для меди, например, такая совокупность формул справедлива до инфракрасного диапазона частот.

Перейдем ко второй части задачи.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Убедимся, что для рассеяния на примесях интеграл столкновений действительно можно представить в виде $I = -\frac{\delta f}{\tau}$. Интеграл столкновений можно записать так:

$$I = n_0 \int v \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\mathbf{p}'\to\mathbf{p}} \delta f(\mathbf{p}\prime) d\Omega' - n_0 \int v' \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\mathbf{p}\to\mathbf{p}'} \delta f(\mathbf{p}) d\Omega'$$

здесь $p' = p, v' = v$, а дифференциальное сечение рассеяния зависит от угла между $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$.

Во втором слагаемом $\delta f(\mathbf{p})$ можно вынести из-под знака интеграла. С первым слагаемым — сложнее. Преобразуем его отдельно для конкретного вида $\delta f$ (1):

$$-eE\tau n_0 v \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\mathbf{p}'\to\mathbf{p}} v'_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\Omega'.$$

Здесь зависимость от переменных интегрирования

$$\int \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) v'_x d\Omega'.$$

Разобьем вектор $\mathbf{p}'$ на две составляющие — вдоль вектора $\mathbf{p}$ и поперек:

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p}'_{\parallel} + \mathbf{p}'_{\perp} = \mathbf{p}\cos\theta + \mathbf{p}'_{\perp}.$$

На время интегрирования выберем ось сферических координат вдоль вектора $\mathbf{p}$. Тогда $d\Omega' = \sin\theta d\phi d\theta$,

$$\mathbf{p}'_{\perp} = p\sin\theta(\cos\phi, \sin\phi, 0)$$

в этих временных координатах. Зависимы от $\phi$ только компоненты $\mathbf{p}'_{\perp}$ и при интегрировании по этому углу они дают ноль.

$$mv'_x = p'_x = (\mathbf{p}'_{\parallel})_x + (\mathbf{p}'_{\perp})_x \to p_x \cos\theta$$

поэтому в интеграле останется только слагаемое $\mathbf{p}'_{\parallel} = \mathbf{p}\cos\theta$

$$I = -eE\tau n_0 v \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \int v_x \cos\theta \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega' = -\delta f v' n_0 \int \frac{d\sigma}{d\Omega} \cos\theta d\Omega'.$$

Итак,

$$\frac{1}{\tau} = n_0 \cdot v \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(1 - \cos\theta) d\Omega = n_0 \cdot v\sigma_{tr},$$

где $\sigma_{tr}$ - *транспортное сечение*; множитель $(1 - \cos\theta)$ приводит к подавлению вклада рассеяния на малые углы (которое мало меняет ток) и

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

подчеркивает вклад рассеяния на большие углы (сильно ослабляющего ток). Если примеси заряженные (кулоновские центры), то вычисление $\sigma_{tr} \propto \int \frac{d\theta}{\theta}$ даст при малых углах логарифмическую расходимость. Результат окажется конечным, если учесть отличие поля примеси от кулоновского, обусловленное экранированием заряда.

## 14.8 Теплопроводность электронного газа

Пусть в металле имеется градиент температуры, распределение температуры $T(x)$. Это следует понимать так, что в каждой "точке" есть свое, локальное равновесие и функция распределения – фермиевская, но с локальными значениями температуры. Кроме того непременно есть отклонение функции распределения от равновесной за счет влияния "соседних" точек.

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = f_0 + \delta f,$$

причем $f_0$ зависит от энергии и температуры, а следовательно и от $x$, через комбинацию $z = \frac{\varepsilon - \mu}{T(x)}$ Будем также полагать, что градиент температуры мал.

Исходное уравнение

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{\delta f}{\tau}.$$

Поскольку $f$ не зависит от времени и $\mathbf{F}$=0, в левой части уравнения остается лишь слагаемое $v_x \frac{\partial f}{\partial x}$.

Подставим в уравнение $\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\frac{\varepsilon - \mu}{T}\frac{\partial T}{\partial x}$ [79]

$$-v_x \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot \frac{\varepsilon - \mu}{T} \cdot \frac{dT}{dx} = -\frac{\delta f}{\tau}.$$

Отсюда определяется $\delta f$[80].

$\delta f$ имеет такую же зависимость от углов, как и в задаче про проводимость. Значит, можно провести аналогичные преобразования, выразив ответ через транспортное сечение, так что $\tau$ - приближение в кинетическом уравнении и в задаче о теплопроводности можно считать вполне обоснованным.

[79] Введем $z = \frac{\varepsilon - \mu}{T}$. Тогда $\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial f}{\partial z} \cdot \frac{\varepsilon - \mu}{T^2}$; $\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial f}{\partial z} \cdot \frac{1}{T}$ и $\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\frac{\varepsilon - \mu}{T}$

[80] Мы не стали выписывать ещё одно слагаемое $-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\frac{\partial \mu}{\partial T}\frac{dT}{dx}$. Для металла электронный газ вырожденный, поэтому величина $\frac{\partial \mu}{\partial T} \sim \frac{T}{\mu}$ очень мала (см. 7.4) и неучтенное слагаемое отличается то учтенного в тексте множителем $\sim \frac{T}{\mu} \ll 1$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Запишем плотность потока тепла [81]

$$q_x = \int v_x \delta f \cdot (\varepsilon - \mu) d^3p = \frac{\tau}{T} \cdot \frac{dT}{dx} \int (\varepsilon - \mu)^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v_x^2 d^3p$$

Легко видеть, что $v_x^2$ под интегралом можно заменить на $\frac{1}{3}v^2$, после чего можно записать также

$$q_x = \frac{2\tau}{3mT} \cdot \frac{dT}{dx} \int (\varepsilon - \mu)^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \varepsilon d^3p$$

здесь

$$d^3p = \nu(\varepsilon) d\varepsilon,$$

где $\nu(\varepsilon) = A\sqrt{\varepsilon}, A = \sqrt{2m}m/\pi^2\hbar^3 = (3n)/(2\mu^{3/2})$.

Мы пришли к интегралу вида

$$J = \int F(\varepsilon) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -\int f_0 \frac{\partial F}{\partial \varepsilon} d\varepsilon,$$

(учтено, что $F(0) = f_0(\infty) = 0$). Применяя формулу, полученную в п.7.3, находим

$$J = -F(\mu) - \frac{\pi^2}{6} T^2 F''(\mu). \qquad (*)$$

В нашем случае $F(\varepsilon) \propto (\varepsilon - \mu)^2 \varepsilon \nu(\varepsilon)$, поэтому вклад в интеграл даст лишь второе слагаемое и притом оба дифференцирования должны быть применены к первому сомножителю. Итак,

$$q_x = -\frac{dT}{dx} \cdot \frac{2\tau}{3mT} \frac{\pi^2 T^2}{6} \nu(\mu) = -\frac{\pi^2 n T \tau}{3m} \frac{dT}{dx}$$

Множитель при $-\frac{dT}{dx}$ и есть коэффициент теплопроводности $\varkappa = \frac{\pi^2 n T \tau}{3m}$.

Сравнивая коэффициент теплопроводности с проводимостью, получаем

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = \frac{\pi^2 T}{3e^2}$$

— соотношение, называемое законом Видемана–Франца.

Задача.

Выразить поток тепла через скорости и энергии квазичастиц.

[81] Так как речь идет о переносимом тепле, надо учесть, что $\delta Q = TdS = dE - \mu dN = d(\varepsilon - \mu)dN$.

В процессе теплопроводности принимают участие электроны с энергиями, близкими к энергии Ферми, для которых $\epsilon = |\varepsilon - \mu| \ll \mu$. Происходит перенос квазичастиц с энергией $\epsilon$. Как и в задаче о теплоемкости, можно проводить расчет в рамках картины частиц, но теперь нужно отсчитывать энергию, переносимую электроном, от уровня Ферми.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## 14.9 Термоэлектрические эффекты

Пусть помимо градиента температуры есть и электрическое поле, параллельное оси $x$; кинетическое уравнение приводится к виду

$$eEv_x\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon} - v_x\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\cdot\frac{\varepsilon-\mu}{T}\cdot\frac{dT}{dx} = -\frac{\partial f}{\tau},$$

откуда плотность потока тепла

$$q_x = \frac{\tau}{T}\cdot\frac{dT}{dx}\int(\varepsilon-\mu)^2\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}v_x^2 d^3p - eE\tau\int(\varepsilon-\mu)v_x^2\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}d^3p$$

и плотность тока

$$j_x = -e^2E\tau\int v_x^2\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}d^3p + \frac{\tau e}{T}\cdot\frac{dT}{dx}\int(\varepsilon-\mu)v^2x\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}d^3p.$$

Первые слагаемое в $q_x$ и $j_x$, нам уже известны (это $-\varkappa\frac{dT}{dx}$ и $\sigma E$), вторые — новые. Оба они выражаются через один и тот же интеграл. Вводя обозначение

$$\beta = e\int(\varepsilon-\mu)v_x^2\tau\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}d^3p,$$

получаем

$$q_x = -\varkappa\frac{dT}{dx} + \beta E, \qquad (*)$$

$$j_x = \sigma E - \alpha\frac{dT}{dx}. \qquad (**)$$

Здесь $\alpha = \beta/T$.

Величина $\beta$ легко выражается:

$$\beta = \frac{2\pi^2eT^2}{9m}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}(\tau(\varepsilon)\varepsilon\nu(\varepsilon))|_{\varepsilon=\mu}.$$

Примем для упрощения записи, что $\tau$ не зависит от $\varepsilon$, и подставим $\nu$:

$$\beta = \frac{\pi^2neT^2\tau}{2m\mu}.$$

В эксперименте по измерению теплопроводности образец не включают в замкнутую цепь. Пусть на концах образца температуры $T_1$ и $T_2$, а ток равен нулю, $j_x = 0$. Тогда в образце согласно уравнению $(**)$ появляется электрическое поле

$$E = Q\frac{dT}{dx}, \quad Q = \frac{\alpha}{\sigma}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

а для потока тепла из (*) получаем

$$q_x = -(\varkappa - \frac{\beta^2}{T\sigma})\frac{dT}{dx},$$

Коэффициент при $-\frac{dT}{dx}$ и надо было бы называть коэффициентом теплопроводности. Однако

$$\varkappa \gg \frac{\beta^2}{T\sigma} \sim \varkappa\frac{T^2}{\mu^2},$$

так что поправка мала.

Однако появление электрического поля, обусловленного градиентом температуры, — новое явление. Чтобы наблюдать его, нужно сделать замкнутую цепь из разных проводников; для каждого из них величина $Q$ имеет свою величину, и поэтому по цепи пойдет ток. Это явление называется эффектом Зеебека, а величина $Q$ — абсолютной дифференциальной термоэдс.

Это явление используется, например, в термометрах на основе термопар. Его использовал капитан Немо для подзарядки аккумуляторов “Наутилуса”.

Характерная величина термоэдс для металлов $Q \sim 10^{-8}$В/К.

В каком-то смысле обратное явление получается при пропускании тока по кольцу, спаянному из разных проводников; даже в случае, когда все кольцо находится в термостате, по проводникам пойдет поток тепла:

$$q = \Pi j, \quad \Pi = \beta/\sigma$$

(величины $\Pi$ называются коэффициентами Пельтье). Ток по кольцу идет один и тот же а коэффициенты Пельтье для разных веществ различны, в результате на спаях выделяется или поглощается тепло. Это явление называется эффектом Пельтье. Его иногда используют в холодильниках.

Равенство $\Pi = QT$ называют соотношением Кельвина.

Обсуждавшиеся эффекты были открыты и исследованы экспериментально. Есть еще много различных подобных эффектов и соотношений, и есть методы их теоретического исследования, относящиеся к неравновесной термодинамике.

## 14.10 Квантовое кинетическое уравнение

Пусть тело является частью некоторой большой замкнутой системы. Ее состояние может быть задано волновой функцией $\Psi(x, q)$, где $x$ — координаты частиц тела, а $q$ — координаты частиц окружающих тел. Само

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

же по себе тело, взаимодействующее с окружающей средой, не имеет собственной волновой функции.

Функция

$$\rho(x_1, x_2, t) = \int dq \Psi(x_1, q)\Psi^*(x_2, q), \tag{1}$$

называемая *матрицей плотности*, содержит в себе информацию о состоянии тела, усредненную по состоянию среды. Например, $\rho(x, x, t)$ — распределение по координатам. Сделав преобразования Фурье по $x_1$ и $x_2$, получим матрицу плотности в импульсном представлении, а тем самым и распределение по импульсам.

Как мы уже неоднократно принимали, будем считать, что взаимодействие со средой существенно лишь в пределах очень больших промежутков времени, а за рассматриваемые нами интервалы роли не играет. Тогда можно принять [82], что изменение состояния тела со временем определяется оператором Гамильтона $\hat{H}$, действующим только на координаты тела $x$.

С помощью уравнения Шредингера для функции $\Psi(x, q)$ из (1) получаем

$$\frac{d\rho(x_1, x_2, t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}_2 - \hat{H}_1)\rho(x_1, x_2, t), \tag{2}$$

где $\hat{H}_1$ — гамильнониан, действующий на координаты $x_1$, а $\hat{H}_2$ — на координаты $x_2$. Это уравнение движения для матрицы плотности.

Можно привести описание состояния тела к виду, очень похожему на классическое описание с помощью функции распределения, а уравнение движения — к виду, похожему на кинетическое уравнение. Для этого запишем матрицу плотности *в смешанном представлении* (ее называют также *квантовой функцией распределения, функцией Вигнера*):

$$f(x, p, t) = \int \rho\left(x - \frac{\hbar\xi}{2}, x + \frac{\hbar\xi}{2}, t\right) e^{ip\xi}\,\frac{d\xi}{2\pi}. \tag{3}$$

Обратный переход от функции Вигнера к матрице плотности:

$$\rho\left(x_1, x_2, t\right) = \int f\left(\frac{x_1 + x_2}{2}, p, t\right) e^{ip(x_1 - x_2)/\hbar} dp \tag{4}$$

[82] Мы не будем заниматься формальным доказательством этого факта. Еще раз подчеркнем, что тело очень долго взаимодействовало со средой, так что переход к матрице плотности неизбежен, но в течение тех интервалов времени, которые мы рассматриваем, этим взаимодействием можно пренебречь.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Из (4) видно, что распределение по координатам получается интегрированием $f(x,p,t)$ по импульсам: $f(x,t) = \rho(x,x,t) = \int f(x,p,t)dp$. Подставив в (3) матрицу плотности в импульсном представлении, легко получить, что распределение по импульсам $F(p,t) = \int f(x,p,t)dx$.

Функция $f(x,p,t)$ переходит в классическую функцию распределения лишь для квазиклассического движения частиц. Пусть в окрестности точки $x_0$ состояние частицы описывается волновой функцией $\psi(x) = a(x)e^{ik(x)x}$, где $a(x)$ и $k(x)$ — функции, заметно изменяющиеся лишь на расстоянии $l \gg 1/k(x_0)$. Очевидно, вероятность частице находиться вблизи точки $x$ равна $|a(x)|^2dx$, а наиболее вероятное значение импульса при этом близко к $\hbar k(x_0)$. Матрица плотности

$$\rho(x_0 - \hbar\xi/2, x_0 + \hbar\xi/2) \approx |a(x_0)|^2 e^{-i\hbar k(x_0))\xi}.$$

Переходя к функции Вигнера, получаем

$$f(x_0,p) \approx |a(x_0)|^2 \int_{-l}^{l} e^{i(\hbar k(x_0)-p)\xi} d\xi/2\pi \approx |a(x_0)|^2 \tilde{\delta}(p - \hbar k(x_0)),$$

где $\tilde{\delta}(p - \hbar k(x_0))$ — функция, имеющая вблизи точки $p = \hbar k(x_0)$ максимум, притом тем более острый, чем больше участок $\sim 2l$, на котором $k(x)$ имеет почти постоянное значение $k(x_0)$ . Таким образом, в этом случае функцию $f(x,p)$ можно интерпретировать, как плотность вероятности того, что координата и импульс частицы приближенно определены одновременно и равны $x$ и $p$.

В частном случае, когда состояние частицы описывается волновой функцией, и притом гауссовым волновым пакетом

$$\psi(x) = \pi^{-1/4}a^{-1/2}\exp(-(x-x_0)^2/2a^2 + ip_0x/\hbar),$$

функция Вигнера задает гауссово распределение в плоскости $(x,p)$ с центром в точке $(x_0,p_0)$.

В случае, далеком от квазиклассического, функция $f(x,p)$ теряет сходство с классической функцией распределения, а для каких-то значений и $p$ может быть и отрицательной.

Мы запишем уравнение движения для случая, когда частицы движутся во внешнем поле[83], так что $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + U(x)$.

[83] Запись все время ведется для одной степени свободы, чтобы не осложнять чтение формул; переход к нескольким — очевиден.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Из уравнения (3) с учетом (2) получаем

$$\frac{df}{dt} = \int \frac{d\xi}{2\pi} e^{ip\xi} \frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} \int \frac{d\xi}{2\pi} e^{ip\xi} (\hat{H}_2 - \hat{H}_1)\rho(x_1, x_2, t), \tag{5}$$

где

$$x_{1,2} = x \mp \frac{\hbar\xi}{2}, \quad x = \frac{x_1 + x_2}{2}, \quad \hbar\xi = x_1 - \quad _2.$$

Введем операторы импульса, соответствующие $x$ и $\hbar\xi$:

$$\hat{\mathcal{P}} = \frac{\hat{p}_1 + \hat{p}_2}{2} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{\eta} = \hat{p}_1 - \hat{p}_2 = -i \frac{\partial}{\partial \xi}.$$

Тогда

$$\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_2 - \hat{H}_1) = \frac{i}{\hbar}\left(\frac{\hat{\mathcal{P}}\hat{\eta}}{m} + U(x_2) - U(x_1)\right) = \frac{\hat{\eta}}{m}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{i}{\hbar}(U(x_2) - U(x_1)) \tag{6}$$

Подставляя (6) в (5), можем переадресовать действие эрмитова оператора $\hat{\eta}$ с матрицы плотности на экспоненту (в результате он заменится на число $-p$). В итоге вклад кинетической энергии $\frac{p}{m}\frac{\partial}{\partial x}$ вынесем из под интеграла.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{p}{m}\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{i}{\hbar} \int \frac{d\xi}{2\pi} e^{ip\xi} (U(x_2) - U(x_1))\rho(x_1, x_2, t), \tag{7}$$

Наконец, подставим в (7) $\rho$ из (4)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{p}{m}\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} \int \frac{d\xi}{2\pi} e^{ip\xi} \left[ U\left(x - \frac{\hbar\xi}{2}\right) - U\left(x + \frac{\hbar\xi}{2}\right) \right] f(x, p', t) e^{-ip'\xi} dp'. \tag{8}$$

В частном случае, если $U(x)$ имеет вид квадратного трехчлена, уравнение (8) полностью сводится к классическому. (При доказательстве понадобится замена $\hbar\xi \to \frac{\partial}{\partial p'}$ и интегрирование по частям).

Если поле $U(x)$ изменяется очень плавно, то от (8) несложно перейти к классическому пределу (сделав разложение по $\hbar\xi$ в квадратных скобках).

Если же мы намерены учесть квантовые особенности движения, то удобно в (8) перейти к компонентам Фурье потенциала

$$U(x) = \int U_q e^{iqx} \frac{dq}{2\pi} \tag{9}.$$

Тогда уравнение (8) приводится к виду

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{p}{m}\frac{\partial f}{\partial x} = \int U_q e^{iqx} \left[ f\left(x, p - \frac{\hbar q}{2}, t\right) - f\left(x, p + \frac{\hbar q}{2}, t\right) \right] \frac{dq}{2\pi}. \tag{10}$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Отметим, что это же уравнение можно понимать и как уравнение с самосогласованным полем, причем средний заряд выражается через функцию Вигнера так же, как через классическую функцию распределения. Учитывая это, несложно было бы найти спектр колебаний квантовой плазмы, но тут мы закончим.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**Материал для практических занятий по курсу «Термодинамика и статистическая физика»**

# Базовые задачи по разделу «Термодинамика»

Наличие у задачи индекса (к) предполагает использование при решении компьютера.

**Задача 1.** В *PV*–плоскости показан линейный процесс в идеальном газе: $P=\lambda+\theta V$, где $\lambda$ и $\theta$ – постоянные. Определить вид этого процесса в *TS*-плоскости.

**Задача 2.** В *TS*-плоскости происходит линейный процесс в идеальном газе: $T=\gamma S$, где $\gamma$ – постоянная. Определить вид этого процесса в *PV*-плоскости.

**Задача 3.** Идеальный газ помещен в цилиндр, закрытый поршнем с поперечным сечением $\sigma$, Имеется внешнее давление равное $P_в$. Под действием внешней силы $f$ поршень поднимается с высоты $h_1$ до высоты $h_2$. Определить работу внешней силы в двух случаях: поршень поднимается изотермически; поршень поднимается адиабатически.

**Задача 4.** Используя выражения для изменения энтропии идеального газа, найти его внутреннюю энергию $U$, как функцию температуры $T$ и функцию энтропии $S$ и объема $V$, а также свободную энергию $F$, как функцию $T$ и $V$.

**Задача 5.** Проанализировать равновесный круговой процесс в *TS*- и *PV*-плоскостях, направленный против часовой стрелки, и получить схему действия холодильной машины.

**Задача 6.** Для цикла с идеальным газом, состоящего из двух изобар и двух изотерм, найти: количество теплоты и работу на каждом участке цикла; убедиться, что за цикл $Q=A$; найти КПД.

**Задача 7.** Определить критические параметры уравнения Ван-дер-Ваальса, используя критерий точки перегиба изотермы в *PV*-плоскости.

**Задача 8.** Определить критические параметры уравнения Бертло, используя его кубичность по температуре, а затем критерий точки перегиба изотермы в *PV*-плоскости. Сравнить полученные результаты и получить приведенную форму уравнения Бертло.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**Задача 9.** Определить критические параметры первого уравнения Дитеричи с помощью критерия точки перегиба изотермы в *PV*-плоскости. Получить приведенную форму уравнения.

**Задача 10.** Определить критические параметры второго уравнения Дитеричи с помощью критерия точки перегиба изотермы в *PV*-плоскости. Получить приведенную форму уравнения.

**Задача 11.** Определить критические параметры уравнения Редлиха-Квонга с помощью критерия точки перегиба изотермы в *PV*-плоскости. Получить приведенную форму уравнения.

**Задача 12(к).** Определить критические параметры уравнения Исикавы-Чанга-Лу в приближении отсутствия температурной параметризации с помощью критерия точки перегиба изотермы в *PV*-плоскости. Получить приведенную форму уравнения.

**Задача 13.** Найти свободную энергию газа Ван-дер-Ваальса и работу при его изотермическом расширении от объема $V_1$ до объема $V_2$.

**Задача 14.** Определить количество теплоты необходимое одному *1 киломолю* газа Ван-дер-Ваальса для изотермического расширения на *1* $м^3$.

**Задача 15.** Построить кривую инверсии знака дифференциального эффекта Джоуля–Томсона, используя приведенную форму уравнения Ван-дер-Ваальса.

**Задача 16.** Построить кривые инверсии знака дифференциального эффекта Джоуля–Томсона, используя стандартную и приведенную формы уравнения Бертло. Сравнить результаты.

**Задача 17.** Построить кривые инверсии знака дифференциального эффекта Джоуля–Томсона, используя стандартную и приведенную формы первого уравнения Дитеричи. Сравнить результаты.

**Задача 18.** Построить кривые инверсии знака дифференциального эффекта Джоуля–Томсона, используя стандартную и приведенную формы второго уравнения Дитеричи. Сравнить результаты.

**Задача 19.** Построить кривые инверсии знака дифференциального эффекта Джоуля–Томсона, используя стандартную и приведенную формы уравнения Редлиха–Квонга. Сравнить результаты.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**Задача 20(к).** Построить кривые инверсии знака дифференциального эффекта Джоуля–Томсона, используя стандартную и приведенную формы уравнения Исикавы-Чанга-Лу. Сравнить результаты.

**Задача 21.** Получить аналоги формулы Майера для основных уравнений состояния неидеального газа с температурно-независимыми параметрами.

**Задача 22.** Получить аналог формулы Майера для уравнения состояния Исикавы-Чанга-Лу.

**Задача 23.** Стержень из меди начальной длины *1 м* растянут силой *1000 Н* изотермически при температуре *300 К*. Площадь поперечного сечения стержня составляет $10^{-5}$ *см*$^2$, коэффициент линейного температурного расширения равен $1{,}6\cdot10^{-5}$ *град*$^{-1}$, модуль Юнга меди – $1{,}2\cdot10^{11}$ *Н/м*$^2$. Найти количество теплоты, подведенное к стержню от термостата, и работу внешней силы.

**Задача 24.** В *PV*– и *TS*–плоскостях построить цикл из трех процессов: стержень подвергается изотермическому растяжению силой *f* при температуре $T_1$; стержень охлаждается до температуры $T_2$ при условии *f=Const*; стержень приходит в исходное состояние при адиабатическом снятии нагрузки. Произвести построения для случаев положительного и отрицательного коэффициента линейного температурного расширения.

**Задача 25.** В линейном приближении найти уравнение адиабаты для парамагнетика. В *HM*– и *TM*–плоскостях построить «цикл», состоящий из изотермического намагничивания и адиабатического размагничивания.

**Задача 26.** Получить аналог формулы Майера для магнетика.

**Задача 27**. Получить аналоги формулы Майера для полярных и неполярных диэлектриков.

**Задача 28.** Определить термодинамический коэффициент $(\partial T/\partial E)_S$ при адиабатическом включении поля *E* для полярного и неполярного диэлектрика.

**Задача 29.** Абсолютно черный шар радиуса *10 см*, имеющий начальную температуру *1000 К*, излучая охлаждается. Окружающая среда обладает температурой *0 К*. Найти время охлаждения шара до температуры *100 К*. Теплоемкость вещества шара – $5\cdot10^2$ *Дж/кг·К*, его плотность – $8\cdot10^3$ *кг/м*$^3$.

**Задача 30.** Определить изотермическую и адиабатическую сжимаемости излучения абсолютно черного тела.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**Задача 31.** Исследовать пригодность *TP*– и *SP*–плоскостей в окрестности изотермы–адиабаты *L* для термодинамического описания воды. Качественно изобразить изохоры и адиабаты на *TP*–плоскости, а изотермы и изохоры на *SP*–плоскости.

**Задача 32.** Показать, что для равновесного излучения потенциал Гиббса равен нулю. И что можно сказать об уравнении состояния системы, у которой потенциал Гиббса равен нулю?

**Задача 33.** Стержень начальной длины $l_0$ растягивается силой *f*. Определить количество теплоты, выделяемое или поглощаемое стержнем. Решение найти с помощью свободной энергии *F(T,l)* и с помощью потенциала Гиббса *Ф(T,f).*

**Задача 34.** Определить количество теплоты, необходимое для изобарного нагревания одного моля плазмы от температуры $T_1$ до температуры $T_2$, с точностью до малых порядка $A/RT^{3/2}V^{1/2}$ и работу, совершенную плазмой.

**Задача 35.** Найти связь между термодинамическими коэффициентами, характеризующими электрострикцию и пьезоэлектрический эффект.

**Задача 36.** Доказать, что химический потенциал равен молярному термодинамическому потенциалу Гиббса, исходя из его дифференциальных определений на основе внутренней энергии, свободной энергии и энтальпии.

**Задача 37.** Показать рост энтропии макросистемы в процессе Джоуля-Томсона.

**Задача 38.** Решить уравнение Клапейрона–Клаузиуса для равновесия фаз жидкость-пар для воды.

**Задача 39.** Имеется водный раствор двух различных, химически не реагирующих друг с другом веществ. Определить число термодинамических степеней свободы при разном количестве сосуществующих фаз. Каково максимальное число сосуществующих фаз?

**Задача 40.** При каком соотношении между исходными числами молей $H_2$ и $N_2$ выход аммиака в реакции $2NH_3-N_2-3H_2=0$, будет максимальным, если *P=const, T=const.*

**Задача 41.** Вывести первое и второе уравнения Эренфеста.

**Задача 42(к).** Построить поверхности, соответствующие основным двухпараметрическим уравнениям состояния реального газа.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**Материал для практических занятий по курсу «Термодинамика и статистическая физика».** При решении задачи с индексом (к) необходимо использование компьютера.

# Базовые задачи по разделу

# «Статистическая физика»

## II Задачи по разделу «Статистическая физика»

**Задача 1.** Рассчитать термодинамическую температуру макросистемы, если ее энергетическая температура равна $10^{-20}$ Дж. И произвести обратный расчет для температуры 145 К.

**Задача 2.** Для замкнутой равновесной макросистемы определить статистический вес $\Gamma$ и вероятность произвольного микрососотояния $\omega_k$, если ее термодинамическая энтропия составляет 276 Дж/К.

**Задача 3.** Найти $\langle x \rangle$ и $\langle x^2 \rangle$ и дисперсию для нормированного гауссовского распределения

$$\omega(x) = \sqrt{\frac{a}{n}} \exp(-ax^2), \qquad -\infty < x < \infty.$$

При решении использовать интегралы Пуассона.

**Задача 4.** Доказать формулу Стирлинга в виде

$$\ln n! = n \cdot \ln (n/e).$$

**Задача 5.** Определить функцию распределения вероятностей $\omega(x)$ для точки, совершающей непрерывные гармонические колебания вдоль оси $X$ по закону

$$x(t) = A \cdot \mathrm{Sin}(2\pi t/T).$$

**Задача 6.** Цепочка состоит из $N$ звеньев длины $a$. Каждое звено может свободно поворачиваться, ориентируясь по или против оси $X$. Один конец цепочки закреплен, а к другому подвешен груз весом $f$. Найти зависимость среднего значения длины цепочки от температуры. (Это примитивная модель молекулы каучука, которая улавливает необычную зависимость длины молекулы от температуры.) Для резины

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P < 0.$$

Определить знак производной $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$.

**Задача 7.** Для системы, состоящей из большого числа $N$ одинаковых гармонических осцилляторов, найти статистический вес состояния с энергией $E = L\hbar\omega$ (отсчет энергии от уровня нулевых колебаний). Также определить зависимость теплоемкости системы от температуры.

**Задача 8.** На основе представлений о каноническом распределении найти теплоемкость двухуровневой системы с сильно вырожденным верхним уровнем.

**Задача 9.** Определить теплоемкость газа, если он находится в объеме $V$, в малой части которого $V_1$ имеется потенциальная яма глубины $(-U_0)$.

**Задача 10.** На основе трехмерного распределения Максвелла получить одномерное распределение по модулю скорости молекулы.

**Задача 11**. На основе трехмерного распределения Максвелла получить одномерное распределение по энергии молекулы.

**Задача 12.** Сколько воды испарится при температуре $20\ ^0C$ за $1$ с с площади $1\ см^2$ ее поверхности, обдуваемой сухим воздухом? Давление насыщенных паров при данной температуре равно *18 мм рт. ст.* Какой поток тепла должен был бы подводиться к поверхности, чтобы обеспечить такую скорость испарения?

**Задача 13.** Пусть вероятность столкновения молекул максвелловского газа определяется сечением столкновения, зависящим от их относительной скорости: $\sigma = \sigma_0(1+\boldsymbol{v_0^2}/\boldsymbol{v_{\text{отн}}^2})$. Найти частоту столкновений и среднюю длину свободного пробега молекул.

**Задача 14.** Оценить количество $N$ молекул в аудитории с кинетической энергией не менее $\varepsilon_0$ для $\varepsilon_0 = 1,2,3,4$ *эВ* (согласно распределению Максвелла). Для случая, когда N<<1, оценить время, спустя которое появится хотя бы одна молекула с такой энергией.

**Задача 15.** Используя распределение Максвелла, определить давление газа на стенку сосуда $P$, если концентрация молекул (плотность числа частиц) $n$ и температура $T$ заданы.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**Задача 16.** Найти распределение по углам частиц максвелловского газа, вылетающих в вакуум через небольшое отверстие в бесконечно тонкой стенке сосуда. *S* – площадь отверстия.

**Задача 17.** Найти нормированное распределение по полной энергии *E* системы *N* невзаимодействующих частиц и определить для него $E_{НВ}$, <E> и дисперсию.

**Задача 18.** Какой вклад в статистическую сумму атомарного водорода дают известные уровни энергии атома водорода $(\varepsilon_n = -(1/2n^2)(e^2/a_Б), g_n = n^2)$? Как зависит размер атома водорода от его главного квантового числа?

**Задача 19.** Изобразить схематически «ступеньки» в зависимости *c(T)* для водяного пара, углекислого газа (молекула линейная), этилена ($C_2H_6$ – две пирамиды $CH_3$, соединенные вершинами - атомами углерода; при малых энергиях одно из нормальных колебаний имеет вид крутильных колебаний вокруг оси *C – C*, при повышении энергии крутильные колебания сменяются вращением вокруг той же оси).

**Задача 20.** Найти поправки к теплоемкости двухатомного газа, обусловленные ангармоническими поправками к энергии взаимодействия атомов в молекуле: $\delta U = -\alpha x^2 + \beta x^4$, где $\alpha = -u'''(r_0)/6$, $\beta = u^{IV}(r_0)/24$, $x = r - r_0$.

**Задача 21.** Найти изменение момента инерции молекулы, вызванное ее «тепловым расширением».

**Задача 22(к).** Водород, имевший комнатную температуру, быстро охладили до температуры $T_0 << T_{рот} = \hbar/2I$, так что соотношение чисел молекул орто- и параводорода осталось равно *3:1*. Затем происходит переход к соотношению равновесному при низкой температуре. Какова будет в итоге температура водорода, если принять, что он теплоизолирован и объем его неизменен? (Необходимо использовать численные методы решения)

**Задача 23.** Больцмановский газ заряженных частиц находится в поле $U = 0{,}5m\omega^2r^2$ и постоянном магнитном поле, направленным по оси *z*. Пренебрегая взаимодействием зарядов между собой, найти магнитный момент газа. Выразить магнитную восприимчивость при $T << \hbar\omega$ и $T >> \hbar\omega$.

**Задача 24.** Найти зависимость степени диссоциации двухатомного газа от температуры при заданном объеме.

**Задача 25.** Примесь ядер дейтерия в естественном водороде составляет 0,015%. Найти отношение концентраций молекул *HD* и $D_2$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**Задача 26.** Выразить теплоемкости $c_V$ и $c_P$ частично ионизированной плазмы через ее степень ионизации $\alpha(T)$. Нарисовать графики $c_V(T)$ и $c_P(T)$, считая зависимость $\alpha(T)$ известной.

**Задача 27(к).** Найти распределение по «высоте» шаров на наклонном бильярде, принимая во внимание, что размеры шаров невелики, и что шары в своем движении не достигают верхнего бортика.

**Задача 28(к).** Если поместить пару шаров на равных расстояниях от противоположных стенок и задать им такие начальные скорости, чтобы

$$p_{1x} + p_{2x} = 0, \quad |p_{1y}| \neq |p_{2y}|,$$

то распределение в плоскости $(p_x, p_y)$ оказывается анизотропным. Найти вид этого распределения.

**Задача 29.** Найти большую статистическую сумму $Q$ для идеального бозе-газа.

**Задача 30.** Выразить энтропию идеального бозе-газа через среднее число заполнения, то есть определить вид функции $S = S(\langle N_k \rangle)$.

**Задача 31.** Выразить энтропию идеального ферми-газа через среднее число заполнения, то есть определить вид функции $S = S(\langle N_k \rangle)$.

**Задача 32.** Оценить скорость продольного звука в металле $\left(v_S^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)\right)$, предполагая, что давление определяется электронным газом, а плотность – массами ионов.

**Задача 33.** Найти отношение числа квазичастиц электронного газа при $T << \mu$ к числу частиц.

**Задача 34.** Оценить радиус белого карлика, масса которого $m \approx 10^{30}$ *кг.*

**Задача 35.** Оценить радиус нейтронной звезды, масса которой $m \approx 10^{30}$ *кг.*

**Задача 36.** Произвести вероятностную нормировку двумерного распределения

$$W(x,y) = A \cdot \exp(-x^2/2a^2 - y^2/2b^2)$$

и определить для него $\langle x^2 \rangle$, $\langle y^2 \rangle$ и $\langle xy \rangle$.

**Задача 37.** Найти дисперсию $\langle (\Delta N_k)^2 \rangle$ числа частиц заполнения $k$-го квантового состояния в идеальном бозе-газе.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**Задача 38.** Найти дисперсию $\langle(\Delta N_k)^2\rangle$ числа частиц заполнения $k$-го квантового состояния в идеальном ферми-газе.

**Задача 39.** При каком давлении водород будет иметь плотность $10^7$ *кг/м*$^3$? На сколько изменится это давление, если температура от *300 К* поднимется до *3000 К*.

**Задача 40.** Ферми-газ является слабовырожденным, то есть $(mT)^{3/2}/(2\pi\hbar)^3 >> N/V$. Найти первую квантовую поправку для давления и теплоемкости.

**Задача 41.** Найти теплоемкость электронов и дырок в чистом полупроводнике.

**Задача 42.** Бозе-газ находится в поле $U = m\omega^2r^2/2$. Найти температуру $T_k$ конденсации Бозе-Эйнштейна, теплоемкость при $T<T_k$ и скачок теплоемкости при конденсации. Также определить скачок величины $(\partial c_V/\partial T)_V$ в точке $T=T_k$.

**Задача 43.** Оценить концентрацию фотонов реликтового излучения с температурой *3 К*.

**Задача 44.** Используя модель Дебая, найти средний квадрат отклонения $\langle r^2\rangle$ атома от положения равновесия.

**Задача 45.** Найти вклад давления электронного газа в коэффициент теплового расширения металла.

**Задача 46.** Оценить поправку к энергии, обусловленную корреляцией, вызванной кулоновским взаимодействием, для полностью вырожденной электронной плазмы.

**Задача 47.** Найти ядро интегральной связи ***D*** и ***E*** в плазме.

**Задача 48.** Найти емкость плоского конденсатора, заполненного электролитом в качестве диэлектрика.

**Задача 49.** На сколько сместится тройная точка воды при нормальных условиях из-за наличия в сосуде воздуха под давлением *1 атм.*

**Задача 50.** Найти зависимость температуры плавления льда от давления на лед при условиях, когда давление образующейся при этом воды оказывается равно атмосферному.

**Задача 51.** Имеется насыщенный водяной пар. Его объем адиабатически уменьшают. Станет этот пар перенасыщенным?

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

# МАТЕРИАЛ ДЛЯ УСР

## УЧЕБНАЯ ПРОГРАММА УСР

**1. Тема «Теплоемкость» – 2 часа**

Цели:

1) получить знания о характеристиках теплообмена в макросистемах;
2) изучить определения основных видов теплоемкостей.

Виды заданий УСР с учетом модулей сложности

А) *Задания, формирующие знания по учебному материалу на уровне узнавания:*

1. Составление глоссария основных определений.
2. Подготовка краткого конспекта по теме.
3. Подготовка краткого сообщения по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос, устное сообщение и обсуждение на аудиторном практическом занятии (4 задания).

Б) *Задания, формирующие компетенции на уровне воспроизведения*:

1. Формулировка дифференциальных определений теплоемкостей.
2. Знание связи теплоемкости и энтропии и умение выводить формулу Майера.
3. Подготовка рефератов по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос на аудиторном практическом занятии (1-3 задания), обсуждение рефератов.

В) *Задания, формирующие компетенции на уровне применения полученных знаний:*

1. Домашние практические упражнения.
2. Аудиторные практические упражнения.
3. Подготовка презентации по теме «Аналоги формулы Майера для негазовых систем».

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – отчеты по домашним практическим упражнениям, мультимедийная презентация по теме.

Литература.

1. Румер, Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б.
Румер, М.Ш. Рывкин. – Новосибирск: Изд-во Новосибирского университета, 2016. – 608 с.
2. Kittel, C. Thermal Physics / C. Kittel, H. Kroemer. – San Francisco: W.H.
Freeman and Company, 2013. – 475 p.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**2. Тема «Термодинамика воды и плазмы» – 2 часа**

Цели:

1) получить знания о термодинамических законах для воды и плазмы;
2) уметь решать задачи на основании использования уравнения Гельмгольца.

Виды заданий УСР с учетом модулей сложности

А) *Задания, формирующие знания по учебному материалу на уровне узнавания:*

1. Составление глоссария основных определений.
2. Подготовка краткого конспекта по теме.
3. Подготовка краткого сообщения по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос, устное сообщение и обсуждение на аудиторном практическом занятии (3 задания).

Б) *Задания, формирующие компетенции на уровне воспроизведения*:

1. Формулировка основных понятий и определений.
2. Знание и умение использования магнитострикции и пьезомагнитного эффекта.
3. Подготовка рефератов по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос на аудиторном практическом занятии (1-3 задания), обсуждение рефератов.

В) *Задания, формирующие компетенции на уровне применения полученных знаний:*

1. Домашние практические упражнения.
2. Аудиторные практические упражнения.
3. Подготовка презентации по теме «Плазма – источник энергии XXI века».

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – отчеты по домашним практическим упражнениям, мультимедийная презентация по теме.

Литература.


1. Румер, Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – Новосибирск: Изд-во Новосибирского университета, 2016. – 608 с.
2. Kittel, C. Thermal Physics / C. Kittel, H. Kroemer. – San Francisco: W.H. Freeman and Company, 2013. – 475 p.


РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**3. Тема «Элементы неравновесной термодинамики» – 2 часа**

Цели:

1) Получить знания о типах малых отклонений от равновесия;
2) Уметь пользоваться соотношениями Онзагера при решении задач.

Виды заданий УСР с учетом модулей сложности

А) *Задания, формирующие знания по учебному материалу на уровне узнавания:*

1. Составление глоссария основных определений.
2. Подготовка краткого конспекта по теме.
3. Подготовка краткого сообщения по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос, устное сообщение и обсуждение на аудиторном практическом занятии (3 задания).

Б) *Задания, формирующие компетенции на уровне воспроизведения*:

1. Формулировка основных понятий и определений.
2. Знание неравновесного поведения энтропии и умение использования физических приближений для состояний далеких от равновесного.
3. Подготовка рефератов по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос на аудиторном практическом занятии (1-2 задания), обсуждение рефератов.

В) *Задания, формирующие компетенции на уровне применения полученных знаний:*

1. Домашние практические упражнения.
2. Аудиторные практические упражнения.
3. Подготовка презентации по теме «Неравновесное поведение энтальпии и термодинамического потенциала Гиббса».

Литература.


1. Румер, Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – Новосибирск: Изд-во Новосибирского университета, 2016. – 608 с.
2. Kittel, C. Thermal Physics / C. Kittel, H. Kroemer. – San Francisco: W.H. Freeman and Company, 2013. – 475 p.
3. Мазур, П. Неравновесная термодинамика / П. Мазур, С. Де Гроот. – Москва: Мир, 1999. – 288 с.


РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**4. Тема «Термодинамические функции идеального газа» – 2 часа**

Цели:

1) получить знания об статистических элементах идеального газа;
2) изучить принцип тождественности частиц и определить вид статистической суммы.

Виды заданий УСР с учетом модулей сложности

А) *Задания, формирующие знания по учебному материалу на уровне узнавания:*

1. Составление глоссария основных определений.
2. Подготовка краткого конспекта по теме.
3. Подготовка краткого сообщения по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос, устное сообщение и обсуждение на аудиторном практическом занятии (3 задания).

Б) *Задания, формирующие компетенции на уровне воспроизведения*:

1. Формулировка основных понятий и определений.
2. Знание уравнения состояния и умение его использования при расчете свободной энергии.
3. Подготовка рефератов по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос на аудиторном практическом занятии (1-2 задания), обсуждение рефератов.

В) *Задания, формирующие компетенции на уровне применения полученных знаний:*

1. Домашние практические упражнения.
2..Аудиторные практические упражнения.
3.Подготовка презентации по теме «Статистическая сумма идеального газа».

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – отчеты по домашним практическим упражнениям, мультимедийная презентация по теме.

Литература.

1. Коткин, Г.Л. Лекции по статистической физике / Г.Л. Коткин. – Москва,
Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, 2016. – 190 с.
2. Kittel, C. Thermal Physics / C. Kittel, H. Kroemer. – San Francisco: W.H.
Freeman and Company, 2013. – 475 p.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**5. Тема «Энтропия идеального газа в неравновесном состоянии» – 2 часа**

Цели:

1) получить знания о группах близких состояний и статистическом весе групп;
2) уметь решать задачи о расчете статистического веса и пользоваться числами заполнения.

Виды заданий УСР с учетом модулей сложности

А) *Задания, формирующие знания по учебному материалу на уровне узнавания:*

1. Составление глоссария основных определений.
2. Подготовка краткого конспекта по теме.
3. Подготовка краткого сообщения по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос, устное сообщение и обсуждение на аудиторном практическом занятии (3 задания).

Б) *Задания, формирующие компетенции на уровне воспроизведения*:

1. Формулировка основных понятий и определений.
2. Знание и умение использования энтропии неравновесного состояния.
3. Подготовка рефератов по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос на аудиторном практическом занятии (1-2 задания), обсуждение рефератов.

В) *Задания, формирующие компетенции на уровне применения полученных знаний:*

1. Домашние практические упражнения.
2..Аудиторные практические упражнения.
3.Подготовка презентации по теме «Предельный переход для энтропии неравновесного состояния».

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – отчеты по домашним практическим упражнениям, мультимедийная презентация по теме.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Литература.

1. Коткин, Г.Л. Лекции по статистической физике / Г.Л. Коткин. – Москва,
Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, 2016. – 190 с.
2. Kittel, C. Thermal Physics / C. Kittel, H. Kroemer. – San Francisco: W.H.
Freeman and Company, 2013. – 475 p.
3. Фейнман, Р. Статистическая механика / Р. Фейнман. – Москва: Мир, 2015. – 300 с.

**6. Тема «Элементы физической кинетики» – 2 часа**

Цели:

1) Получить знания об основных принципах физической кинетики;
2) Уметь пользоваться уравнением кинетического баланса, и знать принцип детального равновесия.

Виды заданий УСР с учетом модулей сложности

А) *Задания, формирующие знания по учебному материалу на уровне узнавания:*

1. Составление глоссария основных определений.
2. Подготовка краткого конспекта по теме.
3. Подготовка краткого сообщения по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос, устное сообщение и обсуждение на аудиторном практическом занятии (3 задания).

Б) *Задания, формирующие компетенции на уровне воспроизведения*:

1. Формулировка основных понятий и определений.
2. Знание и умение использования уравнения Смолуховского.
3. Подготовка рефератов по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос на аудиторном практическом занятии (1-2 задания), обсуждение рефератов.

В) *Задания, формирующие компетенции на уровне применения полученных знаний:*

1. Домашние практические упражнения.
2..Аудиторные практические упражнения.
3.Подготовка презентации по теме «Уравнение Фокера-Планка».

Литература.


1. Коткин, Г.Л. Лекции по статистической физике / Г.Л. Коткин. – Москва, Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, 2016. – 190 с.
2. Kittel, C. Thermal Physics / C. Kittel, H. Kroemer. – San Francisco: W.H. Freeman and Company, 2013. – 475 p.
3. Фейнман, Р. Статистическая механика / Р. Фейнман. – Москва: Мир, 2015. – 300 с.


РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**Министерство образования Республики Беларусь**

**Учреждение образования**
**«Гомельский государственный университет**
**имени Франциска Скорины»**

**Г. Ю. ТЮМЕНКОВ**

# ТЕРМОДИНАМИКА И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**Гомель 2017**

**Министерство образования Республики Беларусь**

**Учреждение образования**
**«Гомельский государственный университет**
**имени Франциска Скорины»**

**Г. Ю. ТЮМЕНКОВ**

# ТЕРМОДИНАМИКА И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

**ДЛЯ СТУДЕНТОВ СПЕЦИАЛЬНОСТИ**
**1-31 04 08 «КОМПЬЮТЕРНАЯ ФИЗИКА»**

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**Гомель**
**УО «ГГУ им. Ф. Скорины»**
**2017**

УДК

БКК

Т

Рецензенты:
кафедра теоретической физики учреждения образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»; заведующий кафедрой «Физика»
БелГУТ , кандидат физ.-мат. наук, доцент В.А. Зыкунов.

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
учреждения образования «Гомельский государственный
университет имени Франциска Скорины»

Тюменков, Г.Ю.
Т Термодинамика и статистическая физика: тестовые задания
для студентов специальности
1-31 04 08 «Компьютерная физика» / Г.Ю. Тюменков;
М-во образования РБ, Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины. –
Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2017. – 29 с.

Целью данных тестовых заданий является оказание помощи студентам
в процессе усвоения основ термодинамики и статистической физики,
а также при подготовке к текущему и итоговому контролю знаний.
Тестовые задания адресованы студентам специальности
1-31 04 08 «Компьютерная физика».

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

УДК

БКК

© Г.Ю. Тюменков, 2017
© УО «Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины», 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение …… 4
1. Термодинамика ..……..…….....5
2. Статистическая физика……..……17
Литература ……..……....29

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## Введение

Важным методическим приемом повышения эффективности обучения является текущий контроль знаний. Немаловажное значение при этом имеет самоконтроль, позволяющий учащемуся в течение семестра оценивать уровень своих знаний. Наиболее перспективной формой контроля знаний является тестирование. К его достоинствам, несомненно, относятся универсальность, объективность и прямая ориентированность на использование современных технических средств, в первую очередь, компьютерных. ПК технологии могут быть с успехом использованы на всех стадиях учебного процесса, так как позволяют достаточно рельефно выделить общую структуру и главные положения излагаемого курса, обобщить и систематизировать материал в рамках предлагаемых разделов, либо тем. Понятно, что компьютерное тестирование не позволяет преподавателю анализировать характер мышления обучаемого, его умение давать полный развернутый ответ, выявляемые в процессе индивидуального опроса. Поэтому правильным является использование тестирования как предварительную, либо же дополнительную форму контроля знаний совместно с традиционными формами такими, как коллоквиумы, зачёты и экзамены.

Разработанные тестовые задания предназначены для проведения текущего и итогового контроля знаний студентов по общему курсу «Термодинамика и статистическая физика», методологически разделенному на два взаимодополняющих раздела. Вопросы теста имеют разный уровень сложности, и часто предполагают множественный выбор ответа. Текущий контроль знаний осуществляется по мере прохождения разделов курса, и позволяет студентам объективно оценивать уровень своих знаний. А это в свою очередь корректирует направленность самостоятельной работы в рамках изучаемого курса.

Данные методические материалы предназначены для подготовки студентов к компьютерному тестированию по курсу «Термодинамика и статистическая физика» с целью контроля и коррекции знаний. Тестовые задания адресованы студентам специальности 1-31 04 08 «Компьютерная физика».

В заданиях использованы традиционные термодинамические обозначения, а также общепринятая научная терминология. В каждом пункте возможен более чем один правильный ответ.

Репозиторий ГГУ имени Ф. Скорины

## 1. Термодинамика

1. Первое начало термодинамики для газовой системы с переменным количеством вещества имеет вид:

*а) $dU = - TdS – PdV + \mu dN$;*
*б) $dU = TdS – PdV + \mu dN$;*
*в) $dU = - TdS + PdV + \mu dN$;*
*г) $dU = TdS – PdV - \mu dN$;*
*д) $dU = TdS + PdV - \mu dN$.*

2. Обобщённой силой и обобщённой координатой в теории стержней соответственно являются:

*а) $f$ и $l$;*
*б) $f$ и $(- l)$;*
*в) $(- f)$ и $l$;*
*г) $l$ и $(-f)$;*
*д) $(- f)$ и $(- l)$.*

3. Термодинамический потенциал Гиббса в системе *СИ* имеет размерность:

*а) кг·м$^2$·с;*
*б) кг·м/с$^2$;*
*в) кг·м$^2$/с;*
*г) кг·м/с;*
*д) кг·м$^2$/с$^2$.*

4. Процессы перехода термодинамической системы из неравновесного состояния в равновесное состояние называются:

а) выравниванием;
б) сублимацией;
в) релаксацией;
г) работой;
д) теплопередачей.

5. Критический объем $V_{кр} = 4b$ соответствует:

*а) идеальному газу;* *б) газу Бертло;*
*в) газу Ван-дер-Ваальса;* *г) первому газу Дитеричи;*
*д) второму газу Дитеричи.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

6. Коэффициент полезного действия тепловой машины:

а) прямо пропорционален работе $A$, совершенной за цикл;
б) обратно пропорционален количеству теплоты $Q_1$, полученному от нагревателя;
в) зависит только от работы $A$, совершенной за цикл;
г) обратно пропорционален работе $A$, совершенной за цикл;
д) обратно пропорционален количеству теплоты $Q_2$, отданному холодильнику.

7. Первое уравнение Эренфеста для фазовых переходов второго рода следует из:

*а) неравенства молярных энтропий фаз;*
*б) равенства молярных энтропий фаз;*
*в) неравенства молярных объёмов фаз;*
*г) равенства молярных объёмов фаз;*
*д) равенства химических потенциалов фаз.*

8. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

*а) описывает фазовые переходы первого рода;*
*б) описывает фазовые переходы второго рода;*
*в) следует из равенства химических потенциалов фаз;*
*г) является уравнением состояния;*
*д) связывает теплоемкости изопроцессов.*

9. Если показатель политропы равен *0*, то соответствующий процесс подчиняется закону:

*а) Бойля – Мариотта;*
*б) Шарля;*
*в) Пуассона;*
*г) Майера;*
*д) Гей – Люссака.*

10. Состояние растянутой жидкости отсутствует, если газ подчиняется:

*а) первому уравнению Дитеричи;*
*б) второму уравнению Дитеричи;*
*в) уравнению Ван-дер-Ваальса;*
*г) уравнению Бертло;*
*д) уравнению Менделеева-Клапейрона.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

11. Процесс Джоуля - Томсона является:

*а) изотермическим;*
*б) изоэнтальпическим;*
*в) адиабатическим;*
*г) подсистемно равновесным;*
*д) процессом плавления.*

12. Параметра *b* в уравнении Бертло:

*а) связан с силами межмолекулярного притяжения;*
*б) связан с силами межмолекулярного отталкивания;*
*в) рассчитывается в приближении жестких сфер;*
*г) связан с электрическим дипольным моментом молекул;*
*д) безразмерен.*

13. Свободная энергия *F* определяется выражением:

*а) F = U + TS + PV;*
*б) F = U - TS + PV;*
*в) F = U + PV;*
*г) F = U - TS;*
*д) F = U + TS.*

14. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса в *(PV)* – плоскости при $T < T_{кр}$ имеют:

*а) один экстремум;*
*б) два экстремума;*
*в) одну асимптоту;*
*г) две асимптоты;*
*д) точку перегиба.*

15. Термодинамические системы, имеющие несколько нетепловых степеней свободы, называются:

*а) политропическими;* *б) политехническими;* *в) замкнутыми.*
*г) адиабатическими;* *д) поливариантными;*

16. Количество теплоты в термодинамике:

*а) является функцией процесса;* *б) является скалярной величиной;*
*в) является функцией состояния;* *г) не может быть равным 0;*
*д) не может иметь вид* $Q = T(S_2 - S_1)$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

17. Изменение типа кристаллической решетки углерода приведшее к скачку величины теплоемкости:

*а) является фазовым переходом первого рода;*
*б) является фазовым переходом второго рода;*
*в) не является фазовым переходом;*
*г) сопровождается выделением тепла;*
*д) сопровождается поглощением тепла.*

18. Аналог формулы Майера для стержней имеет вид:

*а)* $c_l - 2c_f = 0$;
*б)* $c_l + c_f = 0$;
*в)* $c_f - c_l = 0$;
*г)* $c_f + 2c_l = 0$;
*д)* $c_f - c_l = R$.

*19.* Если в уравнении состояния идеального газа положить $R = 8{,}31$ *Дж / град·моль,* то шкала температур становится шкалой:

*а) энтропии;*
*б) Цельсия;*
*в) Фаренгейта;*
*г) Планка;*
*д) Кельвина.*

20. Принцип Нернста называют:

*а) первым началом термодинамики;*
*б) вторым началом термодинамики;*
*в) третьим началом термодинамики;*
*г) принципом температуры;*
*д) принципом энтропии.*

21. Второе начало термодинамика запрещает:

*а) превращать в работу всё тепло, полученное от нагревателя;*
*б) превращать в работу всё тепло, отданное холодильнику;*
*в) иметь КПД цикла равный 1;*
*г) возможность построения холодильной машины;*
*д) циклические процессы.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

22. Цикл Карно состоит из:

*а) одной адиабаты и двух изотерм;*
*б) одной изотермы и двух изобар;*
*в) двух изотерм и двух изохор;*
*г) двух адиабат и двух изотерм;*
*д) двух изохор и двух изобар.*

23. Термодинамический коэффициент вида $(\partial T/\partial V)_P$ для идеального газа равен:

*а) R/P;*
*б) P/R;*
*в) V/P;*
*г) R/V;*
*д) T/P.*

24. Таблица термодинамических коэффициентов состоит из:

*а) 6 компонентов;*
*б) 9 компонентов;*
*в) 10 компонентов;*
*г) 12 компонентов;*
*д) 24 компонентов.*

25. Физическое равноправие *(PV)* – и *(TS)* – плоскостей в теории реальных газов достигается условием:

*а)* $\partial(PV)/\partial(TS) = 1$;
*б)* $\partial(PV)/\partial(TS) = 2$;
*в)* $\partial(PV)/\partial(TS) = 0$;
*г)* $\partial(PV)/\partial(TS) = -1$;
*д)* $\partial(PV)/\partial(TS) = -2$.

26. Дифференциалы каких термодинамических параметров являются полными:

*а) внутренней энергии;*
*б) работы;*
*в) количества теплоты;*
*г) энтропии;*
*д) теплоемкости.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

27. Химический потенциал $\mu$ это:

*а) молярная энтропия;*
*б) молярная энтальпия;*
*в) молярный объём;*
*г) молярная внутренняя энергия;*
*д) молярный термодинамический потенциал Гиббса.*

28. Второе уравнение Дитеричи имеет вид:

*а)* $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$; *б)* $P = \frac{RT}{V-b}\exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)$; *в)* $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$;

*г)* $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^{5/3}}$; *д)* $P = \frac{RT}{V}$.

29. Область отрицательного эффекта Джоуля-Томсона для газа Бертло удовлетворяет условиям

*а)* $P > 6\sqrt{2}\,P_{кр}$;
*б)* $P \leq 6\sqrt{2}\,P_{кр}$;
*в)* $\lambda > 6\sqrt{2}\,P_{кр}$;
*г)* $\lambda > 0$;
*д)* $\lambda < 0$.

30. Приведённые термодинамические параметры определяются отношением вида:

*а)* $X / Y_{кр}$,
*б)* $X_{кр} / X$;
*в)* $X_{кр} / Y$;
*г)* $X / X_{кр}$;
*д)* $X_{кр} / Y_{кр}$.

31. Экстенсивными термодинамическими параметрами являются:

*а) температура, химический потенциал и энтальпия;*
*б) давление, свободная энергия и объём;*
*в) химический потенциал, число молей и длина стержня;*
*г) энтропия, объём и внутренняя энергия;*
*д) энтальпия, энтропия и температура.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

32. На изотермах газа Ван-дер-Ваальса нефизической является область, где:

*а)* $(\partial P/\partial V)_T > 0$;
*б)* $(\partial P/\partial V)_T < 0$;
*в)* $(\partial P/\partial V)_T = 0$;
*г)* $(\partial V/\partial P)_T > 0$;
*д)* $(\partial V/\partial P)_T < 0$.

33. Адиабатическая теплоемкость термодинамической системы $c_s$ равна:

*а)* $c_s = \infty$;
*б)* $c_s = 0$;
*в)* $c_s = R$;
*г)* $c_s = c_p$;
*д)* $c_s = c_v$.

33. Метастабильное состояние растянутой жидкости возникает при условии:

*а)* $P < 0, T < 0, V < 0$;
*б)* $P > 0, T < 0, V < 0$;
*в)* $P > 0, T > 0, V < 0$;
*г)* $P < 0, T > 0, V < 0$;
*д)* $P < 0, T > 0, V > 0$.

35. Малым параметром в термодинамике стержней является:

*а) изобарный коэффициент объёмного расширения;*
*б) адиабатический термический коэффициент давления;*
*в) коэффициент линейного температурного расширения;*
*г) изотермическая сжимаемость;*
*д) изохорная теплоемкость.*

36. К окончательному фазовому равновесию приводит выравнивание:

*а) температур;* *б) химических потенциалов;* *в) давлений;*
*г) энтропий;* *д) внутренних энергий.*

37. В теплоизолированных системах энтропия обязательно возрастает в процессах:

*а) выравнивания;* *б) равновесных адиабатических;*
*в) неравновесных изохорных;* *г) равновесных изотермических;*
*д) равновесных изобарных.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

38) Компоненты и фазы характеризуют соответственно:

*а) физическую и химическую неоднородность системы;*
*б) только химическую неоднородность системы;*
*в) только физическую неоднородность системы;*
*г) химическую и физическую неоднородность системы;*
*д) неоднородность системы по концентрации.*

39. О температуре можно сказать, что она:

*а) изотермична;* *б) поливариантна;* *в) бинарна;*
*г) интенсивна;* *д) экстенсивна.*

40. Первое начало термодинамики в теории стержней имеет вид:

*а) $dU = -TdS - fdl$;*
*б) $dU = TdS - fdl$;*
*в) $dU = -TdS + fdl$;*
*г) $dU = TdS + fdl$;*
*д) $dU = TdS - PdV$.*

41. Обобщённой силой и обобщённой координатой в теории реальных газов соответственно являются:

*а) $P$ и $(-V)$;*
*б) $V$ и $P$;*
*в) $P$ и $V$;*
*г) $V$ и $(-P)$;*
*д) $(-P)$ и $V$.*

42. Энтальпия $W$ в системе *СИ* имеет размерность:

*а) $кг \cdot м^2/с^2$;*
*б) $кг \cdot м^2/с$;*
*в) $кг \cdot м/с^2$;*
*г) $кг \cdot с^2/м^2$;*
*д) $кг \cdot м/с$.*

43. Прямой фазовый переход из твёрдой фазы в газообразную называется:

*а) процессом Джоуля-Томсона;* *б) кипением;*
*в) релаксацией;* *г) сублимацией;*
*д) кристаллизацией.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

44. Критический объем $V_{кр} = 3b$ соответствует:

*а) идеальному газу;*
*б) газу Бертло;*
*в) газу Ван-дер-Ваальса;*
*г) первому газу Дитеричи;*
*д) второму газу Дитеричи.*

45. Коэффициент полезного действия цикла Карно зависит:

*а) только от температуры холодильника $T_2$;*
*б) от разности температур нагревателя и холодильника ($T_1 – T_2$);*
*в) только от температуры нагревателя $T_1$;*
*г) от отношения температур холодильника и нагревателя ($T_2/T_1$);*
*д) от суммы температур нагревателя и холодильника ($T_1 + T_2$).*

46. Второе уравнение Эренфеста для фазовых переходов второго рода следует из:

*а) неравенства молярных энтропий фаз;*
*б) равенства молярных энтропий фаз;*
*в) неравенства молярных объёмов фаз;*
*г) равенства молярных объёмов фаз;*
*д) равенства химических потенциалов фаз.*

47. При фазовых переходах первого рода наличие теплообмена с внешними системами обусловлено изменением:

*а) молярного объёма;*
*б) температуры;*
*в) давления;*
*г) молярной энтальпии;*
*д) молярной энтропии.*

48. Если уравнение политропы сводится к закону Бойля – Мариотта, то показатель политропы равен:

*а) 0;*
*б) 2;*
*в) 1;*
*г) γ;*
*д) ∞.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

49. Укажите критерий определения температурной точки Бойля:

*а)* $P = P_{кр}$;
*б)* $P = 0$;
*в)* $P \to \infty$;
*г)* $V = V_{кр}$;
*д)* $V = 0$.

50. По условию процесса Джоуля – Томсона давления начального $P_1$ и конечного $P_2$ состояний связаны соотношением:

*а)* $P_1 < P_2$;
*б)* $P_1 \ll P_2$;
*в)* $P_1 > P_2$;
*г)* $P_1 \equiv P_2$;
*д)* $P_1 = P_2$.

51. Параметра *b* в уравнении Ван-дер-Ваальса:

*а) связан с силами межмолекулярного притяжения;*
*б) связан с силами межмолекулярного отталкивания;*
*в) рассчитывается в приближении парных столкновений;*
*г) связан с электрическим дипольным моментом молекул;*
*д) безразмерен.*

52. Энтальпия *W* определяется выражением:

*а)* $W = U + TS + PV$;
*б)* $W = U - TS + PV$;
*в)* $W = U + PV$;
*г)* $W = U - TS$;
*д)* $W = U + TS$.

53. Семейство изотерм стержня в *(fl)* - плоскости представляет собой:

*а) семейство линейных функций, исходящих из начала координат;*
*б) семейство экспонент, исходящих из начала координат;*
*в) семейство линейных функций, исходящих из точки* $f = -\sigma E$;
*г) семейство экспонент, исходящих из точки* $f = -\sigma E$;
*д) семейство линейных функций, исходящих из точки* $f = \sigma E$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

54. Поливариантная термодинамическая система считается бинарной, если число её нетепловых степеней свободы:

*а) равно 2;*
*б) равно 1;*
*в) стремится к бесконечности;*
*г) равно 0;*
*д) больше 2.*

55. Работа в термодинамике:

*а) является функцией состояния;*
*б) является скалярной величиной;*
*в) является функцией процесса;*
*г) не может иметь вид* $A = P(V_2 - V_1)$*;*
*д) не может быть равной 0.*

56. Изменение типа кристаллической решетки льда приведшее к скачку сжимаемости:

*а) является фазовым переходом второго рода;*
*б) не является фазовым переходом второго рода;*
*в) не является фазовым переходом вообще;*
*г) не сопровождается выделением тепла;*
*д) сопровождается поглощением тепла.*

57. Формула Майера имеет вид:

*а)* $c_v - c_p = R$*;*
*б)* $c_v + c_p = R$*;*
*в)* $c_v - c_p = 2R$*;*
*г)* $c_p + c_v = R$*;*
*д)* $c_p - c_v = R$*.*

58. Уравнение вида $PV = RT$ для идеального газа является:

*а) дифференциальным;*
*б) молярным;*
*в) уравнением состояния;*
*г) уравнением процесса;*
*д) однопараметрическим.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

59. Принцип Нернста говорит о:

*а) поведении энтальпии при Т = 0;*
*б) поведении внутренней энергии при Т = 0;*
*в) поведении энтропии при Т = 0;*
*г) невозможности построения вечного двигателя первого рода;*
*д) недостижимости состояния с Т = 0.*

60. Второе начало термодинамики говорит о невозможности создания:

*а) вечного двигателя первого рода;*
*б) паровой машины;*
*в) велосипеда;*
*г) вечного двигателя второго рода;*
*д) холодильной машины.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**Статистическая физика**

1. При микроканоническом распределении вероятности микросостояний $\omega_k$ связаны со статистическим весом $\Gamma$ соотношением

*а)* $\omega_k = \Gamma$;
*б)* $\omega_k = \Gamma^{-2}$;
*в)* $\omega_k = \Gamma^{2}$;
*г)* $\omega_k = \Gamma^{-1}$;
*д)* $\omega_k = \Gamma^{3/2}$.

2. Правильное выражение для интеграла Пуассона это:

*а)* $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}}$;  *б)* $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}$;

*в)* $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha\pi x^2}\,dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$;  *г)* $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}$;

*д)* $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$.

3. Редукционная формула для Г – функции имеет вид

*а)* $\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) = \left(\frac{2n-1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)$;  *б)* $\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right) = \left(\frac{n+1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$;

*в)* $\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) = \left(\frac{n-1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)$;  *г)* $\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right) = \left(\frac{n+1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{2n+1}{2}\right)$;

*д)* $\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) = \left(\frac{n-2}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)$.

4. Статистическим весом *Г* называется:

*а) количество макросостояний, соответствующих микросостоянию;*
*б) количество микросостояний, соответствующих макросостоянию;*
*в) число частиц макросистемы;*
*г) натуральный логарифм энтропии системы;*
*д) натуральный логарифм статистической суммы системы.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

5. Плотность вероятности распределения Максвелла для модуля скорости молекулы $\vartheta$ имеет вид:

*а)* $\varphi(\vartheta) = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{3m\vartheta^2}{2T}} 4\pi\vartheta^3$; *б)* $\varphi(\vartheta) = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\vartheta^2}{2T}} 4\pi\vartheta^2$;

*в)* $\varphi(\vartheta) = \left(\frac{2m}{\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\vartheta^2}{2T}} 4\pi\vartheta^2$; *г)* $\varphi(\vartheta) = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{5/2} e^{-\frac{m\vartheta^2}{2T}} 4\pi\vartheta^2$;

*д)* $\varphi(\vartheta) = \left(\frac{\pi m}{2T}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\vartheta^2}{2T}} 4\pi T\vartheta^2$.

6. Статистическая сумма *Z* в каноническом распределении определяется, как сумма по всем микросостояниям *k* макросистемы вида:

*а)* $Z = \sum e^{-\frac{E_k}{T_0}}$; *б)* $Z = \sum e^{\frac{E_k}{T_0}}$; *в)* $Z = \sum e^{-\frac{E_k^2}{T_0}}$;

*г)* $Z = \sum e^{\frac{E_k^2}{T_0}}$; *д)* $Z = \sum e^{\frac{3E_k^2}{2T_0}}$.

7. Физическая величина, определяемая как $X = \ln \Gamma$, называется:

*а) внутренняя энергия;*
*б) энтальпия;*
*в) температура;*
*г) энтропия;*
*д) термодинамический потенциал Гиббса.*

8. Каноническое распределение предполагает, что макросистема:

*а) находится в адиабате;*
*б) подчиняется микроканоническому распределению;*
*в) может быть микросистемой;*
*г) находится в термостате;*
*д) находится в милиции.*

9. В квазиклассическом приближении газ называется больцмановским, если число его квантовых состояний $n_{кв}$ связано с числом частиц *N* как:

*а)* $n_{кв} = \frac{VP_{хар}^3}{(2\pi\hbar)^3} = N$; *б)* $n_{кв} = \frac{VP_{хар}^3}{(2\pi\hbar)^3} \gg N$; *в)* $n_{кв} = \frac{VP_{хар}^3}{(2\pi\hbar)^3} \ll N$;

*г)* $n_{кв} = \frac{VP_{хар}^3}{(2\pi\hbar)^3} \approx N$; *д)* $n_{кв} = \frac{VP_{хар}^3}{(2\pi\hbar)^3} < N$;

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

10. Среднеквадратичное отклонение случайной величины $\Delta x$ задается выражением:

*а)* $\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}$ ; *б)* $\Delta x = \sqrt{\langle (x + \langle x \rangle)^2 \rangle}$ ;

*в)* $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle + \langle x \rangle^2}$ ; *г)* $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$ ;

*д)* $\Delta x = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$ .

11. Формулой Стирлинга называется выражение:

*а)* $N! = \Gamma(N + 1)$; *б)* $N! = \Gamma(N - 1)$;

*в)* $N! = (2\pi N)^{1/2} \left(\frac{N}{e}\right)^N$; *г)* $N! = (2N)^{1/2} \left(\frac{N}{e}\right)^N$;

*д)* $N! = Z$.

12. В теории макросистем статистическая физика:

*а) изучает неравновесные состояния и неравновесные процессы;*
*б) изучает равновесные состояния и неравновесные процессы;*
*в) изучает неравновесные состояния и равновесные процессы;*
*г) изучает равновесные состояния и равновесные процессы;*
*д) основывается на модельных представлениях о структуре вещества.*

13. Микроканоническое распределение в терминах плотности вероятности приобретает вид:

*а)* $\omega(E, k) = A \cdot \delta(E - E_k)$; *б)* $\omega(E, k) = A \cdot \Gamma(E - E_k)$;

*в)* $\omega(E, k) = A \cdot N \cdot (E - E_k)$; *г)* $\omega(T, k) = A \cdot N \cdot (T - T_k)$;

*д)* $\omega(N, k) = A \cdot \delta(N - N_k)$.

14. $6N$ – мерное пространство, координатами которого являются $6N$ канонических переменных, называется:

*а) римановым;*
*б) пространством Лобачевского;*
*в) фазовым;*
*г) газовым;*
*д) псевдоевклидовым.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

15. Энергетическая температура $T$ и безразмерная энтропия $S$ связаны с помощью постоянной Больцмана $k$ с термодинамическими температурой $\boldsymbol{T}$ и энтропией $\boldsymbol{S}$ соотношениями:

*а)* $T = k\cdot\boldsymbol{T}$ *и* $S = k\cdot\boldsymbol{S}$;
*б)* $T = k\cdot\boldsymbol{T}$ *и* $S = \boldsymbol{S}/k$;
*в)* $T = \boldsymbol{T}/k$ *и* $S = \boldsymbol{S}/k$;
*г)* $T = \boldsymbol{T}/k$ *и* $S = k\cdot\boldsymbol{S}$;
*д)* $T = k^2\cdot\boldsymbol{T}$ *и* $S = k^2\cdot\boldsymbol{S}$.

16. Следствием формулы Стирлинга является выражение:

*а)* $\frac{d}{dN}(\ln N) = \ln N$;
*б)* $\frac{d}{dN}(\ln N!) = \ln N!$;
*в)* $\frac{d}{dN}(\ln N) = \ln N!$;
*г)* $\frac{d}{dN}(\ln N!!) = \ln N$;
*д)* $\frac{d}{dN}(\ln N!) = \ln N$.

17. Обобщение понятия энтропии $S$ для неизолированных систем через вероятности микросостояний $\omega_k$ имеет вид:

*а)* $S = -\sum_k \omega_k \ln\omega_k$;
*б)* $S = \sum_k \omega_k \ln\omega_k$;
*в)* $S = -\sum_k \omega_k \lg\omega_k$;
*г)* $S = \sum_k \omega_k \lg\omega_k$;
*д)* $S = -\prod_k \omega_k \ln\omega_k$.

18. Газ, в котором потенциальная энергия парного межмолекулярного взаимодействия пренебрежимо мала по сравнению с кинетической энергией отдельной молекулы, называется:

*а) больцмановским;*
*б) ван-дер-ваальсовским;*
*в) идеальным;*
*г) квантовым;*
*д) бозе-газом.*

19. Распределение Максвелла для идеального больцмановского газа является прямым следствием:

*а) микроканонического распределения;*
*б) канонического распределения;*
*в) большого канонического распределения;*
*г) распределения Ферми-Дирака;*
*д) распределения Бозе-Эйнштейна.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

20. Статистическая сумма $Z$ в распределении Максвелла равна:

*а)* $Z = N\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$; *б)* $Z = V\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$;

*в)* $Z = V\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{-3/2}$; *г)* $Z = N\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{1/2}$;

*д)* $Z = V\left(\frac{NT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$.

21. Из распределения Максвелла среднее значение квадрата энергии $\langle\varepsilon^2\rangle$ молекулы и её дисперсия $\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle$ соответственно равны:

*а)* $\langle\varepsilon^2\rangle = \frac{10}{4}T^2$ *и* $\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle = \frac{5}{2}T^2$;

*б)* $\langle\varepsilon^2\rangle = \frac{3}{2}T^2$ *и* $\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle = \frac{15}{4}T^2$;

*в)* $\langle\varepsilon^2\rangle = \frac{15}{4}T^2$ *и* $\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle = \frac{3}{2}T^2$;

*г)* $\langle\varepsilon^2\rangle = \frac{5}{4}T^2$ *и* $\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle = \frac{13}{2}T^2$;

*д)* $\langle\varepsilon^2\rangle = \frac{15}{2}T^2$ *и* $\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle = \frac{3}{4}T^2$.

22. С учетом тождественности частиц статистическая сумма идеального газа $Z$ связана со статистической суммой молекулы $z$ соотношением:

*а)* $Z = \frac{z^N}{N}$; *б)* $Z = \frac{z^N}{N!}$;

*в)* $Z = \frac{z^{-N}}{N}$; *г)* $Z = \frac{z^{-N}}{N!}$;

*д)* $Z = -\frac{z^N}{N!}$;

23. Свободная энергия макросистемы $F$ является функцией температуры $T$ и статистической суммы $Z$ вида:

*а)* $F = -2T\cdot lnZ$; *б)* $F = -T\cdot lnZ$; *в)* $F = T\cdot lnZ$;

*г)* $F = \frac{3}{2}T\cdot lnZ$; *д)* $F = T^{1/2}\cdot lnZ$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

24. Точное выражения для энтропии $S$ идеального больцмановского газ это:

*а)* $S = N\ln\frac{V}{N} + \frac{1}{2}N\ln T + \frac{3}{2}N\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) + \frac{5}{2}N;$

*б)* $S = N\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}N\ln T + \frac{1}{2}N\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) + \frac{5}{2}N;$

*в)* $S = N\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}N\ln T + \frac{3}{2}N\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) + \frac{1}{2}N;$

*г)* $S = N\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}N\ln T + \frac{3}{2}N\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) + \frac{5}{2}N;$

*д)* $S = N\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}N\ln T + \frac{3}{2}N\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) + \frac{3}{2}N.$

25. В статистической физике химический потенциал $\mu$ является термодинамическим потенциалом Гиббса:

*а) всей макросистемы;*
*б) одного моля вещества;*
*в) одной частицы;*
*г) термостата;*
*д) адиабата.*

26. Большое каноническое распределение *(БКР)* это распределение вида:

*а)* $\omega_{N,k} = \frac{1}{Q}e^{(\mu N + E_{N,k})/T};$ *б)* $\omega_{N,k} = \frac{1}{Q}e^{(\mu N - E_{N,k})/T};$

*в)* $\omega_{N,k} = \frac{1}{Q}e^{-(\mu N + E_{N,k})/T};$ *г)* $\omega_{N,k} = \frac{1}{Q}e^{(E_{N,k} - \mu N)/T};$

*д)* $\omega_{N,k} = \frac{1}{Q}e^{\mu N/T}.$

27. $\Omega$ – потенциал определяется выражением:

*а)* $\Omega = E + TS - \mu N;$

*б)* $\Omega = E - TS + \mu N;$

*в)* $\Omega = E + TS + \mu N;$

*г)* $\Omega = E - TS - \mu N;$

*д)* $\Omega = -E - TS - \mu N.$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

28. Большая статистическая сумма $Q$ из *БКР* и энтропия $S$ связаны с $\Omega$ – потенциалом соотношениями:

*а)* $\Omega = -T\cdot\ln Q$ *и* $S = \frac{\partial\Omega}{\partial T}$;

*б)* $\Omega = -T\cdot\ln Q$ *и* $S = -\frac{\partial\Omega}{\partial T}$;

*в)* $\Omega = T\cdot\ln Q$ *и* $S = -\frac{\partial\Omega}{\partial T}$;

*г)* $Q = -T\cdot\ln \Omega$ *и* $S = -\frac{\partial\Omega}{\partial T}$;

*д)* $\Omega = -T\cdot\ln Q$ *и* $\Omega = -\frac{\partial S}{\partial T}$.

29. Если газ является идеальным, но не является больцмановским, то его называют:

*а) невырожденным;*
*б) вырожденным;*
*в) перенасыщенным;*
*г) максвелловским;*
*д) угарным.*

30. Распределение Ферми – Дирака имеет вид:

*а)* $\langle N_k\rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/T}+1}$;

*б)* $\langle N_k\rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k+\mu)/T}+1}$;

*в)* $\langle N_k\rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/T}-1}$;

*г)* $\langle N_k\rangle = \frac{1}{1-e^{(\varepsilon_k-\mu)/T}}$;

*д)* $\langle N_k\rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k+\mu)/T}-1}$.

31. Распределение Ферми – Дирака описывает макросистемы, состоящие из частиц:

*а) с полуцелым спином;*
*б) с целым спином;*
*в) бесспиновых;*
*г) векторных;*
*д) спинорных.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

32. К бозе – газам можно отнести:

*а) электронный газ в металлах;*
*б) фотонный газ;*
*в) фононный газ;*
*г) ионно – электронную плазму;*
*д) идеальный газ.*

33. Распределение Бозе – Эйнштейна имеет вид:

*а)* $\langle N_k \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/T} + 1}$; *б)* $\langle N_k \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k + \mu)/T} + 1}$;

*в)* $\langle N_k \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/T} - 1}$; *г)* $\langle N_k \rangle = \frac{1}{1 - e^{(\varepsilon_k - \mu)/T}}$;

*д)* $\langle N_k \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k + \mu)/T} - 1}$.

34. Большая статистическая сумма Q в распределении Бозе – Эйнштейна равна:

*а)* $Q = \frac{1}{1 - e^{(\varepsilon_k - \mu)/T}}$; *б)* $Q = \frac{\pi}{1 - e^{(\varepsilon_k - \mu)/T}}$;

*в)* $Q = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon_k - \mu)/T}}$; *г)* $Q = \frac{\pi}{1 - e^{(\mu - \varepsilon_k)/T}}$;

*д)* $Q = \frac{\pi}{1 + e^{(\mu - \varepsilon_k)/T}}$.

35. Среднее число заполнения уровня в ферми – газе $\langle N_k \rangle = 1/2$, если:

*а)* $\mu = 2\varepsilon_k$; *б)* $\mu = \varepsilon_k$;

*в)* $\mu = -\varepsilon_k$; *г)* $\mu = \sqrt{\varepsilon_k}$;

*д)* $\mu = (\varepsilon_k)^{3/2}$.

36. Условие нормировки распределений Ферми – Дирака и Бозе – Эйнштейна записывается как:

*а)* $\sum_k \langle N_k \rangle = N$; *б)* $\sum_k \langle N_k \rangle = 1$;

*в)* $\sum_k \langle N_k \rangle = 0$; *г)* $\sum_k \langle N_k \rangle = \infty$;

*д)* $\sum_k \langle N_k \rangle \neq 1$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

37. Вириальное представление уравнения состояния неидеального газа это:

*а)* $P = F\sum_i B_i(T)\left(\frac{N}{V}\right)^i$; *б)* $P = V\sum_i B_i(T)\left(\frac{N}{V}\right)^i$;

*в)* $P = S\sum_i B_i(T)\left(\frac{N}{V}\right)^i$; *г)* $P = T\sum_i B_i(T)\left(\frac{N}{V}\right)^i$;

*д)* $P = k\sum_i B_i(T)\left(\frac{N}{V}\right)^i$.

38. «Статистическое» уравнение Ван – дер – Ваальса имеет вид:

*а)* $\left(P + \frac{aN^3}{V^2}\right)(V - bN) = NT$; *б)* $\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - b) = NT$;

*в)* $\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - bN) = NT$; *г)* $\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - N) = RT$;

*г)* $\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - bN) = RT$.

39. Энергия ванн – дер – ваальсовского газа равна:

*а)* $E = \frac{3}{2}NT - \frac{aN^2}{V}$; *б)* $E = \frac{3}{2}NT - \frac{aN^3}{V}$;

*в)* $E = \frac{5}{2}NT + \frac{aN^2}{V}$; *г)* $E = \frac{1}{2}NT + \frac{aN^2}{V}$;

*д)* $E = \frac{3}{2}RT - \frac{aN^2}{V}$.

40. В теории фазовых переходов второго рода Ландау использует характеристику внутренней симметрии макросистемы $\eta$ называемую:

*а) параметр беспорядка;* *б) параметр симметрии;*
*в) параметр гармонии;* *г) параметр порядка;*
*д) параметр асимметрии.*

41. В разложении термодинамического потенциала Гиббса по параметру порядка $\eta$ наличию внешнего поля отвечает слагаемое *X,* которое:

*а)* $X \sim \sqrt{\eta}$; *б)* $X \sim \eta^2$; *в)* $X \sim \eta$;

*г)* $X \sim \eta^3$; *д) не зависит от* $\eta$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

42. Критические индексы в теории фазовых переходов второго рода Ландау равны:

*а)* $\alpha = \alpha' = 1, \quad \beta = \beta' = 1/2, \quad \gamma = \gamma' = 0;$

*б)* $\alpha = \alpha' = 0, \quad \beta = \beta' = 1/2, \quad \gamma = \gamma' = 1;$

*в)* $\alpha = \alpha' = 1/2, \quad \beta = \beta' = 0, \quad \gamma = \gamma' = 1;$

*г)* $\alpha = 1, \quad \alpha' = 0, \quad \beta = \beta' = 1/2, \quad \gamma = 2, \quad \gamma' = 1;$

*д)* $\alpha = 0, \quad \alpha' = 1, \quad \beta = 0, \quad \beta' = 1/2, \quad \gamma = \gamma' = 0.$

43. $\Omega$ – потенциал идеального ферми-газа представим в виде:

*а)* $\Omega = -T\sum_k \ln(1 - \langle N_k \rangle);$ *б)* $\Omega = T\sum_k \ln(1 + \langle N_k \rangle);$

*в)* $\Omega = T\sum_k \ln(1 - 2\langle N_k \rangle);$ *г)* $\Omega = T\sum_k \ln(1 - \langle N_k \rangle);$

*д)* $\Omega = -T\sum_k \ln(1 + \langle N_k \rangle).$

44. Энтропия $S$ идеального бозе-газа представима в виде:

*а)* $S = \sum_k [(1 - \langle N_k \rangle)\ln(1 + \langle N_k \rangle) - \langle N_k \rangle \ln\langle N_k \rangle];$

*б)* $S = \sum_k [(1 + \langle N_k \rangle)\ln(1 - \langle N_k \rangle) - \langle N_k \rangle \ln\langle N_k \rangle];$

*в)* $S = \sum_k [(1 + \langle N_k \rangle)\ln(1 + \langle N_k \rangle) + \langle N_k \rangle \ln\langle N_k \rangle];$

*г)* $S = -\sum_k [(1 + \langle N_k \rangle)\ln(1 + \langle N_k \rangle) - \langle N_k \rangle \ln\langle N_k \rangle];$

*д)* $S = \sum_k [(1 + \langle N_k \rangle)\ln(1 + \langle N_k \rangle) - \langle N_k \rangle \ln\langle N_k \rangle].$

45. Флуктуация, называемая дисперсией, это:

*а) среднее значение квадрата отклонения случайной величины от своего среднего значения;*
*б) среднее значение квадрата отклонения случайной величины от своего математического ожидания;*
*в) среднее значение квадрата отклонения случайной величины от своего наиболее вероятного значения;*
*г) квадрат относительной флуктуации;*
*д) квадрат среднеквадратичного отклонения.*

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

46. В теории флуктуаций дисперсия температуры и энтропии газов соответственно равны:

*а)* $\langle(\Delta T)^2\rangle = \frac{T^2}{C_P}$ *и* $\langle(\Delta S)^2\rangle = C_P$;

*б)* $\langle(\Delta T)^2\rangle = \frac{T^2}{C_V}$ *и* $\langle(\Delta S)^2\rangle = C_V$;

*в)* $\langle(\Delta T)^2\rangle = \frac{T^2}{C_V}$ *и* $\langle(\Delta S)^2\rangle = C_P$;

*г)* $\langle(\Delta T)^2\rangle = \frac{T^2}{C_S}$ *и* $\langle(\Delta S)^2\rangle = T{\cdot}C_P$;

*д)* $\langle(\Delta T)^2\rangle = \frac{T^2}{C_V}$ *и* $\langle(\Delta S)^2\rangle = 0$.

47. Для относительной флуктуация температуры $\delta T$ в газах справедливо, что:

*а)* $\delta T \sim N$; *б)* $\delta T \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$; *в)* $\delta T \sim \frac{1}{N}$;

*г)* $\delta T = C_V$; *д)* $\delta T = \frac{1}{\sqrt{C_V}}$.

48. Дисперсия числа частиц определяется выражением:

*а)* $\langle(\Delta N)^2\rangle = T\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T}$; *б)* $\langle(\Delta N)^2\rangle = T\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{V,T}$;

*в)* $\langle(\Delta N)^2\rangle = \mu\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T}$; *г)* $\langle(\Delta N)^2\rangle = S\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T}$;

*д)* $\langle(\Delta N)^2\rangle = V\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{P,S}$.

49. Дисперсия числа частиц заполнения *k*-го квантового уровня состояния ферми-газа равна:

*а)* $\langle(\Delta N_k)^2\rangle = \langle N_k\rangle(1 + \langle N_k\rangle)$; *б)* $\langle(\Delta N_k)^2\rangle = \langle N_k\rangle(1 - \langle N_k\rangle)$;

*в)* $\langle(\Delta N_k)^2\rangle = \langle N_k\rangle(2 - \langle N_k\rangle)$; *г)* $\langle(\Delta N_k)^2\rangle = -\langle N_k\rangle(1 - \langle N_k\rangle)$;

*д)* $\langle(\Delta N_k)^2\rangle = \langle N_k\rangle^2$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

50. Относительная флуктуация числа частиц заполнения *k*-го квантового уровня состояния бозе-газа равна:

*а)* $\delta N_k = \sqrt{1 + \frac{1}{\langle N_k \rangle}}$;

*б)* $\delta N_k = \sqrt{1 - \frac{1}{\langle N_k \rangle}}$;

*в)* $\delta N_k = \langle N_k \rangle \sqrt{1 - \frac{1}{\langle N_k \rangle}}$;

*г)* $\delta N_k = \langle N_k \rangle \sqrt{1 + \frac{1}{\langle N_k \rangle}}$;

*д)* $\delta N_k = \sqrt{\langle N_k \rangle}$.

51. При переходе к классическим системам статистическая сумма *Z* заменяется статистическим интегралом $Z_{кл}$, определяемым как:

*а)* $Z_{кл} = \frac{1}{N!} \int e^{\frac{H(p,q)}{T}} d\Gamma$;

*б)* $Z_{кл} = \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{H(p,q)}{T}} d\Gamma$;

*в)* $Z_{кл} = \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{H(p,q)}{T}} dN$;

*г)* $Z_{кл} = \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{H(p,q)}{V}} d\Gamma$;

*д)* $Z_{кл} = \frac{1}{N!} \int e^{\frac{H(p,q)}{T}} dV$.

52. Дифференциал статистического веса $d\Gamma$ для классических систем это:

*а)* $d\Gamma = \frac{\gamma^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} d\vec{P}_1 d\vec{P}_2 \dots d\vec{P}_N d\vec{q}_1 dq_2 \dots d\vec{q}_N$;

*б)* $d\Gamma = \frac{\gamma^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} d\vec{P}_1 d\vec{P}_2 \dots d\vec{P}_N$;

*в)* $d\Gamma = \frac{\gamma^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} d\vec{q}_1 dq_2 \dots d\vec{q}_N$;

*г)* $d\Gamma = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} d\vec{P}_1 d\vec{P}_2 \dots d\vec{P}_N d\vec{q}_1 dq_2 \dots d\vec{q}_N$;

*д)* $d\Gamma = d\vec{P}_1 d\vec{P}_2 \dots d\vec{P}_N d\vec{q}_1 dq_2 \dots d\vec{q}_N$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

# Литература

1. Квасников, И.А. Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем / И.А. Квасников. – М: МГУ, 2019. – 798 с.
2. Румер, Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – М:Наука, 2016. – 608 с.
3. Ландау, Л.Д. Статистическая физика. Часть 1. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. – М: Наука, 1976. - 584 с.
4. Коткин, Г.Л. Лекции по статистической физике / Г.Л. Коткин. – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, 2016. – 190 с.
5. www.wikipedia.org
6. www.eqworld.ipmnet.ru
7. www.uc.jinr.ru/kurs
8. www.bookfi.org
9. www.grc.nasa.gov
10. www.emc.maricopa.edu

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**Производственно-практическое издание**

**ТЮМЕНКОВ** Геннадий Юрьевич

# ТЕРМОДИНАМИКА И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

**ДЛЯ СТУДЕНТОВ СПЕЦИАЛЬНОСТИ**
**1-31 04 08 «КОМПЬЮТЕРНАЯ ФИЗИКА»**

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Подписано в печать Формат 60x84 1/16. Бумага писчая № 1.
Гарнитура «Таймс». Усл.печ.л. . Уч.-изд.л. . Тираж 25 экз.

Отпечатано в учреждении образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»
246019, г. Гомель, ул. Советская, 104

Вопросы для **зачёта** по курсу **«Термодинамика и статистическая физика»**
раздел **«Термодинамика»** для специальности **«Компьютерная физика»**

1. Равновесные и неравновесные состояния и процессы.
2. Принцип температуры.
3. Принцип энтропии.
4. Абсолютная температура и абсолютная энтропия.
5. Зависимость T(P,V) и уравнение состояния идеального газа.
6. Зависимости S(P,V), S(T,V) и S(T,P) для идеального газа.
7. Графики изопроцессов в PV- и TS-плоскостях.
8. Работа в термодинамике.
9. Адиабатический термодинамический потенциал.
10. Изотермический термодинамический потенциал.
11. Первое начало термодинамики.
12. Количество теплоты.
13. Свободная энергия.
14. Определение теплоемкости и теплоемкость идеального газа.
15. Формула Майера для идеального газа.
16. Круговые процессы.
17. Схемы работы тепловой и холодильной машины.
18. Цикл Карно.
19. Теорема о КПД цикла, встроенного в цикл Карно.
20. Второе начало термодинамики.
21. Принцип Нернста.
22. Недостижимость абсолютного нуля температуры.
23. Термодинамические коэффициенты.
24. Связь внутренней энергии и температуры.
25. Уравнение политропы.
26. Изопроцессы, как частные случаи политропического процесса.
27. Модель и уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса.
28. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса.
29. Критические параметры газа Ван-дер-Ваальса.
30. Энтропия и внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.
31. Прочие двухпараметрические уравнения состояния.
32. Процесс Джоуля-Томсона.
33. Уравнение состояния и изотермы стержня.
34. Энтропия и внутренняя энергия стержня.
35. Термодинамические коэффициенты и аналог формулы Майера для стержня.
36. Основы термодинамики магнетиков и диэлектриков.
37. Энтальпия и термодинамический потенциал Гиббса.
38. Алгоритм обобщения основных термодинамических параметров на прочие системы.
39. Поливариантные системы.
40. Системы с переменным количеством вещества.
41. Рост энтропии в процессах выравнивания.
42. Экстенсивные и интенсивные термодинамические параметры.
43. Термодинамические неравенства.
44. Условие равновесия фаз.
45. Фазовые переходы первого рода.
46. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
47. Фазовые переходы второго рода и равновесие трёх фаз.
48. Уравнения Эренфеста.
49. Правило фаз для многокомпонентных систем.
50. Основы компьютерного моделирования в рамках термодинамического метода.

репозиторий ГГУ имени Ф. Скорины

Составитель Г.Ю. Тюменков

Вопросы для **экзамена** по курсу
**«Термодинамика и статистическая физика»**
для специальности **«Компьютерная физика»**

1. Равновесные и неравновесные состояния и процессы.
2. Принцип температуры.
3. Принцип энтропии.
4. Абсолютная температура и абсолютная энтропия.
5. Зависимость T(P,V) и уравнение состояния идеального газа.
6. Зависимости S(P,V), S(T,V) и S(T,P) для идеального газа.
7. Работа в термодинамике.
8. Адиабатический термодинамический потенциал.
9. Изотермический термодинамический потенциал.
10. Первое начало термодинамики.
11. Количество теплоты.
12. Свободная энергия.
13. Определение теплоемкости и теплоемкость идеального газа.
14. Формула Майера для идеального газа.
15. Круговые процессы.
16. Схемы работы тепловой и холодильной машины.
17. КПД тепловой машины.
18. Цикл Карно и свойства КПД этого цикла.
19. Теорема о КПД цикла, встроенного в цикл Карно.
20. Второе начало термодинамики.
21. Принцип Нернста и его следствия.
22. Термодинамические коэффициенты.
23. Связь внутренней энергии и температуры.
24. Уравнение политропы.
25. Изопроцессы, как частные случаи политропического процесса.
26. Модель и уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса.
27. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса.
28. Критические параметры газа Ван-дер-Ваальса.
29. Энтропия и внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.
30. Уравнения Дитеричи, Бертло и Редлиха - Квонга.
31. Энтальпия и термодинамический потенциал Гиббса.
32. Процесс Джоуля-Томсона.
33. Уравнение состояния и изотермы идеального стержня.
34. Энтропия и внутренняя энергия идеального стержня.
35. Термодинамические коэффициенты и аналог формулы Майера для стержня.
36. Основы термодинамики магнетиков и диэлектриков.
37. Алгоритм построения термодинамики произвольной системы.
38. Поливариантные системы.
39. Системы с переменным количеством вещества.
40. Рост энтропии в процессах выравнивания.
41. Экстенсивные и интенсивные термодинамические параметры.
42. Термодинамические неравенства.
43. Условие равновесия фаз и тройная точка.
44. Фазовые переходы первого и уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
45. Фазовые переходы второго рода.
46. Уравнения Эренфеста.
47. Правило фаз для многокомпонентных систем.
48. Основы компьютерного моделирования в рамках термодинамического метода.

Репозиторий ГГУ имени Ф. Скорины

49. Статистический вес и микроканоническое распределение.
50. Безразмерная энтропия и энергетическая температура.
51. Формула Стирлинга.
52. Работа при постоянной энтропии.
53. Обобщение определения энтропии на незамкнутые системы.
54. Каноническое распределение.
55. Связь статистической суммы с термодинамическими функциями макросистемы.
56. Больцмановский идеальный газ.
57. Интегралы Пуассона и Г-функция.
58. Распределение Максвелла.
59. Одномерные модификации распределения Максвелла.
60. Распределение Больцмана.
61. Термодинамические функции идеального газа.
62. Большое каноническое распределение.
63. Ω- потенциал.
64. Энтропия идеального газа в неравновесном состоянии.
65. Идеальный ферми-газ и распределение Ферми–Дирака.
66. Идеальный бозе–газ и распределение Бозе–Эйнштейна.
67. Неидеальный газ.
68. Уравнение Ван–дер–Ваальса в статистической физике.
69. Термодинамические функции газа Ван–дер–Вальса.
70. Статистический вес неидеального газа в различных моделях.
71. Основы теории Ландау для фазовых переходов второго рода.
72. Критические индексы.
73. Основные типы флуктуаций.
74. Квазистационарная дисперсия температуры и объема.
75. Квазистационарная дисперсия энтропии и давления.
76. Флуктуации числа частиц.
77. Флуктуации чисел заполнения в ферми–газе.
78. Флуктуации чисел заполнения в бозе–газе.
79. Переход к классическим системам.
80. Основы компьютерного моделирования в рамках статистического метода.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Составитель: Г.Ю.Тюменков

Учреждение образования
«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

**УТВЕРЖДАЮ**
Проректор по учебной работе
ГГУ имени Ф.Скорины
(подпись) И.В. Семченко

07.06.2017 г.

Регистрационный № УД-33-2017-40/уч.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

# ТЕРМОДИНАМИКА И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Учебная программа учреждения высшего образования по учебной дисциплине для специальности:

**1-31 04 08 Компьютерная физика**

2017 г.

Учебная программа составлена на основе образовательного стандарта ОСВО 1-31 04 08-2013 Компьютерная физика и учебного плана учреждения высшего образования ГГУ имени Ф. Скорины, регистрационный № G 31-01-16, дата утверждения 18.01.2016.

**СОСТАВИТЕЛЬ:**
Г.Ю. Тюменков, доцент кафедры теоретической физики, кандидат физико-математических наук, доцент

**РЕЦЕНЗЕНТЫ:**
А.А. Бабич, заведующий кафедрой высшей математики учреждения образования Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого, кандидат физико-математических наук, доцент
С.В. Шалупаев, доцент кафедры общей физики, кандидат физико-математических наук, доцент

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:**

Кафедрой теоретической физики ГГУ имени Ф. Скорины

(протокол № 10 от 23.05.2017)

Научно-методическим советом ГГУ имени Ф. Скорины

(протокол № 8 от 07.06.2017)

# ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Термодинамика и статистическая физика занимаются изучением равновесных состояний и процессов, происходящих в макроскопических системах, т.е. в телах содержащих огромное число микрочастиц. В зависимости от конкретного вида системы этими микрочастицами могут быть атомы, молекулы, электроны, ионы, фотоны и т.д. Существует два метода изучения состояний и поведения макроскопического количества вещества – термодинамический и статистический. Термодинамический метод не опирается ни на какие модельные представления об атомно-молекулярной структуре вещества и является по своей сути методом феноменологическим, что придает ему весьма большую общность и в тоже время простоту и наглядность в реализации. Статистический метод изучения свойств макроскопических тел с самого начала основан на атомно-молекулярных представлениях и устанавливает законы поведения макросистем на основе знания законов поведения микрочастиц. Данный метод обладает крайне сложным математическим аппаратом и базируется как на классических, так и квантовых представлениях. Изучением неравновесного поведения макросистем в рамках вышеупомянутых методов занимаются неравновесная термодинамика и физическая кинетика. Развитие фундаментальных исследований и создание новейших технологий, требующее подготовки высококвалифицированных специалистов в области народного образования, науки и промышленности приводят к необходимости изучения такой базовой дисциплины как «Термодинамика и статистическая физика».

**Целью преподавания** курса «Термодинамика и статистическая физика» является: формирование у студентов-физиков правильного естественнонаучного представления о строении и равновесном и неравновесном поведении макросистем в рамках как феноменологического, так и модельного статистического подходов к их описанию; воспитание ясного понимания места и роли термодинамики и статистической физики в современном научном знании; формирование правильного отношения к различным аспектам, связанным с использованием полученных знаний в народном хозяйстве; развитие творческого мышления в процессе изучения термодинамики и статистической физики, как важнейших дисциплин курса теоретической физики.

Основными **задачами дисциплины** являются:

- обучение студентов использованию полученных знаний при решении теоретических и экспериментальных задач как собственно термодинамики и статистической физики, так и смежных с ней физических дисциплин, таких как квантовая и теоретическая механика, электродинамика и молекулярная физика;

- ознакомление студентов с новыми методами теоретических и экспериментальных исследований (решение практических задач, методы получения и обработки результатов опытов) на практических занятиях, а также чтении лекционного курса;

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

- формирование знаний в рамках современных представлений о строении различных макросистем (газы, твердые тела, излучение и т. д.), о физических законах, описывающих поведение макротел, о сложном математическом аппарате, используемом во время лекций, а также на практических занятиях;
- выработка навыков самостоятельной постановки и решения задач при выполнении практических работ, а также умения работы со справочной и учебной литературой при изучении целого ряда отдельных вопросов из лекционного курса «Термодинамика и статистическая физика», вынесенных на самостоятельное изучение.

Курс «Термодинамика и статистическая физика» тесным образом связан с дисциплинами учебного плана, такими как курсы "Теоретическая механика", "Квантовая механика", "Молекулярная физика".

В результате изучения дисциплины студент должен **знать:**

- фундаментальные положения курса общей физики: механики, молекулярной физики, электричества и магнетизма, оптики, физики атома и атомных явлений, физики ядра и элементарных частиц;
- основные положения теоретической физики: теоретической механики и механики сплошных сред, электродинамики, квантовой механики, термодинамики и статистической физики;
- основные понятия теории групп.

Студент должен **владеть:**

- идейным фундаментом современной физики, достаточным для самостоятельного синтеза идей, творческого самовыражения;
- знаниями основополагающих явлений и эффектов в области физики, экспериментальными, теоретическими и компьютерными методами исследований;
- современными методами сбора, хранения и обработки информации.

Студент должен **уметь** использовать:

- универсальные физические и математические методы для решения задач;
- свойства фундаментальных явлений и эффектов в области физики и смежных областей науки и техники;
- методы теоретического и экспериментального исследования в физике и экологии;
- методы численной оценки величин, характерных для различных прикладных разделов естествознания;
- научное оборудование и аппаратуру в исследовательской деятельности;
- эффективные формы и методы обучения;
- новые технологии обучения.

В рамках требований к академическим компетенциям студент **должен:**

- АК-1. Уметь применять базовые научно-теоретические знания для решения теоретических и практических задач;
- АК-2. Владеть системным и сравнительным анализом;

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

- АК-7. Иметь навыки, связанные с использованием технических устройств, управлением информацией и работой с компьютером;
- АК-9. Уметь учиться, повышать свою квалификацию в течение всей жизни.

- В рамках требований к социально-личностным компетенциям студент **должен**:
- СЛК-1. Обладать качествами гражданственности;
- СЛК-2. Быть способным к социальному взаимодействию;
- СЛК-3. Обладать способностью к межличностным коммуникациям;
- СЛК-4. Владеть навыками здорового образа жизни;
- СЛК-5. Быть способным к критике и самокритике;
- СЛК-6. Уметь работать в команде.

В рамках требований к профессиональным компетенциям студент **должен**:
- ПК-6. Применять полученные знания фундаментальных положений физики, экспериментальных, теоретических и компьютерных методов исследования, планирования, организации и ведения научно-технической и научно-педагогической работы;
- ПК-8. Пользоваться государственными языками Республики Беларусь и иными иностранными языками как средством делового общения.

Дисциплина «Термодинамика и статистическая физика» изучается студентами специальности 1-31 04 08 Компьютерная физика.

Дисциплина изучается на 4 курсе в 7 и 8 семестрах.

Форма обучения – дневная.

Общее количество часов – 260; аудиторное количество часов – 132.

Распределение аудиторного времени по видам занятий: лекции – 60, УСР – 12, практические занятия – 60.

Форма отчётности – зачет в 7 семестре; экзамен в 8 семестре.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

# СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

## РАЗДЕЛ 1 ТЕРМОДИНАМИКА.

### Тема 1 Принципы температуры и энтропии

Термодинамический метод исследования физических процессов в макроскопических системах. Равновесные состояния и равновесные процессы. Время релаксации. Уравнения состояния. Температура. Принцип температуры. Термически идеальный газ. Энтропия. Принцип Энтропии. Уравнение адиабаты. Калорически идеальный газ.

### Тема 2 Работа в термодинамике

Определение работы и её расчёт для изотермического, изобарического и адиабатического процессов. Функции процесса. Неполные дифференциалы функций процесса. Функции состояния системы. Полные дифференциалы функций состояния. Термодинамические потенциалы: адиабатический и изотермический.

### Тема 3 Принцип энергии

Принцип энергии. Подвод и отвод тепла. Внутренняя энергия системы, как термодинамический потенциал. Свободная и связанная энергии. Количество теплоты. Первое начало термодинамики, как закон сохранения энергии в макроскопической системе. Расчет количества теплоты для изотермического, изобарического и адиабатического процессов.

### Тема 4 Теплоемкость (УСР)

Теплоемкость газа. Теплоемкости изопроцессов. Уравнение Майера. Определение показателя адиабаты через теплоемкости. Связь теплоемкости изохорического процесса с выбором начала шкалы абсолютной температуры. Универсальная газовая постоянная как масштабная характеристика температурной шкалы. Связь молярных теплоемкостей с немолярными.

### Тема 5 Круговые процессы в термодинамических системах

Круговые процессы. Работа системы и потребление тепла в круговом процессе. Схемы работы тепловой машины. Схема работы холодильной машины. Невозможность создания вечного двигателя первого рода. Коэффициент полезного действия тепловой машины. Цикл Карно и его КПД. Теорема о КПД цикла, вписанного в цикл Карно. Второе начало термодинамики и невозможность создания вечного двигателя второго рода.

### Тема 6 Принцип Нернста

Объединение аксиоматики термодинамики. Энтропия произвольной термодинамической системы. Поведение энтропии вблизи нуля температуры. Принцип Нернста и его основные следствия. Третье начало термодинамики. Недостижимость абсолютного нуля температуры.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**Тема 7 Метод термодинамических коэффициентов**

Термодинамические коэффициенты и их внутренние взаимосвязи. Таблица коэффициентов. Свободные коэффициенты. Аналоги термодинамических коэффициентов с термодинамическими потенциалами. Зависимость внутренней энергии от температуры в изохорическом процессе. Политропический процесс как обобщение изопроцессов. Уравнение и показатель политропы. Уравнения Шарля, Бойля-Мариотта, Гей-Люсака и Пуассона как частные случаи уравнения политропы.

**Тема 8 Газ Ван-дер-Ваальса**

Парные межмолекулярное взаимодействие. Приближение парных столкновений и «жестких» сфер. Полуэмпирическое уравнение состояния. Уравнение Клаузиуса. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Изотермы Ван-дер-Ваальса. Перегретая жидкость и переохлажденный пар. Критическое состояние и его физические параметры. Физический смысл критических параметров. Состояние растянутой жидкости. Энтропия и внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса. Уравнение Бертло и другие уравнения состояния, применяемые для описания неидеальных газов. Приведенные параметры и приведенные формы уравнений состояния.

**Тема 9 Процесс Джоуля-Томсона**

Энтальпия и ее полный дифференциал. Термодинамический потенциал Гиббса и его полный дифференциал. Технологическая необходимость охлаждения реальных газов. Процесс Гей–Люссака. Процесс Джоуля–Томсона. Изоэнтальпические процессы. Параметр процесса Джоуля–Томсона. Инверсия поведения температуры. Кривая инверсии в *PT*–плоскости. Дифференциальный эффект Джоуля–Томсона. Интегральный эффект Джоуля–Томсона. Анализ процесса Джоуля–Томсона с помощью приведенных уравнений состояния.

**Тема 10 Термодинамика прочих систем**

Алгоритм обобщения основных термодинамических параметров на прочие термодинамические системы. Нетепловые степени свободы и поливариантные системы. Стержень, как термодинамическая система. Понятие работы для стержня. Внешние силы. Термодинамика стержней. Термодинамики магнетиков. Термодинамики диэлектриков.

**Тема 11 Термодинамика излучения**

Термодинамика теплового излучения. Спектральная плотность энергии. Модель абсолютно черного тела. Излучение абсолютно черного тела. Зависимость спектральной плотности от температуры. Закон Стефана-Больцмана. Закон Рэлея-Джинса. Закон смещения Вина. Кривые Планка.

**Тема 12 Термодинамика воды и плазмы (УСР)**

Термодинамика воды. Тепловая аномалия. Метод термодинамических функций. Преобразования Лежандра. Уравнение Гиббса-Гельмгольца для

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

внутренней энергии. Термодинамика плазмы. Аналог формулы Майера для плазмы. Магнитострикция и пьезомагнитный эффект.

**Тема 13 Системы с переменным количеством вещества**

Первое начало термодинамики для систем с переменным количеством вещества. Химический потенциал и его связь с термодинамическим потенциалом Гиббса. Экстенсивные и интенсивные величины. Рост энтропии в процессах выравнивания температуры и давления. Рост энтропии в процессе Джоуля-Томсона. Парадокс Гиббса. Экстремальные свойства термодинамических функций. Барометрическая формула. Термодинамические неравенства.

**Тема 14 Фазовые переходы**

Условие равновесия фаз. Критерий фазового перехода первого рода. Теплота фазового перехода первого рода. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса. Правило Максвелла. Принцип Ла–Шателье. Тройная точка. Критерий фазового перехода второго рода. Первое и второе уравнения Эренфеста. Термодинамика сверхпроводников. Формула Рутгерса.

**Тема 15 Химическое равновесие в термодинамической системе**

Многокомпонентные системы. Гомогенность и бинарность состояний системы. Правило фаз Гиббса. Химическое равновесие в однородной системе. Закон действующих масс.

**Тема 16 Элементы неравновесной термодинамики (с УСР)**

Уравнения баланса массы, импульса и энергии. Баланс энтропии. Термодинамические силы. Производство энтропии. Малые отклонения от равновесия. Соотношения взаимности Онзагера. Следствия соотношений Онзагера. Состояния, далекие от равновесия. Универсальный критерий эволюции.

**Тема 17 Компьютерное моделирование в термодинамике**

Численный анализ уравнений состояния неидеального газа. Построение поверхностей и графиков кривых изопроцессов и изопараметров. Расчет и построение кривых инверсии знака эффекта Джоуля-Томсона в приведенной и неприведенной формах. Исследование уравнений состояния с температурной параметризацией.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## РАЗДЕЛ 2 СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

### Тема 18 Статистический метод описания макросистем

Макросостояние и микросостояния. Равновесные и неравновесные состояния и процессы. Статистический вес. Микроканоническое распределение. Вероятность микросостояния. Адиабатичность замкнутой системы.

### Тема 19 Энтропия и температура

Статистическая энтропия. Энергетическая температура. Связь статистической энтропии и энергетической температуры с термодинамической энтропией и температурой. Расчет статистического веса для простых систем. Связь макропараметров системы со статистическим весом. Формула Стирлинга.

### Тема 20 Работа при постоянной энтропии.

Макросистема во внешнем поле. Обобщенная термодинамическая сила. Обобщенная термодинамическая координата. Усреднение по энергиям состояний макросистемы. Дифференциал работы. Первое начало термодинамики. Переопределение энтропии для незамкнутых систем.

### Тема 21 Каноническое распределение

Термостат. Энергия термостата и его статистический вес. Изотермичность макросистемы. Вероятность микросостояния системы в контакте с термостатом. Каноническое распределение. Статистическая сумма. Вероятность состояния с определенной энергией.

### Тема 22 Связь статистической суммы с макропараметрами системы

Среднее значение энергии тела в термостате. Дисперсия и относительное отклонение энергии тела в термостате. Энтропия и свободная энергия тела в термостате. Примеры расчета статистической суммы. Статистический оператор.

### Тема 23 Больцмановский идеальный газ

Определение идеальности газа. Определение больцмановскости газа. Квантовые состояния и температура. Квазиклассическое приближение. Волна де Бройля молекулы.

### Тема 24 Распределение Максвелла

Частный случай канонического распределения. Переход от дискретных состояний к непрерывным. Фазовое пространство молекулы. Статистическая сумма молекулы идеального больцмановского газа. Распределение Максвелла по скоростям. Одномерные модификации распределения Максвелла. Распределение Больцмана.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**Тема 25 Термодинамические функции идеального газа (УСР)**

Статистическая сумма идеального газа. Учет тождественности частиц. Свободная энергия идеального газа. Уравнение состояния идеального газа. Точное выражение для энтропии идеального газа. Теплоемкость идеального газа.

**Тема 26 Большое каноническое распределение**

Некоторые условия равновесия. Обмен частицами при контакте тела с термостатом. Вероятность микросостояния с заданным числом частиц и заданной энергией. Химический потенциал в статистической физике. Вывод большого канонического распределения. Большая статистическая сумма.

**Тема 27 Большая статистическая сумма и макропараметры системы**

$\Omega$ - потенциал тела. Среднее число частиц системы. Средняя обобщенная термодинамическая сила. Связь энтропии с $\Omega$ - потенциалом. Поведение $\Omega$ - потенциала вблизи состояния равновесия.

**Тема 28 Энтропия идеального газа в неравновесном состоянии (УСР)**

Группы близких состояний. Статистические веса групп. Числа заполнения. Энтропия неравновесного состояния системы. Достижение максимума энтропии в равновесном состоянии. Метод Лагранжа для нахождения условного экстремума. Условия экстремальности энтропии.

**Тема 29 Квантовые газы**

Идеальный небольцмановский газ. Среднее число заполнения квантового состояния в зависимости от его энергии. Идеальный ферми-газ. Большое каноническое распределение для фермионов. Распределение Ферми-Дирака и его график. Идеальный бозе-газ. Большое каноническое распределение для бозонов. Распределение Бозе-Эйнштейна и его график. Условие нормировки квантовых распределений.

**Тема 30 Неидеальные газы**

Дальнодействующие и короткодействующие силы. Статистическая сумма неидеального газа. Учет парных межмолекулярных взаимодействий. Свободная энергия. Уравнение состояния неидеального газа. Вириальное разложение и вириальные коэффициенты. Газ Ван-дер-Ваальса.

**Тема 31 Теория Ландау фазовых переходов второго рода**

Фазовые переходы второго рода. Разложение термодинамического потенциала Гиббса по параметру порядка макросистемы и учет внешнего поля. Температура Кюри. Дифференциальная характеристика фазы и ее скачкообразное изменение. Критические индексы.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**Тема 32 Теория флуктуаций**

Основные виды флуктуаций в статистической физике. Квазистационарные флуктуации. Связь вероятности состояния системы и флуктуациями. Флуктуации температуры, энтропии, объема и давления. Флуктуации числа частиц. Флуктуации среднего числа заполнения в квантовых распределениях.

**Тема 33 Переход к классическим системам**

Квазиклассический уровень рассмотрения. Фазовое пространство для классической системы. Дифференциал статистического веса. Статистический интеграл, или интеграл состояний. Интеграл состояний для большого канонического распределения.

**Тема 34 Элементы физической кинетики (УСР)**

Вывод уравнение Смолуховского. Обоснование принцип детального равновесия. Вывод уравнения Фоккера-Планка. Уравнение кинетического баланса. Вывод формулы Планка по Эйнштейну. Кинетическое уравнение Больцмана.

**Тема 35 Компьютерное моделирование в статистической физике**

Компьютерный газ биллиардных шаров. Распределение шаров по скоростям. Распределение шаров по координатам. Циклические граничные условия. Статистическое моделирование неидеальных газов. Статистическое моделирование квантовых вырожденных газов.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

# УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

| Номер раздела, темы, занятия | Название раздела, темы, занятия; перечень изучаемых вопросов | Всего часов | Количество аудиторных часов | | | | Материальное обеспечение занятия | Литература | Формы контроля знаний |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | лекции | практические занятия | лабораторные занятия | Количество часов УСР | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1. | **Принципы температуры и энтропии**<br>1. Термодинамический метод исследования физических процессов.<br>2. Равновесные состояния и равновесные процессы.<br>3. Температура. Принцип температуры.<br>4. Энтропия. Принцип Энтропии. | 4 | 2 | 2 | | | | [1,3,7] | Самостоятельные работы |
| 2. | **Работа в термодинамике**<br>1. Определение работы и ее расчет для изопроцессов.<br>2. Функции процесса и функции состояния системы.<br>3. Адиабатический и изотермический термодинамические потенциалы. | 6 | 2 | 4 | | | | [1,3,7] | Самостоятельные работы |
| 3. | **Принцип энергии**<br>1. Принцип энергии и внутренняя энергия системы.<br>2. Свободная и связанная энергии. Количество теплоты.<br>3. Первое начало термодинамики. | 3 | 2 | 1 | | | | [1,3,7] | Самостоятельные работы |

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4. | **Теплоемкость**<br>1. Теплоемкость газа. Теплоемкости изопроцессов. Уравнение Майера.<br>2. Начало шкалы абсолютной температуры. Универсальная газовая постоянная.<br>3. Связь молярных теплоемкостей с показателем адиабаты. | 3 | | 1 | | 2 | | [1,3] | Самостоятельные работы |
| 5. | **Круговые процессы в термодинамических системах**<br>1. Круговые процессы.<br>2. Схемы работы тепловой и холодильной машин.<br>3. Коэффициент полезного действия тепловой машины.<br>4. Цикл Карно и его КПД.<br>5. Теорема о КПД цикла, вписанного в цикл Карно.<br>6. Второе начало термодинамики. | 4 | 2 | 2 | | | | [3,7] | Самостоятельные работы |
| 6. | **Принцип Нернста**<br>1. Объединение аксиоматики термодинамики.<br>2. Поведение энтропии вблизи нуля температуры - принцип Нернста.<br>3. Третье начало термодинамики.<br>4. Недостижимость абсолютного нуля температуры. | 2 | | 2 | | | | [1,7] | Самостоятельные работы |
| 7. | **Метод термодинамических коэффициентов**<br>1. Термодинамические коэффициенты.<br>2. Зависимость внутренней энергии от температуры.<br>3. Политропический процесс и уравнение политропы. | 2 | 2 | | | | | [1,8,15] | Самостоятельные работы |

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8. | **Газ Ван-дер-Ваальса**<br>1. Полуэмпирическое уравнение состояния Ван-дер-Ваальса.<br>2. Изотермы Ван-дер-Ваальса.<br>3. Критическое состояние.<br>4. Энтропия и внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.<br>5. Приведенные формы уравнений состояния. | 6 | 2 | 4 | | | | [1,15] | Самостоятельные работы |
| 9. | **Процесс Джоуля-Томсона**<br>1. Энтальпия и термодинамический потенциал Гиббса.<br>2. Процесс Джоуля–Томсона.<br>3. Эффекты Джоуля–Томсона.<br>4. Анализ процесса Джоуля–Томсона для приведенных уравнений состояния. | 4 | 2 | 2 | | | | [1] | Самостоятельные работы |
| 10. | **Термодинамика прочих систем**<br>1. Алгоритм обобщения основных термодинамических параметров.<br>2. Стержень, как термодинамическая система.<br>3. Термодинамики магнетиков.<br>4. Термодинамики диэлектриков. | 4 | | 4 | | | | [1,7] | Самостоятельные работы |
| 11. | **Термодинамика излучения**<br>1. Тепловое излучение.<br>2. Излучение абсолютно черного тела.<br>3. Закон Стефана-Больцмана.<br>4. Формулы Рэлея-Джинса и Вина.<br>5. Закон смещения Вина. | 2 | 2 | | | | | [1,3,7] | Самостоятельные работы |
| 12 | **Термодинамика воды и плазмы**<br>1. Термодинамика воды.<br>2. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.<br>3. Термодинамика плазмы.<br>4. Магнитострикция и пьезомагнитный эффект. | 2 | | | | 2 | | [3,4,5] | Самостоятельные работы |

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 13. | **Системы с переменным количеством вещества**<br>1. Первое начало термодинамики для систем с переменным количеством вещества.<br>2. Химический потенциал.<br>3. Рост энтропии в процессах выравнивания<br>4. Термодинамические неравенства. | 2 | 2 | | | | | [1,3-5] | Самостоятельные работы |
| 14. | **Фазовые переходы**<br>1. Условие равновесия фаз.<br>2. Фазовые переходы первого и второго рода.<br>3. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса.<br>4. Тройная точка.<br>5. Первое и второе уравнения Эренфеста. | 4 | 2 | 2 | | | | [1,3-5] | Самостоятельные работы |
| 15. | **Химическое равновесие в системе**<br>1. Многокомпонентные системы.<br>2. Правило фаз Гиббса.<br>3. Химическое равновесие в однородной системе.<br>4. Закон действующих масс. | 4 | 2 | 2 | | | | [1,3,7] | Самостоятельные работы |
| 16. | **Элементы неравновесной термодинамики**<br>1. Уравнения баланса массы, импульса и энергии.<br>2. Баланс энтропии.<br>3. Малые отклонения от равновесия.<br>4. Соотношения взаимности Онзагера.<br>5. Состояния, далекие от равновесия. | 8 | 2 | 4 | | 2 | | [1,4,14] | Контрольная работа |
| 17. | **Компьютерное моделирование в термодинамике**<br>1. Численный анализ уравнений состояния.<br>2. Построение графиков изотерм и адиабат.<br>3. Расчет и построение кривых инверсии.<br>4. Исследование уравнений с температурной параметризацией. | 6 | 6 | | | | | | Самостоятельные работы |
| | **Всего часов:** | 66 | 30 | 30 | | 6 | | | Зачет в 6 семестре |

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 18. | **Статистический метод описания макросистем**<br>1. Макросостояние и микросостояния.<br>2. Равновесные и неравновесные состояния и процессы.<br>3. Статистический вес.<br>4. Микроканоническое распределение. | 4 | 2 | 2 | | | | [2,3,7,9] | Самостоятельные работы |
| 19. | **Энтропия и температура**<br>1. Статистическая энтропия и энергетическая температура.<br>2. Расчет статистического веса для простых систем.<br>3. Связь макропараметров системы со статистическим весом.<br>4. Формула Стирлинга. | 4 | 2 | 2 | | | | [2,4,7,9] | Самостоятельные работы |
| 20. | **Работа при постоянной энтропии.**<br>1. Макросистема во внешнем поле.<br>2. Обобщенная термодинамическая сила.<br>3. Обобщенная термодинамическая координата.<br>4. Первое начало термодинамики.<br>5. Переопределение энтропии для незамкнутых систем. | 2 | | 2 | | | | [2,7] | Самостоятельные работы |
| 21. | **Каноническое распределение**<br>1. Понятие термостата.<br>2. Энергия термостата и его статистический вес.<br>3. Вероятность микросостояния системы в контакте с термостатом.<br>4. Каноническое распределение.<br>5. Статистическая сумма. | 4 | 2 | 2 | | | | [1,2,7,9] | Самостоятельные работы |

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 22. | **Связь статистической суммы с макропараметрами системы**<br>1. Среднее значение энергии тела в термостате.<br>2. Дисперсия и относительное отклонение энергии тела в термостате.<br>3. Энтропия и свободная энергия тела в термостате.<br>4. Статистический оператор. | 2 | 2 | | | | | [2,7,9] | Самостоятельные работы |
| 23. | **Больцмановский идеальный газ.**<br>1. Определение идеальности газа.<br>2. Определение больцмановскости газа.<br>3. Квантовые состояния и температура.<br>4. Квазиклассическое приближение.<br>5. Волна де Бройля молекулы. | 2 | 2 | | | | | [2,7,9] | Самостоятельные работы |
| 24. | **Распределение Максвелла**<br>1. Частный случай канонического распределения.<br>2. Статистическая сумма молекулы идеального больцмановского газа.<br>3. Распределение Максвелла по скоростям.<br>4. Одномерные модификации распределения Максвелла.<br>5. Распределение Больцмана. | 6 | 2 | 4 | | | | [2,4] | Самостоятельные работы |
| 25. | **Термодинамические функции идеального газа**<br>1. Статистическая сумма идеального газа.<br>2. Учет тождественности частиц.<br>3. Свободная энергия идеального газа.<br>4. Уравнение состояния идеального газа.<br>5. Точное выражение для энтропии идеального газа. | 6 | | 4 | | 2 | | [2,3,4] | Самостоятельные работы |

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 26. | **Большое каноническое распределение**<br>1. Некоторые условия равновесия.<br>2. Обмен частицами при контакте тела с термостатом.<br>3. Вероятность микросостояния с заданным числом частиц и заданной энергией.<br>4. Химический потенциал в статистической физике.<br>5. Вывод большого канонического распределения. | 2 | 2 | | | | | [2,4] | Самостоятельные работы |
| 27. | **Большая статистическая сумма и макропараметры системы**<br>1. Ω - потенциал тела.<br>2. Среднее число частиц системы.<br>3. Средняя обобщенная термодинамическая сила.<br>4. Связь энтропии с Ω - потенциалом.<br>5. Поведение Ω - потенциала вблизи состояния равновесия. | 2 | 2 | | | | | [1,4] | Самостоятельные работы |
| 28. | **Энтропия идеального газа в неравновесном состоянии**<br>1. Группы близких состояний.<br>2. Статистические веса групп.<br>3. Числа заполнения.<br>4. Энтропия неравновесного состояния системы. | 2 | | | | 2 | | [2,4] | Самостоятельные работы |
| 29. | **Квантовые газы**<br>**1.** Идеальный небольцмановский газ.<br>**2.** Идеальный ферми-газ и распределение Ферми-Дирака.<br>**3.** Идеальный бозе-газ и распределение Бозе-Эйнштейна.<br>**4.** Нормировка квантовых распределений. | 6 | 2 | 4 | | | | [1,2,4] | Самостоятельные работы |

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 30. | **Неидеальные газы**<br>1. Дальнодействующие и короткодействующие силы.<br>2. Статистическая сумма неидеального газа.<br>3. Учет парных межмолекулярных взаимодействий.<br>4. Уравнение состояния неидеального газа.<br>5. Вириальное разложение и вириальные коэффициенты.<br>6. Газ Ван-дер-Ваальса. | 4 | 2 | 2 | | | | [2,4] | Самостоятельные работы |
| 31. | **Теория фазовых переходов второго рода**<br>1. Фазовые переходы второго рода.<br>2. Разложение термодинамического потенциала Гиббса по параметру порядка макросистемы и учет внешнего поля.<br>3. Дифференциальная характеристика фазы и ее скачкообразное изменение.<br>4. Критические индексы. | 2 | | 2 | | | | [1,2,4] | Самостоятельные работы |
| 32. | **Теория флуктуаций**<br>1. Основные виды флуктуаций в статистической физике.<br>2. Квазистационарные флуктуации.<br>3. Флуктуации температуры, энтропии, объема и давления.<br>4. Флуктуации числа частиц.<br>5. Флуктуации среднего числа заполнения. | 6 | 2 | 4 | | | | [1,2,4] | Самостоятельные работы |
| 33. | **Переход к классическим системам**<br>1. Квазиклассический уровень рассмотрения.<br>2. Фазовое пространство классической системы.<br>3. Дифференциал статистического веса.<br>4. Статистический интеграл. | 2 | 2 | | | | | [1,2,4] | Самостоятельные работы |

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 34. | **Элементы физической кинетики**<br>1. Вывод уравнение Смолуховского.<br>2. Обоснование принцип детального равновесия.<br>3. Вывод уравнения Фоккера-Планка.<br>4. Уравнение кинетического баланса.<br>5. Кинетическое уравнение Больцмана. | 4 | | 2 | | 2 | | | Контрольная работа |
| 35. | **Компьютерное моделирование в статистической физике**<br>1. Компьютерный газ биллиардных шаров.<br>2. Распределение шаров по скоростям.<br>3. Распределение шаров по координатам.<br>4. Циклические граничные условия.<br>5. Статистическое моделирование. | 6 | 6 | | | | | | Самостоятельные работы |
| | **Всего часов:** | 66 | 30 | 30 | | 6 | | | Экзамен в 7 семестре |
| | **Всего часов за год:** | **132** | **60** | **60** | | **12** | | | |

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### ОСНОВНАЯ:


1. Румер, Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – Новосибирск: Изд-во Новосибирского университета, 2016. – 608 с.
2. Коткин, Г.Л. Лекции по статистической физике / Г.Л. Коткин. – Москва, Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, 2016. – 190 с.
3. Kittel, C. Thermal Physics / C. Kittel, H. Kroemer. – San Francisco: W.H. Freeman and Company, 2013. – 475 p.
4. Ландау, Л.Д. Статистическая физика. Часть 1 / Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. – Москва: Наука, 1976. – 584 с.
5. Лившиц, Е.М. Статистическая физика. Часть 2 / Е.М. Лившиц, Л.П. Питаевский. – Москва: Наука, 1978. – 448 с.
6. Лившиц, Е.М. Физическая кинетика / Е.М. Лившиц, Л.П. Питаевский. – Москва: Наука, 1979. – 528 с.
7. Квасников, И. А. Термодинамика и статистическая физика / И. А. Квасников. – Москва: УРСС. – 2002. – 667 с.
8. Кубо, Р. Термодинамика / Р. Кубо. – Москва: Мир, 1970. – 270 с.
9. Исихара, А Статистическая физика / А. Исихара. – Москва: Мир, 1982. – 343 с.


### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ:


10. Задачи по термодинамике и статистической физике / Под редакцией П. Ландсберга. – Москва: Мир, 1974. – 578 с.
11. Серова, Ф.Г. Сборник задач по термодинамике / Ф.Г. Серова, А.А. Янкина. – Москва: Просвещение, 1977. – 251 с.
12. Вакулович, М.П. Термодинамика / М.П. Вакулович, И.И. Новиков. – Москва: Высшая школа, 1972. – 361 с.
13. Фейнман, Р. Статистическая механика / Р. Фейнман. – Москва: Мир, 2015. – 300 с.
14. Мазур, П. Неравновесная термодинамика / П. Мазур, С. Де Гроот. – Москва: Мир, 1999. – 288 с.
15. Сивухин, Д.В. Термодинамика и молекулярная физика / Д.В. Сивухин. – Москва: Наука, 1979. – 551 с.


РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## Перечень практических занятий

### Термодинамика

1. Отображение процессов из *PV*- в *TS*-плоскость и наоборот.
2. Расчет работы идеального газа в различных процессах.
3. Адиабатический и изотермический термодинамические потенциалы.
4. Расчет количества теплоты и теплоемкостей идеального газа.
5. Равновесные циклы и их КПД. Цикл Карно.
6. Термодинамические коэффициенты и уравнение политропы.
7. Параметры критического состояния неидеального газа.
8. Приведенные формы полуэмпирических уравнений состояния.
9. Расчет кривых инверсии знака эффекта Джоуля-Томсона.
10. Термодинамика идеального стержня.
11. Алгоритм построения термодинамики прочих (негазовых) систем.
12. Равновесие фаз и фазовые переходы.
13. Правило фаз Гиббса для многокомпонентных систем.
14. Компьютерное моделирование термодинамических процессов.
15. Контрольная работа по разделу «Термодинамика».

### Статистическая физика

16. Элементы теории вероятностей и математической статистики.
17. Статистический вес, безразмерная энтропия и энергетическая температура.
18. Интегралы Пуассона и *Г*-функция.
19. Вывод формулы Стирлинга.
20. Одномерные распределения Максвелла.
21. Приложения распределений Максвелла.
22. Распределение Больцмана.
23. Идеальный бозе-газ.
24. Идеальный ферми-газ.
25. Неидеальные газы.
26. Фазовые переходы.
27. Флуктуации термодинамических макропараметров.
28. Флуктуации числа частиц и средних чисел заполнения.
29. Компьютерное моделирование в рамках статистического метода.
30. Контрольная работа по разделу «Статистическая физика».

## Формы контроля знаний

1. Текущее тестирование.
2. Самостоятельные работы.
3. Контрольные работы.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

## УЧЕБНАЯ ПРОГРАММА УСР

**1. Тема «Теплоемкость» – 2 часа**

Цели:

1) получить знания о характеристиках теплообмена в макросистемах;
2) изучить определения основных видов теплоемкостей.

Виды заданий УСР с учетом модулей сложности

А) *Задания, формирующие знания по учебному материалу на уровне узнавания:*

1. Составление глоссария основных определений.
2. Подготовка краткого конспекта по теме.
3. Подготовка краткого сообщения по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос, устное сообщение и обсуждение на аудиторном практическом занятии (4 задания).

Б) *Задания, формирующие компетенции на уровне воспроизведения*:

1. Формулировка дифференциальных определений теплоемкостей.
2. Знание связи теплоемкости и энтропии и умение выводить формулу Майера.
3. Подготовка рефератов по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос на аудиторном практическом занятии (1-3 задания), обсуждение рефератов.

В) *Задания, формирующие компетенции на уровне применения полученных знаний:*

1. Домашние практические упражнения.
2. Аудиторные практические упражнения.
3. Подготовка презентации по теме «Аналоги формулы Майера для негазовых систем».

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – отчеты по домашним практическим упражнениям, мультимедийная презентация по теме.

Литература.

1. Румер, Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – Новосибирск: Изд-во Новосибирского университета, 2016. – 608 с.

2. Kittel, C. Thermal Physics / C. Kittel, H. Kroemer. – San Francisco: W.H. Freeman and Company, 2013. – 475 p.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**2. Тема «Термодинамика воды и плазмы» – 2 часа**

Цели:

1) получить знания о термодинамических законах для воды и плазмы;
2) уметь решать задачи на основании использования уравнения Гельмгольца.

Виды заданий УСР с учетом модулей сложности

А) *Задания, формирующие знания по учебному материалу на уровне узнавания:*

1. Составление глоссария основных определений.
2. Подготовка краткого конспекта по теме.
3. Подготовка краткого сообщения по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос, устное сообщение и обсуждение на аудиторном практическом занятии (3 задания).

Б) *Задания, формирующие компетенции на уровне воспроизведения*:

1. Формулировка основных понятий и определений.
2. Знание и умение использования магнитострикции и пьезомагнитного эффекта.
3. Подготовка рефератов по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос на аудиторном практическом занятии (1-3 задания), обсуждение рефератов.

В) *Задания, формирующие компетенции на уровне применения полученных знаний:*

1. Домашние практические упражнения.
2.Аудиторные практические упражнения.
3.Подготовка презентации по теме «Плазма – источник энергии XXI века».

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – отчеты по домашним практическим упражнениям, мультимедийная презентация по теме.

Литература.

1. Румер, Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – Новосибирск: Изд-во Новосибирского университета, 2016. – 608 с.
2. Kittel, C. Thermal Physics / C. Kittel, H. Kroemer. – San Francisco: W.H. Freeman and Company, 2013. – 475 p.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**3. Тема «Элементы неравновесной термодинамики» – 2 часа**

Цели:

1) Получить знания о типах малых отклонений от равновесия;
2) Уметь пользоваться соотношениями Онзагера при решении задач.

Виды заданий УСР с учетом модулей сложности

А) *Задания, формирующие знания по учебному материалу на уровне узнавания:*

1. Составление глоссария основных определений.
2. Подготовка краткого конспекта по теме.
3. Подготовка краткого сообщения по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос, устное сообщение и обсуждение на аудиторном практическом занятии (3 задания).

Б) *Задания, формирующие компетенции на уровне воспроизведения*:

1. Формулировка основных понятий и определений.
2. Знание неравновесного поведения энтропии и умение использования физических приближений для состояний далеких от равновесного.
3. Подготовка рефератов по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос на аудиторном практическом занятии (1-2 задания), обсуждение рефератов.

В) *Задания, формирующие компетенции на уровне применения полученных знаний:*

1. Домашние практические упражнения.
2.Аудиторные практические упражнения.
3.Подготовка презентации по теме «Неравновесное поведение энтальпии и термодинамического потенциала Гиббса».

Литература.

1. Румер, Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – Новосибирск: Изд-во Новосибирского университета, 2016. – 608 с.
2. Kittel, C. Thermal Physics / C. Kittel, H. Kroemer. – San Francisco: W.H. Freeman and Company, 2013. – 475 p.
3. Мазур, П. Неравновесная термодинамика / П. Мазур, С. Де Гроот. – Москва: Мир, 1999. – 288 с.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**4. Тема «Термодинамические функции идеального газа» – 2 часа**

Цели:

1) получить знания об статистических элементах идеального газа;
2) изучить принцип тождественности частиц и определить вид статистической суммы.

Виды заданий УСР с учетом модулей сложности

А) *Задания, формирующие знания по учебному материалу на уровне узнавания:*

1. Составление глоссария основных определений.
2. Подготовка краткого конспекта по теме.
3. Подготовка краткого сообщения по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос, устное сообщение и обсуждение на аудиторном практическом занятии (3 задания).

Б) *Задания, формирующие компетенции на уровне воспроизведения*:

1. Формулировка основных понятий и определений.
2. Знание уравнения состояния и умение его использования при расчете свободной энергии.
3. Подготовка рефератов по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос на аудиторном практическом занятии (1-2 задания), обсуждение рефератов.

В) *Задания, формирующие компетенции на уровне применения полученных знаний:*

1. Домашние практические упражнения.
2..Аудиторные практические упражнения.
3.Подготовка презентации по теме «Статистическая сумма идеального газа».

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – отчеты по домашним практическим упражнениям, мультимедийная презентация по теме.

Литература.

1. Коткин, Г.Л. Лекции по статистической физике / Г.Л. Коткин. – Москва, Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, 2016. – 190 с.
2. Kittel, C. Thermal Physics / C. Kittel, H. Kroemer. – San Francisco: W.H. Freeman and Company, 2013. – 475 p.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

**5. Тема «Энтропия идеального газа в неравновесном состоянии» – 2 часа**

Цели:

1) получить знания о группах близких состояний и статистическом весе групп;
2) уметь решать задачи о расчете статистического веса и пользоваться числами заполнения.

Виды заданий УСР с учетом модулей сложности

А) *Задания, формирующие знания по учебному материалу на уровне узнавания:*

1. Составление глоссария основных определений.
2. Подготовка краткого конспекта по теме.
3. Подготовка краткого сообщения по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос, устное сообщение и обсуждение на аудиторном практическом занятии (3 задания).

Б) *Задания, формирующие компетенции на уровне воспроизведения*:

1. Формулировка основных понятий и определений.
2. Знание и умение использования энтропии неравновесного состояния.
3. Подготовка рефератов по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос на аудиторном практическом занятии (1-2 задания), обсуждение рефератов.

В) *Задания, формирующие компетенции на уровне применения полученных знаний:*

1. Домашние практические упражнения.
2..Аудиторные практические упражнения.
3.Подготовка презентации по теме «Предельный переход для энтропии неравновесного состояния».

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – отчеты по домашним практическим упражнениям, мультимедийная презентация по теме.

Литература.

1. Коткин, Г.Л. Лекции по статистической физике / Г.Л. Коткин. – Москва, Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, 2016. – 190 с.

2. Kittel, C. Thermal Physics / C. Kittel, H. Kroemer. – San Francisco: W.H. Freeman and Company, 2013. – 475 p.

3. Фейнман, Р. Статистическая механика / Р. Фейнман. – Москва: Мир, 2015. – 300 с.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф.Скорины

**6. Тема «Элементы физической кинетики» – 2 часа**

Цели:

1) Получить знания об основных принципах физической кинетики;
2) Уметь пользоваться уравнением кинетического баланса, и знать принцип детального равновесия.

Виды заданий УСР с учетом модулей сложности

А) *Задания, формирующие знания по учебному материалу на уровне узнавания:*

1. Составление глоссария основных определений.
2. Подготовка краткого конспекта по теме.
3. Подготовка краткого сообщения по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос, устное сообщение и обсуждение на аудиторном практическом занятии (3 задания).

Б) *Задания, формирующие компетенции на уровне воспроизведения*:

1. Формулировка основных понятий и определений.
2. Знание и умение использования уравнения Смолуховского.
3. Подготовка рефератов по теме.

*Форма выполнения заданий* – индивидуальная и групповая.

*Форма контроля выполнения заданий* – экспресс-опрос на аудиторном практическом занятии (1-2 задания), обсуждение рефератов.

В) *Задания, формирующие компетенции на уровне применения полученных знаний:*

1. Домашние практические упражнения.
2..Аудиторные практические упражнения.
3.Подготовка презентации по теме «Уравнение Фокера-Планка».

Литература.

1. Коткин, Г.Л. Лекции по статистической физике / Г.Л. Коткин. – Москва, Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, 2016. – 190 с.
2. Kittel, C. Thermal Physics / C. Kittel, H. Kroemer. – San Francisco: W.H. Freeman and Company, 2013. – 475 p.
3. Фейнман, Р. Статистическая механика / Р. Фейнман. – Москва: Мир, 2015. – 300 с.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

ПРОТОКОЛ СОГЛАСОВАНИЯ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ
ПО ИЗУЧАЕМОЙ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ
С ДРУГИМИ ДИСЦИПЛИНАМИ СПЕЦИАЛЬНОСТИ

| Название дисциплины, с которой требуется согласование | Название кафедры | Предложения об изменениях в содержании учебной программы по изучаемой учебной дисциплине | Решение, принятое кафедрой, разработавшей учебную программу (с указанием даты и номера протокола) |
|---|---|---|---|
| Молекулярная физика | Кафедра общей физики | Без изменений | Рекомендовать к утверждению учебную программу в представленном варианте протокол № 10 от 23.05.2017 |
| Квантовая механика | Кафедра теоретической физики | Без изменений | Рекомендовать к утверждению учебную программу в представленном варианте протокол № 10 от 23.05.2017 |

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

ДОПОЛНЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ К УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЕ
ПО ИЗУЧАЕМОЙ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ
на 2019/2020 учебный год

| №№ пп | Дополнения и изменения | Основание |
|---|---|---|
| 1. | Рекомендуемая литература основная:<br>1. Rau, J. Statistical Physics and Thermodynamics / J. Rau. – Oxford: Oxford University Press, 2017. – 376 с.<br>2. Агеев, Е.П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах / Е.П. Агеев. - Москва: Едиториал УРСС, 2019. – 136 р.<br><br>Рекомендуемая литература дополнительная:<br>3. Байков, В.И. Теплофизика. Термодинамика и статистическая физика / В.И. Байков, Н.В. Павлюкевич. – Минск: Вышэйшая школа, 2018. – 447 с. | Необходимость использования новых методик изложения теории макросистем. |

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Учебная программа пересмотрена и одобрена на заседании
кафедры теоретической физики
(протокол № 10 от 13 мая 2019 г.)

Заведующий кафедрой теоретической физики

д.ф.-м.н., доцент _____(подпись)____Г.Ю. Тюменков

УТВЕРЖДАЮ
Декан факультета физики и информационных технологий
УО «ГГУ им. Ф. Скорины»
к.ф.-м.н., доцент_____(подпись)____Д.Л. Коваленко

## ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ (КФ)

### ОСНОВНАЯ:


1. Румер, Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – Новосибирск: Изд-во Новосибирского университета, 2016. – 608 с.
2. Коткин, Г.Л. Лекции по статистической физике / Г.Л. Коткин. – Москва, Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, 2016. – 190 с.
3. Rau, J. Statistical Physics and Thermodynamics / J. Rau. – Oxford: Oxford University Press, 2017. – 376 с.
4. Kittel, C. Thermal Physics / C. Kittel, H. Kroemer. – San Francisco: W.H. Freeman and Company, 2013. – 475 p.
5. Агеев, Е.П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах / Е.П. Агеев. - Москва: Едиториал УРСС, 2019. – 136 р.
6. Ландау, Л.Д. Статистическая физика. Часть 1 / Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. – Москва: Наука, 1976. – 584 с.
7. Лившиц, Е.М. Статистическая физика. Часть 2 / Е.М. Лившиц, Л.П. Питаевский. – Москва: Наука, 1978. – 448 с.
8. Лившиц, Е.М. Физическая кинетика / Е.М. Лившиц, Л.П. Питаевский. – Москва: Наука, 1979. – 528 с.
9. Квасников, И. А. Термодинамика и статистическая физика / И. А. Квасников. – Москва: УРСС. – 2002. – 667 с.
10. Кубо, Р. Термодинамика / Р. Кубо. – Москва: Мир, 1970. – 270 с.
11. Исихара, А Статистическая физика / А. Исихара. – Москва: Мир, 1982. – 343 с.


### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ:


12. Байков, В.И. Теплофизика. Термодинамика и статистическая физика / В.И. Байков, Н.В. Павлюкевич. – Минск: Вышэйшая школа, 2018. – 447 с.
13. Задачи по термодинамике и статистической физике / Под редакцией П. Ландсберга. – Москва: Мир, 2004. – 578 с.
11. Серова, Ф.Г. Сборник задач по термодинамике / Ф.Г. Серова, А.А. Янкина. – Москва: Просвещение, 2007. – 251 с.
12. Вакулович, М.П. Термодинамика / М.П. Вакулович, И.И. Новиков. – Москва: Высшая школа, 2012. – 361 с.
13. Фейнман, Р. Статистическая механика / Р. Фейнман. – Москва: Мир, 2015. – 300 с.


РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

14. Мазур, П. Неравновесная термодинамика / П. Мазур, С. Де Гроот. – Москва: Мир, 1994. – 288 с.

15. Сивухин, Д.В. Термодинамика и молекулярная физика / Д.В. Сивухин. – Москва: Наука, 1979. – 551 с.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины