



ФИЗИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ТЕРМОДИНАМИКА И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА. ЧАСТЬ 1

ГРИБОВ
ВИТАЛИЙ АРКАДЬЕВИЧ

ФИЗФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТА ФИЗИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
МЕЛЕЖЕНКО ДАНИЛА ЕВГЕНЬЕВИЧА



ОГЛАВЛЕНИЕ

ЛЕКЦИЯ 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ.....	6
ВВЕДЕНИЕ. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	6
ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ	6
НЕСТАТИЧЕСКИЕ И КВАЗИСТАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	12
КОЛИЧЕСТВО ТЕПЛОТЫ И РАБОТА ТД-СИСТЕМЫ	13
ЛЕКЦИЯ 2. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.....	15
КОЛИЧЕСТВО ТЕПЛОТЫ И РАБОТА ТД-СИСТЕМЫ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)	15
I НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ	15
II НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ	17
СЛЕДСТВИЯ II НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ	18
ЛЕКЦИЯ 3. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.....	24
СЛЕДСТВИЯ II НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ (ПРОДОЛЖЕНИЕ).....	24
АБСОЛЮТНАЯ ТЕМПЕРАТУРА	25
II НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ	28
III НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ	31
ЛЕКЦИЯ 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ 1	32
III НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ (ПРОДОЛЖЕНИЕ).....	32
ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ.....	35
АДДИТИВНЫЕ СВОЙСТВА ТД-ПОТЕНЦИАЛОВ. ТД-ПОТЕНЦИАЛЫ ДЛЯ СИСТЕМ С ПЕРЕМЕННЫМ N	41
ЛЕКЦИЯ 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ 2 ЧАСТЬ.....	43
АДДИТИВНЫЕ СВОЙСТВА ТД-ПОТЕНЦИАЛОВ. ТД-ПОТЕНЦИАЛЫ ДЛЯ СИСТЕМ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ (ПРОДОЛЖЕНИЕ).....	43
СВЯЗЬ ТД-ПОТЕНЦИАЛОВ.....	45
ЭНТРОПИЯ S КАК ТД-ПОТЕНЦИАЛ.....	46
РАВНОВЕСНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ	47
ОБЩИЕ УСЛОВИЯ ТД-РАВНОВЕСИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ ТД-СИСТЕМ	50
ОБЩИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ (ПРОДОЛЖЕНИЕ).....	52
УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННО ОДНОРОДНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ	54
ОБЩИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ В ТД-СИСТЕМАХ	57
УСЛОВИЕ РАВНОВЕСИЯ ТД-СИСТЕМЫ ВО ВНЕШНЕМ СТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ.....	60
ЛЕКЦИЯ 7. РАВНОВЕСИЕ ФАЗ В ТД-СИСТЕМАХ.....	63

УСЛОВИЕ РАВНОВЕСИЯ ТД-СИСТЕМЫ ВО ВНЕШНЕМ СТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)	63
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ 1-ГО РОДА. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА – КЛАУЗИУСА.....	65
ЛЕКЦИЯ 8. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ 2-ГО РОДА.	68
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ 1-ГО РОДА. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА – КЛАУЗИУСА (ПРОДОЛЖЕНИЕ)	68
УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА. ПРАВИЛО МАКСВЕЛЛА.....	69
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ 2-ГО РОДА. УРАВНЕНИЯ ЭРЕНФЕСТА.	72
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ λ -ТИПА	76
ЛЕКЦИЯ 9. ЗАДАНИЕ СИСТЕМЫ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ.....	80
ЗАДАНИЕ ТД-СИСТЕМЫ	80
ТЕОРИЯ ВЕРОЯТНОСТЕЙ.....	82
МЕХАНИКА СИСТЕМЫ. ВЕРОЯТНОСТНЫЙ ПОДХОД.	83
КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА. ТЕОРЕМА О ВАРИАЦИИ.....	85
ЛЕКЦИЯ 10. МИКРОКАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА.....	88
ЧАСТИЦА В ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЯМЕ. СТАТИСТИЧЕСКИЙ ПРЕДЕЛЬНЫЙ ПЕРЕХОД.	88
МИКРОКАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА.....	90
ЛЕКЦИЯ 11. КАНОНИЧЕСКОЕ И БОЛЬШОЕ КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГИББСА.....	98
КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА.....	98
БОЛЬШОЕ КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА.....	102
ЛЕКЦИЯ 12. КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ	106
БОЛЬШОЕ КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА (ПРОДОЛЖЕНИЕ)	106
КАНОНИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В КВАЗИКЛАССИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ.....	108
ЛЕКЦИЯ 13. СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА КЛАССИЧЕСКИХ СИСТЕМ	115
КАНОНИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В КВАЗИКЛАССИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)	115
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА.....	116
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА – БОЛЬЦМАНА ДЛЯ КЛАССИЧЕСКОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА .	118
ТД ВЕЛИЧИНЫ КЛАССИЧЕСКОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА	119
ЛЕКЦИЯ 14. КВАНТОВЫЕ ГАЗЫ	122
ТЕОРЕМА О РАВНОРАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭНЕРГИИ ПО СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ КЛАССИЧЕСКОЙ ТД- СИСТЕМЫ.....	122
КВАНТОВЫЕ ГАЗЫ. СТАТИСТИКА БОЗЕ – ЭЙНШТЕЙНА И СТАТИСТИКА ФЕРМИ – ДИРАКА	125

ИДЕАЛЬНЫЕ КВАНТОВЫЕ ГАЗЫ	127
ЛЕКЦИЯ 15. ИДЕАЛЬНЫЕ КВАНТОВЫЕ ГАЗЫ	130
ИДЕАЛЬНЫЕ КВАНТОВЫЕ ГАЗЫ (ПРОДОЛЖЕНИЕ).....	130
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЗЕ	131
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРМИ.....	132
ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ИДЕАЛЬНОГО ФЕРМИ-ГАЗА.....	135
ЛЕКЦИЯ 16. ИДЕАЛЬНЫЙ ФЕРМИ-ГАЗ.....	138
ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ИДЕАЛЬНОГО ФЕРМИ-ГАЗА (ПРОДОЛЖЕНИЕ).....	138
ВЫРОЖДЕННЫЙ ИДЕАЛЬНЫЙ ФЕРМИ-ГАЗ.....	139
ЛЕКЦИЯ 17. ИДЕАЛЬНЫЙ БОЗЕ-ГАЗ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ	146
ИДЕАЛЬНЫЙ БОЗЕ-ГАЗ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ. БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНОВСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ	146
ИДЕАЛЬНЫЕ КВАНТОВЫЕ ГАЗЫ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ	153
ЛЕКЦИЯ 18. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА.....	155
ИДЕАЛЬНЫЕ КВАНТОВЫЕ ГАЗЫ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ (ПРОДОЛЖЕНИЕ).....	155
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ОДНОАТОМНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА.....	159
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДВУХАТОМНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА	161
ЛЕКЦИЯ 19. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДВУХАТОМНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА.....	163
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДВУХАТОМНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА (ПРОДОЛЖЕНИЕ)	163
СИСТЕМА НЕЗАВИСИМЫХ ГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ	169
ЛЕКЦИЯ 20. РАВНОВЕСНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ.....	171
СИСТЕМА НЕЗАВИСИМЫХ ГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ (ПРОДОЛЖЕНИЕ).....	171
РАВНОВЕСНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ. ФОРМУЛА ПЛАНКА	173
ЛЕКЦИЯ 21. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА.....	178
РАВНОВЕСНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)	178
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА	178
ЛЕКЦИЯ 22. КЛАССИЧЕСКИЙ НЕИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ.....	185
КЛАССИЧЕСКИЙ НЕИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ И РАВНОВЕСНЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ	185
ТД-ВЕЛИЧИНЫ КЛАССИЧЕСКОГО НЕИДЕАЛЬНОГО ГАЗА.....	189
ЛЕКЦИЯ 23. ЦЕПОЧКА УРАВНЕНИЙ БОГОЛЮБОВА	193
ЦЕПОЧКА УРАВНЕНИЙ БОГОЛЮБОВА ДЛЯ РАВНОВЕСНЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ. 193	
СЛАБЫЙ НЕИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ С КОРОТКОДЕЙСТВИЕМ	194

Лекция 1. Термодинамические системы

Введение. Рекомендуемая литература.

Курс представляет собой продолжение общего теоретического курса. Это четвертая часть после теоретической механики, электродинамики и квантовой теории. Мы будем опираться на результаты этих курсов. В данном курсе будут обсуждаться две большие темы: термодинамика и статистическое описание равновесного описания системы. Темы: кинетика, теория флуктуаций, теория случайных процессов остаются на вторую часть курса.

Литература:

- И. А. Квасников. Том 1 – «Термодинамика». Том 2 – «Статистическая физика. Теория равновесных систем»
- Л. Д. Ландау и Е. М. Лившец. Том 5 – «Статистическая физика. Часть 1» Том 9 – «Статистическая физика. Часть 2» (Часть 2 дополнительно для спецкурсов на различные кафедры). Том 10 – «Кинетика»
- Р. Фейман. Статистическая Механика.
- И. П. Базаров. Термодинамика.

Нужно помнить что задачки - это тоже учебники, составленные не в изыскательном наклонении, а с помощью задавания вопроса.

Термодинамика. Термодинамические системы

Термодинамика изучает термодинамические системы. Для чего вначале надо понять: «что такое ТД система?». Здесь и далее «Термодинамические» и «Термодинамическая» будет обозначаться ТД.

Набор критериев для определения термодинамической системы:

1. Число частиц

Число частиц такое, что $1 \ll N < \infty$.

Верхнее ограничение возникает из-за того, что единственная система с бесконечным числом частиц – вселенная, а она противоречит одному из следующих критериев. Даже если мы ограничимся только механикой Ньютона, то увидим, что закон всемирного тяготения подобен закону Кулона, и для него справедлива Теорема Ирншоу, которая говорит о том, что равновесие в таких системах невозможно. Случай Ньютоновского закона всемирного тяготения (по виду формулы) – частный случай закона Кулона (не существует отрицательных масс). Ограничение слева возникает в виду специфики нашего знания о том, что любое вещество (тело) состоит из микрочастиц. Это нужно как понимать, так и использовать.

Таким образом можно сопоставить наше число частиц с числом Авогадро: $N \sim N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$. При этом важно понимать, что подойдёт как величина порядка 10^{15} , так и 10^{30} .

В сущности, критерии числа частиц состоит в связи (репрезентативности) средних величин и наблюдаемых. Если разброс величины слишком большой, то это станет проблемой. Таким образом мы приходим к понятиям *дисперсии* и *относительной ошибки*. Относительная ошибка σ зависит от дисперсии и выражается следующим образом. Пусть F – некоторая величина, тогда:

$$\sigma_F = \frac{\sqrt{\Delta F^2}}{\bar{F}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (1.1)$$

где ΔF^2 – дисперсия величины F , \bar{F} – среднее значение F .

То, что любая величина обратно пропорциональна корню из числа частиц мы пока не доказали, но скоро увидим это. То есть для погрешности в один процент уже необходимо наличие десяти тысяч частиц. Также пока не известен числовой коэффициент k в этой зависимости, который может быть большим $k > 1$. Но порядок величины оценить можно. Важно понимать, что термодинамика не рассматривает каждую частицу в отдельности, а лишь всю системы в целом. Число частиц в данном случае – это количество вещества.

2. Равновесное состояние

При фиксированных внешних условиях (параметрах) ТД система имеет равновесное состояние. Но определение необходимо дополнить после разбора примеров ТД систем.

Внешние условия – некоторые макроскопические и измеримые параметры.

Примеры ТД систем и специфика распределения параметров на внешние и внутренние:

- Адиабатическая изоляция (Термос). Нет обмена энергией между веществом внутри системы и внешней средой.

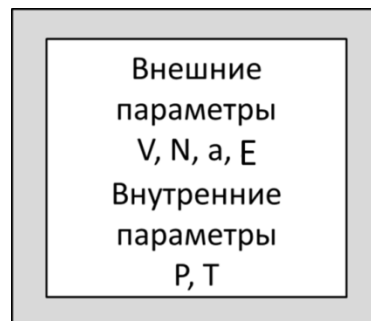


Рис. 1.1. Схема Адиабатически изолированной системы.

- Система ограниченного объёма (чайник). Система может обмениваться энергией с внешней средой, что ведёт к установлению термодинамического равновесия между ними, т.е. температура одинакова в среде и в системе.

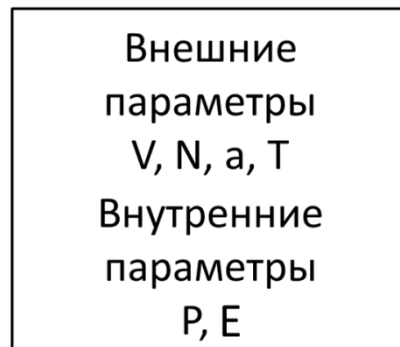


Рис. 1.2. Схема системы ограниченного объёма.

Стоит заметить, что в этой системе температура стала внешним параметром, а внутренняя энергия, наоборот, внутренним. В адиабатически изолированной системе мы сами «запускали» частицы в систему, тем самым контролируя этот параметр, следовательно, он внешний, а температура внутренний. В случае системы ограниченного объёма температура задаётся средой (управляема - внешняя по отношению к системе), а внутренняя энергия частиц также является результатом других параметров. Пример: внутренняя энергия атомов железа и воды при одинаковой комнатной температуре сильно отличается.

- Система под поршнем. Давление - управляемый параметр.

Внешние параметры



Рис. 1.3. Схема системы под поршнем.

Объём - V , количество частиц - N , обобщённая силовая координата поля - a , внутренняя энергия - E , p - давление, T - температура.

Особенность внутренних параметров состоит в том, что их может быть бесконечно много, в отличие от внешних параметров, хотя это и контринтуитивно.

Также важно понимать, что ни у одной величины в термодинамике нет права оказаться только среди внутренних или только среди внешних параметров. Интересно, что внешних параметров в наших системах всегда четыре. Нет теоремы на этот счёт, это чистая эмпирика. 3 термодинамических параметра и 1 – обобщённое поле, которое может быть суммой полей различной природы (гравитационное и электромагнитное, например)

При фиксированных внешних условиях ТД система:

- 1) *Имеет* состояние равновесия
- 2) *Переходит* в состояние равновесия
- 3) *Остаётся* в состоянии равновесия

Это есть **нулевое начало термодинамики**.

Замечания:

- 1) Время перехода (релаксации) τ_r к равновесию зависит от ТД системы. При этом различные параметры системы имеют разное время релаксации.
- 2) Флуктуации пока не обсуждаются. ТД система находится в равновесии с точностью до флуктуаций.

3. Условия на параметры системы

В равновесном состоянии любой внутренней ТД параметр однозначно выражается через внешние параметры и *модель* самой системы. Модель системы – это уравнение. Таким образом можно на алгебраическом уровне отличить одну систему от другой. Пример для идеального газа:

$$p = p(\theta, V, N, a) = \frac{Nk_B T}{V} = \frac{N\theta}{V}, \quad (1.2)$$

где $\theta = k_B T$, эта величина является также температурой, но измеряется в джоулях.

Если взять три ТД системы А, В, С, которые находятся в равновесии с общей средой. Если заставить систему А взаимодействовать с системой В (не обмениваясь частицами и не меняя объём систем), то окажется, что изменения параметров нет по тепловому контакту. То же самое будет если привести в взаимодействие системы А и С. Теперь не приводя в контакт системы В и С можно спрогнозировать, что системы не изменят параметры. Это называется **постулат транзитивности теплового равновесия**. Важно ответить, что это постулат.

Теперь для описания теплового равновесия необходимо ввести величину, которая при одинаковом значении в системе А и В говорила бы о том, что они также находятся в тепловом равновесии между друг другом. Рассмотрим пример двух

взаимодействующих систем, в которых существует теплообмен, а поршень движется без трения.

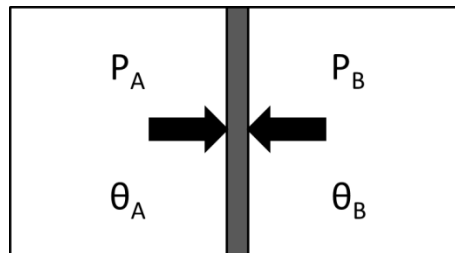


Рис. 1.4. Иллюстрация двух взаимодействующих систем

Из вышесказанного должно стать понятным, что критерием сравнения двух ТД систем является температура. Именно равенство температур двух систем говорит о равновесии ТД состояний. На языке математике постулат транзитивности теплового равновесия выглядит так:

$$\begin{cases} \theta_A = \theta_B, \\ \theta_A = \theta_C, \end{cases} \Rightarrow \theta_B = \theta_C \quad (1.3)$$

Температура в термодинамике появляется именно в этот момент. Определение температуры как меры средней кинетической энергии теплового движения частиц ($E = \alpha T$) принципиально неверное. Из такого определения выходит, что теплоёмкость ($C = \frac{\partial E}{\partial T}$) является константой пропорциональности α , что противоречит как 3-му началу термодинамики, так и наблюдательным фактам.

Величины в термодинамике различаются по двум категориям: **интенсивные** и **аддитивные**. Так в приведённой ниже системе давление (интенсивная величина) $p=p_1=p_2=p_3=p_4$, а объём является величиной аддитивной $V=V_1+V_2+V_3+V_4$. Далее будет видно, что любая удельная величина является интенсивной. Отметим, что температура является величиной интенсивной.

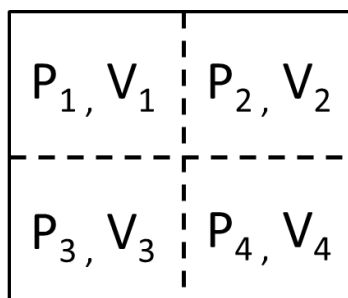


Рис. 1.5. Иллюстрация системы и выделенных подсистем

Внутреннюю энергию отнесём к величинам аддитивным, так как

$$E = E_1 + E_2, \quad (1.4)$$

Ниже на рис.1.6 приведена иллюстрация совмещения систем, однако видно, что внутренняя энергия, являясь внутренним параметром, определяется через внешние. Видно, что при соприкосновении двух систем меняется площадь взаимодействия, а значит и взаимодействие с внешней средой. Из таких размышлений предыдущее равенство перестает быть очевидным.

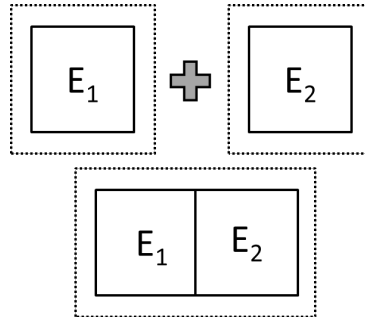


Рис. 1.6. Иллюстрация совмещения двух ТД систем. Пунктиром обозначен приграничный слой, с которым у систем образованно ТД равновесие

Проблема решается следующим образом: ранее мы обозначили, что будем говорить о системах с большим количеством частиц. Оценим количество частиц в системе и в приграничном слое. Стоит отметить, что мы исключаем из рассмотрения системы-аномалии, в которых происходит понижение размерности (нити и плоскости). Обозначим число линейный размер системы как L , а толщину приграничного слоя как d , тогда

$$E_{\text{системы}} \sim N_{\text{системы}} \sim L^3, \quad E_{\text{слоя}} \sim N_{\text{слоя}} \sim L^2 d \quad (1.5)$$

$$\frac{E_{\text{слоя}}}{E_1 + E_2} \sim \frac{d}{L} \quad (1.6)$$

Из уравнения 1.6 видно, что взаимодействие системы со слоем является малым параметром. Это даёт возможность утверждать, что уравнение 1.4 даже если не является верным, является асимптотически точным в рамках термодинамики.

Теперь укажем свойства адитивных (F) и интенсивных параметров (f)

$$f(\theta, V, N, a) = f(\theta, v, a), \quad v = \frac{V}{N} \quad (1.7)$$

$$F(\theta, V, N, a) = NF(\theta, v, a) \quad (1.8)$$

Величина v называется **удельным объёмом частицы**.

Подытожим третий пункт:

- Возможность в равновесном состоянии выразить все внутренние параметры через внешние (заданные)
- Условие транзитивности теплового равновесия (выражается через параметр - температура)
- Все параметры относятся либо к интенсивным, либо к аддитивным величинам

4. Выполнены I, II и III начала термодинамики

Все начала будут сформулированы позже. При этом отметим, что модели могут нарушать какие-либо начала термодинамики, а сами системы нет. Так как модели – уравнения работающие в определённых рамках.

Нестатические и квазистатические процессы

Процесс – переход системы из одного состояния в другое состояние, при котором изменяются параметры ТД системы.

Необратимым называется процесс, который нельзя провести в противоположном направлении через все те же самые промежуточные состояния.

Нестатические процессы – реальные процессы, происходящие с конечной скоростью изменения параметров ТД системы.

Квазистатические процессы – медленные процессы, состоящие из множества равновесных состояний. Из такого определения следует, что такие процессы обратимы.

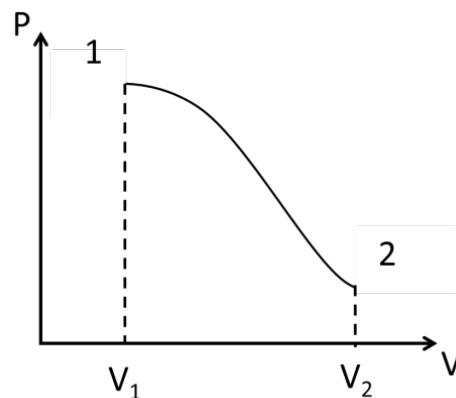


Рис. 1.7. Квазистатический процесс на PV – диаграмме.

На рис.1.7 изображён процесс, в котором заданы все состояния между состояниями 1 и 2, следовательно процесс квазистатический. В таком процессе справедливо следующее преобразование формулы 1.2, если мы считаем количество частиц постоянным, и что полей нет.

$$p = p(\theta, V, N, a) = p(V), \quad (1.9)$$

Количество теплоты и работа ТД-системы

Элементарная работа известна по предыдущим курсам:

$$\delta W = (\vec{F} \cdot d\vec{r}) = \left(\frac{\vec{F}}{S} \cdot S d\vec{r} \right) = p \cdot dV. \quad (1.10)$$

Однако теперь есть обобщённые поля a , тогда 1.10 переходит в

$$\delta W = p \cdot dV + A da, \quad (1.11)$$

где A – **обобщённая координата**.

Также вспомним, что суммарная работа при переходе из состояния 1 в состояние 2 зависит от промежуточных состояний и выражается через интеграл

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV. \quad (1.12)$$

Как известно, интеграл – это площадь под графиком. Видно, что $(W_{12})_I < (W_{12})_{II}$. Таким образом, можно сделать вывод, что работу нельзя выразить как функцию, зависящую только от начального и конечного состояния. Следовательно, элементарная работа не является полным дифференциалом от какой-либо функции состояния

Также важной новостью является, что давление, будучи зависящим от температуры (абсолютно не механической величины) к теоретической механике теперь не относится. Однако работа – всё ещё механическое понятие.

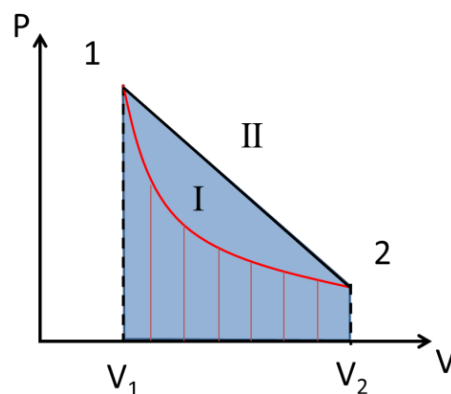


Рис. 1.8. Иллюстрация двух различных процессов перехода $1 \rightarrow 2$. Штриховыми линиями и синим цветом выделены площадь под графиками

Обозначим *количество теплоты* как δQ .

Правило знака:

- $\delta Q > 0$, \Rightarrow , положительная добавка энергии в систему
- $\delta Q < 0$, \Rightarrow , отрицательная добавка энергии в систему

δQ – это энергия, поступающая в ТД систему при условии, что

- 1) $dN = 0$, число частиц неизменно
- 2) $\delta W = 0$, система не совершает работу

Если представить процесс, в котором зафиксировать параметры N , V , a (равны константе в процессе), тогда меняться сможет только температура θ , а значит:

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta Q \neq 0 \\ d\theta \neq 0 \end{array} \right. \Rightarrow \delta Q = C d\theta \quad (1.13)$$

C – назовём теплоёмкостью *данной* ТД системы в *данном* процессе.

Лекция 2. Первое начало термодинамики

Количество теплоты и работа ТД-системы (продолжение)

Теплоёмкость уже была введена, и теперь стоит обобщить формулу 1.13 для всех процессов. Процессы будем обозначать индексом α , тогда:

$$\delta Q_\alpha = C_\alpha d\theta \quad (2.1)$$

C_α – теплоёмкость системы в данном процессе.

Рассмотрим примеры двух очевидных из данного уравнения систем:

- 1) **Адиабата** $\delta Q_\alpha = 0$, $d\theta \neq 0$, \Rightarrow , $C_{\text{адиабатич}} = 0$, отметим, что $dN \neq 0$ в общем случае. Такая система тривиальна, так как нет возможности изучать её с помощью теплоёмкости
- 2) **Изотерма** $\delta Q_\alpha \neq 0$, $d\theta = 0$, \Rightarrow , $C_{\text{изотерм}} = \pm\infty$

Таким образом, теплоёмкость ТД системы может принимать любое вещественное значение, и это значение характеризует протекающий процесс. Одна из главных задач в следствие введения теплоёмкости – это её определение в любом процессе.

Для того, чтобы отличать процессы друг от друга нам не хватает знания лишь нулевого начала термодинамики.

I начало термодинамики

Ранее акцент в формулировке I начала термодинамике делался на том факте, что энергия перетекает из одного вида в другой.

$$\delta Q = dE + \delta W - \mu dN, \quad \delta W = pdV + AdA \quad (2.2)$$

μdN – приносимая в систему энергия за счёт появления новых частиц. Её стоило написать слева, так как слева входящая в систему энергия, а справа – варианты распределения этой энергии.

Сформулируем I начало как теорему о существовании. Для любой ТД системы существует однозначная аддитивная функция равновесного состояния, которая обозначается E (внутренняя энергия ТД системы), такая, что

$$dE = \delta Q - \delta W + \mu dN, \quad (2.3)$$

μ - химический потенциал.

Следствие и замечания:

1. Рассмотрим замкнутый круговой процесс (Рис. 2.1), тогда сможем увидеть, что справедливо следующее утверждение

$$\oint dE = 0, \quad (2.4)$$

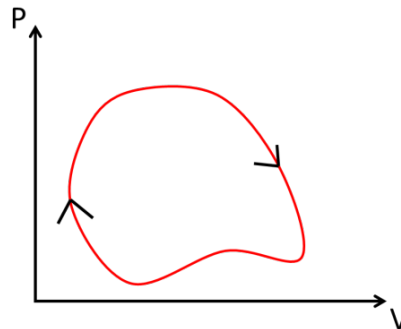


Рис. 2.1. Иллюстрация для замкнутого кругового процесса

2. Теперь обратившись к формуле 2.2 и положив $N = \text{const}$

$$\oint \delta Q = \oint dE + \oint \delta W \quad (2.5)$$

Теперь можно вычислить работу, за цикл используя формулу 2.3

$$W_{\text{за цикл}} = \oint \delta W = \oint \delta Q = Q = Q_{\text{нагр}} - |Q_{\text{хол}}| \quad (2.6)$$

Введены обозначения суммы полученных элементарных энергий – $Q_{\text{нагр}}$ и суммы элементарных отданных энергий $Q_{\text{хол}}$. Формула 2.6 является формулировкой первого начала термодинамики через запрет вечного двигателя I рода. Т.е. работа за цикл не может быть совершена без теплообмена – её причина (работы) и единственная мера – теплообмен с внешним резервуаром. Ключевым моментом в предыдущей мысли является ограничение: «за цикл», так как всегда можно придумать процесс работа, в котором совершается без теплообмена, например адиабатический процесс.

3. E – не механическая величина.
4. E – аддитивная величина, \Rightarrow , $E(\theta, V, N, a) = N\varepsilon(\theta, v, a)$
5. **Теплоизолированная** система – это такая система, для которой:

$$\begin{cases} \delta W = 0 \\ \delta Q = 0 \\ dN = 0 \end{cases} \Rightarrow dE = 0 \quad (2.7)$$

Если $dE = 0$, то система называется **замкнутой**. Таким образом мы показали, что изолированная система является замкнутой. Справедливо и обратное:

$$\begin{cases} \delta W = 0 \\ \delta E = 0 \\ dN = 0 \end{cases} \Rightarrow dQ = 0 \quad (2.8)$$

Стоит также отметить, что определения замкнутой и изолированной системы в термодинамике отличаются от их определения в рамках теоретической механики.

6. Внутреннюю энергию невозможно измерить, а только вычислить. Измерить также можно *изменение* внутренней энергии.

Пусть $E = E(\theta, V, N, a)$, тогда можно расписать дифференциал E :

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_{V,N,a} d\theta + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\theta,N,a} + p\right] dV + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a}\right)_{\theta,N,V} + A\right] da + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{\theta,a,V} - \mu\right] dN \quad (2.9)$$

Далее необходимо задать уравнение типа уравнения Клапейрона-Менделеева для $p = p(\theta, V, N, a)$, то есть сказать, как оно зависит от внешних параметров. Но по структуре формулы 2.9 нужно задать и уравнение такого же рода относительно обобщённой силы $A = A(\theta, V, N, a)$. Теплоёмкость тоже необходимо задать (но не адиабатную и изотермическую), но теплоёмкостей бесконечно много, поэтому зададим только некоторые (например $C_{V,N,a} = \left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_{V,N,a}$). Однако, чтобы посчитать хотя бы тепловой эффект процесс, мы всё ещё не знаем производные $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\theta,N,a}$, $\left(\frac{\partial E}{\partial a}\right)_{\theta,N,V}$, $\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{\theta,a,V}$. Эту задачу можно решить для простейшей модели – идеальный газ, но в общем случае без дополнительной информации задача пока не имеет решения.

II начало термодинамики для обратимых процессов

Напомним, что обратимые – это квазистатические процессы. Первое начало термодинамики – это лишь баланс энергий и оно не чувствительно к тому, как идёт процесс: обратимо или нет.

Второе начало термодинамики зададим так же, как и первое, – как теорему о существовании. Для любой ТД системы существует однозначная аддитивная функция равновесного состояния обозначаемая S , называемая энтропией, такая что

$$dS = \frac{1}{\theta} \delta Q \quad (2.10)$$

θ – абсолютная температура, которая имеет размерность энергии, тогда результатом этого отношения будет безразмерная величина. Зависит *только* от эмпирической температуры τ . Из какой бы эмпирической шкалы не начиналось измерение необходимо всегда иметь правило, по которому $\tau \rightarrow \theta$. Также отметим, что существуют и отрицательные абсолютные температуры (например, в лазерной технике). Термин абсолютная определяется и оправдывается только тем, что это единственная шкала, которую можно построить из всех остальных.

Также второе начало термодинамики постулирует существование у δQ интегрирующего множителя θ^{-1} для получения функции состояния.

Следствия и замечания:

1. Равенство Клаузиуса

$$\oint dS = 0 = \oint \frac{\delta Q}{\theta} \quad (2.11)$$

2. Энтропия в нашем курсе безразмерна.
3. Энтропия не измеряется.
4. Энтропия аддитивна: $S(\theta, V, N, a) = Ns(\theta, v, a)$.
5. Очевидно, энтропия – не механическая величина.

Объединим первое и второе начала термодинамики:

$$\delta Q = \theta dS = dE + p dV + A da - \mu dN \quad (2.12)$$

Благодаря второму началу термодинамики получена запись, в которой фигурируют только функции состояния. Теперь выразим дифференциал S :

$$dS = \frac{1}{\theta} dE + \frac{p}{\theta} dV + \frac{A}{\theta} da - \frac{\mu}{\theta} dN \quad (2.13)$$

Проблемы, обозначенные в конце предыдущего параграфа, всё ещё не решены

Следствия II начала термодинамики

Положим как всегда, что $E = E(\theta, V, N, a)$ и преобразуем формулу 2.13, выражая дифференциал внутренней энергии схожим образом предыдущей формулы 2.9:

$$dS = \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial E}{\partial \theta} \right)_{V,N,a} d\theta + \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{\theta,N,a} + p \right] dV + \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a} \right)_{\theta,N,V} + A \right] da + \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\theta,a,V} - \mu \right] dN \quad (2.14)$$

Перед каждым элементарным приращением стоит производная по той же величине, что даёт право записать ещё четыре уравнения:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{V,a,N} &= \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_{V,N,a} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta,a,N} &= \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\theta,N,a} + p \right] \\ \left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_{\theta,V,N} &= \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a}\right)_{\theta,N,V} + A \right] \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\theta,V,a} &= \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{\theta,a,V} - \mu \right] \end{aligned} \quad (2.15)$$

Теперь необходимо вспомнить теорему из математического анализа: если дифференциал искомой функции представляется полным, то интеграл по любому замкнутому контуру от неё равен нулю (в наших выкладках ранее это уже получилось – формула 2.11), а также если у такой функции существуют вторые перекрестные производные, то они равны друг другу. Начнём с того, что продифференцируем по температуре $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta,a,N}$, получим:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \theta \partial V} = \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = -\frac{1}{\theta^2} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\theta,N,a} + p \right] + \frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial V} + \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{V,N,a} \quad (2.16)$$

Теперь продифференцируем по объёму $\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{V,a,N}$, получим:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial \theta} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right) = \frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial \theta} \quad (2.17)$$

Из первого начала термодинамики, а также из теоремы математического анализа (упомянутой выше) для вторых смешанных производных внутренней энергии справедливо следующее:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial \theta} \quad (2.18)$$

Тогда приравнивая правые части формул 2.16 и 2.17 слагаемые из 2.18 в сумме дадут 0 и умножая обе части равенства на θ^2 получим:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\theta, N, a} + p = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{V, N, a} \quad (2.19)$$

Проанализировав последнее выражение, можно увидеть, что если мы знаем, как зависит давление от внешних параметров, то мы знаем $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\theta, N, a}$.

Перейдём к анализу другой пары перекрёстных производных $\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{V, a, N}$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\theta, V, a}$:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \theta \partial N} = \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right) = -\frac{1}{\theta^2} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{\theta, V, a} - \mu \right] + \frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial N} - \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_{V, N, a} \quad (2.20)$$

В то же время:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial N \partial \theta} = \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right) = \frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 E}{\partial N \partial \theta} \quad (2.21)$$

Условие аналогичное уравнению 2.18 с заменой V на N, снова помогает взаимно уничтожить перекрёстные слагаемые в правых частях формул 2.20 и 2.21. Мысленно приравняв правые части и снова, умножая на θ^2 , получим:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{\theta, V, a} - \mu = -\theta \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_{V, N, a} \quad (2.22)$$

Абсолютно аналогичным образом получаем следующие тождества:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a}\right)_{\theta, V, N} + A = -\theta \left(\frac{\partial A}{\partial \theta}\right)_{V, N, a} \quad (2.23)$$

Теперь получены три самых главных уравнения (2.19, 2.22 и 2.23) из возможных при таком анализе. Необходимо подытожить, что зная функциональные зависимости p , A , μ от внешних параметров, можно получить все неизвестные ранее производные от внутренней энергии

Также отметим, что располагая **нулевым, первым и вторым** началами термодинамики для обратимых процессов был построен замкнутый аппарат термодинамики. Теперь у нас будут системы для вычисления внутренней энергии, энтропии, химического потенциала. А также появляется возможность (рецепт) для вычисления любой теплоёмкости при том, что их континуум.

Важно отметить, что все наши выкладки основаны на том, что внешних

параметров θ, V, N, a . Если же мы выберем такую ТД систему, в которой свои внешние параметры отличные от данных, то будет необходимо вернуться к анализу перекрёстных производных по уже другим внешним параметрам и получать свои уравнения, аналогичные 2.19, 2.22 и 2.23.

Система уравнений для $E = E(\theta, V, N, a)$

Обратимся к уравнению 2.9. для элементарной теплоты и потребуем, чтобы $(V, N, a) = \text{const}$, тогда

$$(\delta Q)_{V,N,a} = C_{V,N,a} d\theta = \left(\frac{\partial E}{\partial \theta} \right)_{V,N,a} d\theta \quad (2.24)$$

Это справедливо для любой (классической, квантовой и т.д.) ТД системы мы знаем, что

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial \theta} \right)_{V,N,a} &= C_{V,N,a} \\ \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\theta,V,a} &= -\theta \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta} \right)_{V,N,a} + \mu \\ \left(\frac{\partial E}{\partial a} \right)_{\theta,V,N} &= -\theta \left(\frac{\partial A}{\partial \theta} \right)_{V,N,a} - A \\ \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{\theta,N,a} &= \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{V,N,a} - p \end{aligned} \quad (2.25)$$

В систему 2.25 были добавлены преобразованные уравнения 2.19, 2.22 и 2.23. Проинтегрировав эту систему уравнений мы получим внутреннюю энергию с точностью до аддитивной постоянной. Однако точнее мы получить и не можем, так как определили исходно внутреннюю энергию в первом начале термодинамики через её собственный дифференциал.

Вспомянув удельный объём - v и удельную энергию - ε и вводя новую величину – удельная теплоёмкость (теплоёмкость одной молекулы) $c_{v,a} = \frac{C_{V,N,a}}{N}$, преобразуем систему 2.25 к следующему виду:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \right)_{v,a} &= c_{v,a} \\ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial a} \right)_{\theta,v} &= -\theta \left(\frac{\partial A}{\partial \theta} \right)_{v,a} - \frac{A}{N} \\ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_{\theta,a} &= \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{v,a} - p \end{aligned} \quad (2.26)$$

Теперь доказано, что для нахождения внутренней энергии необходима модель состоящая из трёх строк:

$$\begin{cases} p = p(\theta, v, a) \\ A = A(\theta, v, a, N) = A\left(\theta, v, \frac{a}{N}\right) \\ c_{v,a} = c_{v,a}(\theta, v, a) \end{cases} \quad (2.27)$$

Два первых уравнения данной системы называются *термическими*, а последнее для теплоёмкости называется *калорическое (энергетическое)*.

Зная эту систему 2.27 для ТД системы можно получить:

$$\varepsilon = \varepsilon(\theta, v, a) + \varepsilon_0, \Rightarrow E = N\varepsilon(\theta, v, a) + N\varepsilon_0 \quad (2.27)$$

Система уравнений для энтропии S

Преобразуем 2.15, используя для выражений в квадратных скобках систем уравнений 2.25, тогда получим:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{v,a,N} &= \frac{C_{v,N,a}}{\theta} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta,a,N} &= \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{v,a,N} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_{\theta,v,N} &= \left(\frac{\partial A}{\partial \theta}\right)_{v,a,N} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\theta,v,a} &= - \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_{v,a,N} \end{aligned} \quad (2.28)$$

В силу аддитивности энтропии $S = S(\theta, V, N, a) = Ns(\theta, v, a)$, получим систему для удельной энтропии из 2.28 и определений удельных объёма и теплоёмкости:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_{v,a} &= \frac{c_{v,a}}{\theta} \\ \left(\frac{\partial s}{\partial a}\right)_{\theta,v} &= \frac{1}{N} \left(\frac{\partial A}{\partial \theta}\right)_{v,a} \\ \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{\theta,a} &= \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{v,a} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Расчёт химического потенциала

Вернемся к уравнению 2.3 и вспомним, что $\delta Q = \theta dS$, тогда

$$dE = \theta dS - p dV - A da + \mu dN, \quad (2.30)$$

Это позволяет считать энергию как функцию $E = E(S, V, N, a) = N\varepsilon(s, v, a)$, здесь снова использовано свойство аддитивности. Теперь возьмём производную по количеству частиц N при постоянных величинах s, a, v .

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{s,a,v} = \varepsilon = \left(\frac{\partial E(Ns, Nv, a, N)}{\partial N}\right)_{s,a,v} = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,a,V} s + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,a,S} v + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,a,S} \quad (2.31)$$

Теперь, проанализировав 2.27, можно выразить значения производных в правой части равенства. Подставив в 2.28 получим:

$$\varepsilon = \theta s + p v + \mu, \Rightarrow, \mu = \varepsilon - \theta s + p v \quad (2.32)$$

Таким образом, теперь нам известно выражение для химического потенциала.

Лекция 3. Третье начало термодинамики

Следствия II начала термодинамики (продолжение)

Теперь предстоит посчитать теплоёмкость для любого процесса, пользуясь нулевым, первым и вторым началами термодинамики, а также моделью ТД системы. Обратимся к формуле (2.2) и, выражая внутреннюю энергию, как функцию $E = E(\theta, V, N, a)$, снова получим:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_{V,N,a} d\theta + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\theta,N,a} + p\right] dV + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a}\right)_{\theta,N,V} + A\right] da + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{\theta,a,V} - \mu\right] dN \quad (3.1)$$

Теперь, используя результаты прошлой лекции, а конкретно следствия второго начала термодинамики (2.25), преобразуем квадратные скобки, получим:

$$\delta Q = C d\theta = C_{V,N,a} d\theta + \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{V,N,a} dV + \theta \left(\frac{\partial A}{\partial \theta}\right)_{V,N,a} da - \theta \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_{V,N,a} dN \quad (3.2)$$

Теперь перед каждым дифференциалом внешнего параметра стоит конструкция, которую можно однозначно получить по модели. Напомним, что модель – это набор уравнений:

$$\begin{cases} p = p(\theta, v, a) \\ A = A(\theta, v, a, N) = A\left(\theta, v, \frac{a}{N}\right) \\ c_{v,a} = c_{v,a}(\theta, v, a) \end{cases} \quad (3.3)$$

Исходя из 3.2 мы знаем, как меняется и объём, и число частиц, и силовые поля в зависимости от температуры. Тогда для производного процесса с набором условий α преобразуем дифференциалы dV , da , dN и получим:

$$(\delta Q)_\alpha = C_\alpha d\theta = C_{V,N,a} d\theta + \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{V,N,a} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_\alpha d\theta + \theta \left(\frac{\partial A}{\partial \theta}\right)_{V,N,a} \left(\frac{\partial a}{\partial \theta}\right)_\alpha d\theta - \theta \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_{V,N,a} \left(\frac{\partial N}{\partial \theta}\right)_\alpha d\theta \quad (3.4)$$

Очевидно, имеем право сократить все дифференциалы по температуре в левой и правой частях уравнения, получая:

$$C_\alpha = C_{V,N,a} + \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{V,N,a} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_\alpha + \theta \left(\frac{\partial A}{\partial \theta}\right)_{V,N,a} \left(\frac{\partial a}{\partial \theta}\right)_\alpha - \theta \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_{V,N,a} \left(\frac{\partial N}{\partial \theta}\right)_\alpha \quad (3.5)$$

Первые множители в слагаемых напрямую следуют из модели, а вторые необходимо получать из конкретного процесса.

Пример:

Газовая система, в которой $\begin{cases} N = \text{const} \\ da = 0 \end{cases}$, тогда в (3.5) выживают только два первых слагаемых:

$$C_\alpha = C_{V,N} + \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_\alpha \quad (3.6)$$

Теперь выберем процесс α , как изобарический $p = \text{const}$, $N = \text{const}$, тогда:

$$C_{p,N} - C_{V,N} = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_{p,N} \quad (3.7)$$

Производная $\left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{V,N}$ через модель всегда может быть посчитана, а производная $\left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_{p,N}$ не всегда может быть выражена явно. Поэтому обратимся к курсу семинарских занятий (задача №5), её результат:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_{p,N} = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\theta,N}} \quad (3.8)$$

Теперь подставим результат (3.8) в (3.7), получим:

$$C_{p,N} - C_{V,N} = -\theta \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{V,N}^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\theta,N}} \quad (3.7)$$

Итог: **все** величины, введённые в наше описание, поддаются вычислению, если выбрана модель и «стенки» (их выбор равносильно заданию протекающего процесса). Далее мы можем вычислить внутреннюю энергию, далее энтропию, а затем химический потенциал, после теплоёмкость.

Абсолютная температура

1. Абсолютная температура θ зависит только от эмпирической температуры τ . Также между ними существует взаимнооднозначное соответствие $\theta \Leftrightarrow \tau$. То есть каким бы термометром мы не измеряли температуру заданной ТД системы в конкретном состоянии, при переводе из эмпирической шкалы в абсолютную мы получим один и тот же результат.

2. Поэтому шкала является абсолютной, так как не соотносится со способом измерения, то есть не зависит от выбора τ .

Газовый термометр

Схема газового термометра изображена на рис. 3.1. Как видно, на деле измеряется координата объекта. Тогда ясно, что $\tau = \tau(l)$.

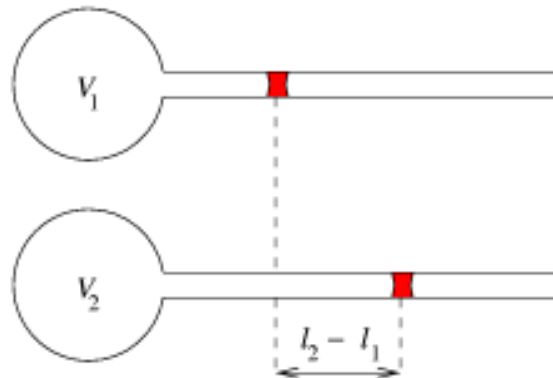


Рис. 3.1. Принципиальная схема газового термометра

В силу первого положения об абсолютной температуре:

$$\left. \frac{\delta Q}{dV} \right|_{\tau, N} = \left. \frac{\delta Q}{dV} \right|_{\theta, N} \quad (3.8)$$

То есть, если процесс происходит изотермически относительно эмпирической шкалы, значит и относительно абсолютной температуры, он также является изотермическим. Теперь используя II начало термодинамики 2.10 и одно из следствий 2.28, получим:

$$\left. \frac{\delta Q}{dV} \right|_{\theta, N} = \theta \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{\theta, N} = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{V, N} \quad (3.9)$$

Также полагаем, что $\theta = \theta(\tau)$, тогда преобразуем дифференциал $d\theta$ и получим, отбрасывая промежуточные шаги:

$$\left. \frac{\delta Q}{dV} \right|_{\theta, N} = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_{V, N} \frac{d\tau}{d\theta} \quad (3.10)$$

Теперь преобразуем данное дифференциальное уравнение. Также учтём результат 3.8, чтобы заменить индекс постоянной абсолютной температуры на эмпирическую в левой части 3.10. Получаем:

$$\frac{d\theta}{\theta} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_{V, N}}{\left. \frac{\delta Q}{dV} \right|_{\tau, N}} d\tau \quad (3.11)$$

Заметим, что правая часть равенства зависит только от экспериментальных данных. Проинтегрируем уравнение 3.11.

$$\ln\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right) = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{V,N}}{\left.\frac{\delta Q}{dV}\right|_{\tau,N}} d\tau = I(\tau, \tau_0, V, N) \quad (3.12)$$

Теперь выразим абсолютную температуру:

$$\theta = \theta_0 e^{I(\tau, \tau_0, V, N)} \quad (3.13)$$

Теперь абсолютная температура построена как функция эмпирической температуры.

Теперь необходимо доказать, эквивалентность эмпирических шкал по отношению к абсолютной шкале. Выберем две эмпирические шкалы τ и t , из первого пункта определения абсолютной температуры $\theta \Leftrightarrow \tau \Leftrightarrow t$, тогда вернёмся к (3.12). Положим, что $t = t(\tau)$, тогда получаем:

$$\ln\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right) = \int_{\tau_0}^t \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{V,N} \frac{dt}{d\tau}}{\left.\frac{\delta Q}{dV}\right|_{t,N}} d\tau = \int_{\tau_0}^t \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{V,N}}{\left.\frac{\delta Q}{dV}\right|_{t,N}} dt = I(t, t_0, V, N) \quad (3.14)$$

Замена τ на t в знаменателе интеграла произошла по той же причине, как и раньше – если температура не меняется в данном ТД процессе, то она не меняется во всех шкалах. В пределах интегрирования замена произошла следующим образом:

$$\begin{cases} t = t(\tau) \\ t_0 = t(\tau_0) \end{cases}$$

Эквивалентность доказана, так как мы получили одну и ту же функциональную зависимость $I(\tau, \tau_0, V, N) = I(t, t_0, V, N)$.

Однако различить абсолютную шкалу температур среди эмпирических шкал пока невозможно. Необходимо ввести рассмотрение экспериментальный факт – при расширении в пустоту внутренняя энергия идеального газа не меняется:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\theta, N, a} = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\tau, N, a} = 0 \quad (3.15)$$

Снова используя следствия II начала 2.25, получим:

$$\theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{V,N,a} - p = 0 \quad (3.16)$$

Перейдём к эмпирической шкале:

$$\theta \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_{V,N} \frac{d\tau}{d\theta} - p = 0 \quad (3.17)$$

Так как газ идеальный, то используем уравнение Клапейрона-Менделеева и теперь $\tau = T$ – переходим в шкалу Кельвина

$$pV = Nk_B T, \Rightarrow, \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_{V,N} = \frac{p}{T} \quad (3.18)$$

Используя 3.18 для решения 3.17, получаем:

$$\theta \frac{p}{T} \frac{dT}{d\theta} - p = 0 \quad , \Rightarrow, \quad \frac{dT}{T} = \frac{d\theta}{\theta} \quad (3.19)$$

Таким образом, проинтегрировав, мы придём к результату:

$$\theta = \alpha T, \text{ если } \alpha = k_B, \text{ то } \theta = k_B T \quad (3.20)$$

Шкала Кельвина является линейной по отношению к абсолютной шкале. Поэтому функционально все зависимости в шкале Кельвин являются реальностью.

II начало термодинамики для необратимых процессов

Формулировка постулата в аналитическом виде:

$$\theta dS > \delta \tilde{Q} \quad (3.21)$$

Теплоту необходимо переопределить, так как в I начале необходимо переопределить работу для необратимых процессов. Для анализа рассмотрим переход между двумя равновесными состояниями ТД системы 1→2. Положим, что температура неизменна (если бы менялась, то медленно и возникли члены следующего порядка малости), также неизменно количество частиц и обнулим обобщенные поля, для простоты. Вспомним, что I начало термодинамики – закон сохранения энергии, значит правомерно его использование и для необратимых процессов:

$$\delta \tilde{Q} = dE + \delta \tilde{W}, \quad \delta \tilde{W} = \tilde{p} dV \quad (3.22)$$

Выражение для работы обусловлено тем, что давление в необратимых процессах

перестаёт быть равновесным. Пример: быстрое увеличение объёма газа за счёт поднятия поршня, давление в разных областях системы разное – около поршня разреженное. Давление \tilde{p} теперь неизмеримая или почти неизмеримая величина, поэтому необходимо выразить её, через экспериментальные данные.

Принцип максимальной работы

Сопоставим 3.21, 3.22, I и II начало термодинамики

$$\begin{aligned}\theta dS &> \delta\tilde{Q} = dE + \delta\tilde{W} \\ \theta dS &= \delta Q = dE + \delta W\end{aligned}\tag{3.23}$$

То есть сейчас рассматриваем два пути перехода 1→2. Через обратимый процесс и необратимый. Изменение энтропии S зависит только начального и конечного состояний ТД системы, следовательно, они одинаковы в обоих процессах. Аналогичные размышления на счёт внутренней энергии E . Теперь делаем вывод из 3.23:

$$dE + \delta W > dE + \delta\tilde{W}, \Rightarrow, \quad \delta W > \delta\tilde{W}\tag{3.24}$$

Если из состояния 1 в состояние 2 некоторой ТД системы можно перейти множеством различных (обратимых и необратимых) процессов, то максимальная работа осуществляется на равновесном (обратимом) процессе.

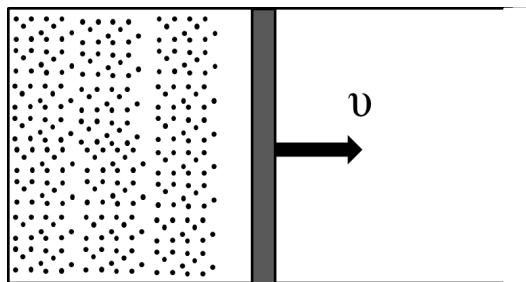


Рис. 3.2. Иллюстрация образования слоя с пониженным давлением при быстром передвижении поршня (увеличение объёма)

Рассмотрим теперь изолированную ТД систему. Из её определения мы знаем, что $\delta\tilde{Q} = 0$, тогда:

$$dS > \frac{\delta\tilde{Q}}{\theta} = 0, \Rightarrow, dS > 0\tag{3.25}$$

При переходе к равновесию в **изолированной системе** - энтропия возрастает. Нулевое начало также говорит, что энтропия достигнет равновесного значения.

Неравенство Клаузиуса

Проинтегрируем 3.25 по замкнутому контуру:

$$\oint dS = 0 > \oint \frac{\delta\tilde{Q}}{\theta} \quad (3.26)$$

II начало иногда формулируется как запрет существования вечного двигателя 2го рода: такого двигателя, который полностью превращает полученную теплоту в работу, т.е. не нуждается в холодильнике. Более корректной будет формулировка: со временем температура от более нагретого тела переходит к менее нагретому телу.

Теперь рассмотрим две взаимодействующие ТД системы в совокупности изолированные от внешнего мира рис.3.3. Все стенки неподвижны. Количество частиц постоянно и полей нет.

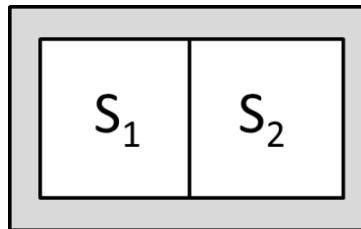


Рис. 3.3. Иллюстрация взаимодействующих и в совокупности изолированных систем

$$dS = dS_1 + dS_2 > 0 \quad (3.27)$$

Так как работы в системе нет, то переходим к очевидным равенствам:

$$\begin{aligned} dS_1 &= \frac{\delta Q_1}{\theta_1}, \delta Q_1 = dE_1 \\ dS_2 &= \frac{\delta Q_2}{\theta_2}, \delta Q_2 = dE_2 \end{aligned} \quad (3.28)$$

Очевидно, что суммарная теплота $\delta\tilde{Q} = 0$

$$\delta Q_1 + \delta Q_2 = \delta\tilde{Q} = 0, \text{ обозначим } \delta Q_1 = \delta Q, \text{ тогда } \delta Q_2 = -\delta Q \quad (3.29)$$

Теперь совмещаем 3.27 и 3.29, получим:

$$\frac{\delta Q}{\theta_1} - \frac{\delta Q}{\theta_2} > 0 \quad (3.30)$$

Положим, что левая сторона приобретает тепло, тогда исходя из знаков неравенства (не полагаясь на интуицию), 3.30 покажет, что $\theta_2 > \theta_1$.

III начало термодинамики

В начале XX века экспериментальная физика продвинулась в область низких температур. Были открыты явления сверхпроводимости, сверхтекучести и т.п.

$$\text{Формулировка Нернста: } S|_{\theta=0} = 0 \quad (3.31)$$

$$\text{Формулировка Планка: } \lim_{\theta \rightarrow +0} S(\theta, N, \dots) = 0$$

Формулировка Планка более полная, так как говорит о непрерывном стремлении функции S к нулю. Также дополнительно стоит отметить, что именно третье начало термодинамики запрещает ТД системе иметь нулевую температуру.

Теперь преобразуем I начало термодинамики, учитывая, что полей нет, а количество частиц постоянно, мы намеренны уменьшать температуру:

$$C_{V,N} d\theta = -\theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{V,N} dV + \delta Q, \quad d\theta < 0 \quad (3.32)$$

Известно, что:

$$C_{V,N} > 0, \quad \theta > 0, \quad \text{тогда } \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_{V,N} = \frac{C_{V,N}}{\theta} > 0 \quad (3.33)$$

Если мы пытаемся достичь абсолютного нуля впервые, то второе слагаемое в правой части уравнения 3.32 либо положительно, либо равно нулю. Мы положим, что $\delta Q = 0$ – адиабатический процесс. Но на адиабате $S = 0$, на необратимой адиабате в следствии II начала для необратимых процессов $dS > 0$. Тогда термодинамическими способами мы не можем попасть в абсолютный ноль, но не существует запрета приблизиться сколь угодно близко.

Лекция 4. Термодинамические потенциалы 1

III начало термодинамики (продолжение)

Положим, что $S(\theta, V, N)$, а также, если взять формулу 3.32 (только перейдём к удельным величинам) и решать как дифференциальное уравнение, опираясь на III начало термодинамики, то получим следующее:

$$s = \int_0^\theta \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_v d\theta = \int_0^\theta \frac{c_v}{\theta} d\theta + s_0, s = \frac{S}{N} \quad (4.1)$$

s_0 – энтропия в начальном состоянии, которая по III началу термодинамики равна нулю. Полей нет. Также постулировано (по II началу), что энтропия однозначно аддитивная функция состояния и, что важно, – конечная при конечных значениях внешних параметров. Следовательно, интеграл должен сходиться, иначе возникнет противоречие с постулатами относительно энтропии.

Противоречие может возникнуть на нижнем пределе при $\theta = 0$. Тогда из курса математического анализа на c_v , накладывается следующее условие для сходимости всего интеграла:

$$\text{Формулировка Планка: } \lim_{\theta \rightarrow +0} c_v(\theta, v) = 0 \quad (4.2)$$

Утверждение 4.2 можно проверить экспериментально. Именно этот факт изначально был обнаружен, что и требовало формулировки III начала.

Зафиксируем: было обнаружено, что в любой ТД системе при стремлении температуры к нулю теплоёмкость стремится к нулю, но по различным законам (степенные, экспоненциальные, и т.д.).

Необходимо проверить, остаётся ли верным одно из следствий II начала относительно удельной энтропии

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_\theta = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v \quad (4.3)$$

Исходя из 4.1, запишем, чему равна левая часть 4.1:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_\theta = \int_0^\theta \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_\theta d\theta \quad (4.4)$$

Дифференцирование по удельному объёму происходит под знаком интеграла при условии, что температура, очевидно, не зависит от удельного объёма. Пока мы не можем утверждать, что интеграл конечен. Напомним, что:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right)_v = c_v, \quad \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\theta = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v - p \quad (4.5)$$

Тогда под интегралом 4.4 стоит перекрёстная производная:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\theta = \int_0^\theta \frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v \partial \theta} d\theta \quad (4.6)$$

Необходимо преобразовать подынтегральное выражение, снова пользуясь теоремой о перекрёстных производных из математического анализа:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v \partial \theta} = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \theta \partial v} = \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_\theta \right]_v = \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v - p \right] \quad (4.7)$$

Для получения 4.7 воспользовались вторым выражением из 4.5, далее дифференцируем и получаем:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v \partial \theta} = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v + \theta \left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 \theta} \right)_v - \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v = \theta \left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 \theta} \right)_v \quad (4.8)$$

Подставляем результат 4.8 в интеграл 4.6:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\theta = \int_0^\theta \left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 \theta} \right)_v d\theta = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v \Big|_0^\theta = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v - 0 \quad (4.9)$$

При подстановке нижнего предела стоит помнить, что 4.3 верно. Тогда мы доказали, что и производная от давления по температуре при её стремлении к нулю, тоже стремиться к нулю.

Пусть теперь:

$$c_v(\theta, v) = b(v)\theta^n + \dots, \quad n > 0 \quad (4.10)$$

Тогда:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_v = \frac{c_v}{\partial \theta} = b(v)\theta^{n-1} + \dots \quad (4.11)$$

Проинтегрируем 4.11

$$s(\theta, \nu) = b(\nu) \frac{\theta^n}{n} + \dots \cong \frac{c_\nu(\theta, \nu)}{n} \quad (4.12)$$

Во-первых, последнее равенство асимптотическое, так как существуют члены более высокого порядка малости. Во-вторых, всё рассматривается при температурах, стремящихся к нулю.

Таким образом, если мы хотим вычислить энтропию с помощью интеграла 4.1, то модели с постоянной теплоёмкостью не подходят, а конкретно модель идеального газа.

Посчитаем значение выражения $c_p - c_\nu$. Для c_ν оставим модель 4.10, тогда получаем сначала из выражения 3.7:

$$c_p - c_\nu = -\theta \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_\nu^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial \nu}\right)_\theta} \quad (4.13)$$

Подставим модель 4.10 в 4.3

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \nu}\right)_\theta = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_\nu \sim \theta^n \quad (4.14)$$

Сейчас придётся использовать экспериментальный факт:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \nu}\right)\Big|_{\theta \rightarrow +0} \rightarrow \varphi(\nu) = const \quad (4.15)$$

Тогда 4.13 приобретает следующий вид:

$$c_p - c_\nu \sim \theta^{2n+1} \quad (4.16)$$

Рассмотрев асимптотически следующее выражение, получаем:

$$\frac{c_p - c_\nu}{c_\nu} \Big|_{\theta \rightarrow +0} = \frac{c_p}{c_\nu} - 1 \sim \theta^{n+1} \rightarrow 0 \quad (4.17)$$

Во-первых, видно, что отношение теплоёмкостей при низких температурах стремится к единице, что снова опровергает модель идеального газа. А, во-вторых, не только c_ν , но и c_p стремится к нулю.

Основные термодинамические потенциалы

Внутренняя энергия

По смыслу ТД потенциалы в данном параграфе являются «основными» по историческому принципу. Как далее мы увидим, здесь будут такие, которые будут редко использованы в нашем рассмотрении, и не будет одного, который является важным для нас.

Потенциал в термодинамике должен обладать следующими критериями:

1. Однозначная функция равновесного состояния. Из того, что мы знаем уже сейчас к ним можно отнести энтропию и внутреннюю энергию.
2. Явный вид этой функции состояния в некотором наборе внешних параметров позволяет *однозначно* построить модель системы. Напомним, что модель ТД системы – это система уравнений 3.3.

Для начала выпишем объединение I и II начал термодинамики для обратимых процессов:

$$\begin{aligned}\theta dS &= dE + pdV + Ad\alpha - \mu dN \\ dE &= \theta dS - pdV - Ad\alpha + \mu dN\end{aligned}\quad (4.18)$$

Пока формально объявим, что в правой части стоят дифференциалы внешних параметров, тогда $E = E(S, V, \alpha, N)$ этому набору соответствует очевидная модель стенок рис.4.1.

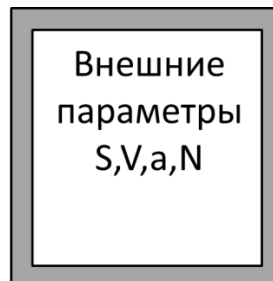


Рис. 4.1. ТД система в адиабатических стенках.

Видно, что критерий номер 1 выполнен. Теперь необходимо убедиться в справедливости 2-го критерия. Выразим дифференциалы в привычной нам схеме:

$$\begin{aligned}\theta &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, N, \alpha} \\ \left. \begin{aligned} A &= -\left(\frac{\partial E}{\partial \alpha}\right)_{S, V, N} \\ p &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, N, \alpha} \end{aligned} \right\} \text{Термические уравнения состояния}\end{aligned}\quad (4.19)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V,a}$$

Получены два термических уравнения состояния, осталось получить калорическое уравнение, чтобы составить модель. Причём для однозначного получения термических уравнений нужно просто проинтегрировать.

Теперь запишем вторые производные. Начнём со второй производной по энтропии. Используя знание системы уравнений для энтропии 2.28, получаем следующее:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 S} \right)_{V,N,a} = \left(\frac{\partial \theta}{\partial S} \right)_{V,a,N} = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_{V,a,N}} = \frac{\theta}{C_{V,N,a}} \quad (4.20)$$

При этом стоит обратить внимание, что сама температура является первой производной из 4.19, тогда получим:

$$C_{V,N,a} = \frac{\theta}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,N,a}} = \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N,a}}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,N,a}} \quad (4.21)$$

Хотя конструкция громоздкая, она однозначно определяет теплоёмкость и как следствие 4.21 является калорическим уравнением. Значит, модель ТД системы построена.

Таким образом, доказано, что внутренняя энергия является ТД потенциалом относительно параметров S, V, N, a .

Но сначала предлагается проверить, чему равны перекрестные производные, от системы 4.19:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}, \Rightarrow, \quad - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,a,N} = \left(\frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_{S,N,a} \quad (4.20)$$

Интересно, что данный вывод является аналогичным одному из уравнений системы 2.28. Также отметим, что вторых производных много, и также много будут взаимосвязей с предыдущими результатами, следовавшими из I и II начала термодинамики. Важно то, что для решения 4.20 не нужно знать явный вид $E = E(S, V, N, a)$. И соотношение 4.20, и другие, которые мы могли бы получить, будут работать всегда во всех моделях.

Рассмотрим теперь элементарную работу. Зафиксируем S и N .

$$(\delta W)_{S,N} = (pdV + Ada)_{S,N} = -dE \quad (4.21)$$

То есть на адиабате работа совершается за счёт внутренней энергии. Таким образом, по аналогии с механикой внутренняя энергия является потенциальной.

Но работать с энтропией как с параметром неудобно, обычно температура является параметром системы вместо энтропии. Проверим, является ли внутренняя энергия ТД потенциалом относительно θ, V, N, a . Пусть $E = E(\theta, V, N, a)$, тогда из 4.18 и 2.25 автоматически получаем калорическое уравнение системы:

$$C_{V,N,a} = \left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_{V,N,a} \quad (4.22)$$

Теперь ещё одно уравнение для давления (попытка получить термическое уравнение):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\theta,N,a} = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{V,N,a} - p \quad (4.23)$$

Однако заметим, что в таком виде уравнение имеет однозначное решение как функцию $p = p(\theta)$, аналогичным будет результат для обобщённой силы $A = A(\theta)$. Таким образом, в модели есть только однозначное калорическое уравнение и ничего больше. Значит в этих переменных $E = E(\theta, V, N, a)$, не ТД потенциал.

Свободная энергия

Пусть $F = F(\theta, V, N, a)$, определим как

$$F = E - \theta S = E - S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N,a} \quad (4.24)$$

Второе равенство использует первое выражение 4.19. Такое преобразование, когда из функции вычитают или прибавляют к ней произведение внешнего параметра и производной от этой функции по этому же параметр носит название «**преобразование Лежандра**». Температура и энтропия в I начале термодинамике стоят вместе, и здесь с можно попробовать провести аналогию между Ada, θ – как «обобщённая сила», dS – как «обобщённая координата».

Теперь получим выражение для дифференциала свободной энергии:

$$dF = -Sd\theta - pdV - Ada + \mu dN, \quad (4.25)$$

Тогда как минимум по первому критерию свободная энергия является ТД потенциалом. Стенки, которые изображают такую ситуацию на рис.4.2.

Внешние
параметры
 θ, V, a, N

Рис. 4.2. Термостат – модель стенок для свободной энергии как ТД потенциала

Теперь разберем второй критерий. Начинаем с первых производных:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_{V, N, a}$$

$$\text{Термические уравнения состояния} \begin{cases} p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\theta, a, N} \\ A = - \left(\frac{\partial F}{\partial a} \right)_{\theta, V, N} \end{cases} \quad (4.26)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\theta, V, a}$$

Важно отметить, что последнее выражение для химического потенциала не является чем-то новым по сравнению с 2.31 или 2.32 (4.19), как могло показаться.

Теперь стоит найти калорическое уравнение состояния. Поступаем так же, как и в случае с внутренней энергией – получаем и анализируем вторые производные:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \right)_{V, N, a} = - \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_{V, a, N} = - \frac{C_{V, N, a}}{\theta} \quad (4.27)$$

Тогда калорическое уравнение получено и равно:

$$C_{V, N, a} = -\theta \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \right)_{V, N, a} \quad (4.28)$$

Модель построена, значит $F = F(\theta, V, N, a)$ в таких переменных является ТД потенциалом.

$$(\delta W)_{\theta, N} = (pdV + Ada)_{\theta, N} = -(dF)_{\theta, N} \quad (4.29)$$

На изотерме с постоянным числом частиц, работа совершается за счёт свободной энергии. В этом как раз и состоит физический смысл свободной энергии.

Разность внутренней и свободной энергии это θS , назовём её **связанной энергией**. Значит ей нельзя «пользоваться».

Теперь приступим к анализу вторых смешанных производных:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \theta \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial \theta}, \Rightarrow, \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{V,a,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta,N,a} \quad (4.30)$$

Здесь использовано 4.26. И это снова совпадает с результатами следствия I начала термодинамики.

Так как в любой ТД системе огромное количество взаимодействующих частиц, то, построив лишь гамильтониан взаимодействия, невозможно будет обчислить всю систему. Поэтому были введены ТД потенциалы, которые призваны облегчить взаимодействие с ТД системами на уровне расчётов. Во второй части семестра с помощью микроскопического описания как раз будут строиться ТД потенциалы, образуя связь двух разных подходов. Поэтому, хотя пока не ясна полезность ТД потенциалов, далее мы всё увидим.

Потенциал Гиббса

Определим новый ТД потенциал $G = G(\theta, p, N, a)$ для системы под поршнем рис.4.3:

$$G = F + pV = F - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta,N,a} \quad (4.31)$$

И снова воспользовались преобразованием Лежандра.



Рис. 4.3. Иллюстрация системы под поршнем с тонкими стенками

Рассмотрим дифференциал потенциала Гиббса:

$$dG = -Sd\theta + Vdp - Ad a + \mu dN, \quad (4.32)$$

Теперь снова рассмотрим производные:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial \theta} \right)_{p,N,a}$$

$$\text{Термические уравнения состояния} \begin{cases} V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{\theta,a,N} \\ A = - \left(\frac{\partial G}{\partial a} \right)_{\theta,p,N} \end{cases} \quad (4.33)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{\theta,p,a}$$

Из второго уравнения следует, что существует функция $V = V(p, a, N, \theta)$, а это значит что существует функция $p = p(V, a, N, \theta)$, она может не выражаться в известных нам функциях, но главное, что она существует.

Находим теплоёмкость $C_{p,N,a}$, зная, что из неё легко выразить $C_{V,N,a}$:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \theta^2} \right)_{p,N,a} = - \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_{p,a,N} = - \frac{C_{p,N,a}}{\theta} \quad (4.34)$$

Для второго равенства 4.34 использовано определение теплоёмкости и II начало термодинамики 3.4. Далее делаем вывод, что

$$C_{p,N,a} = -\theta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \theta^2} \right)_{p,N,a} \quad (4.34)$$

Получено нетривиальное калорическое уравнение, которое будет разным для разных моделей. Получается, что потенциал Гиббаса в переменных θ, p, N, a действительно ТД потенциал.

Снова рассматриваем перекрёстные производные:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \theta \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial \theta}, \Rightarrow, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_{p,a,N} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{\theta,N,a} \quad (4.35)$$

Каждый раз необходимо показывать, что такие выражения на производные не зависят от введённых потенциалов.

Энтальпия

Определим её как функцию $H = H(S, p, a, N)$. Таким внешним параметрам соответствует модель стенок, изображённая на рис.4.4. Сразу сделаем преобразование Лежандра, как в предыдущих случаях:

$$H = E + pV = E - V \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N,a} \quad (4.36)$$

$$dH = \theta dS + V dp - A da + \mu dN$$



Рис. 4.4. ТД система под теплоизолирующим поршнем с теплоизолирующими стенками

Из вида дифференциала энтальпии видно, что легко по аналогии с потенциалом Гиббса получить термические уравнения. Калорическое тоже можно, но чуть сложнее, так как температура не выступает в роли внешнего параметра. Но мы сделаем акцент на другом:

$$(\delta Q)_{\delta W=0, N=\text{const}} = \theta dS = (dH)_{p,N,a} \quad (4.37)$$

Энтальпия часто выступает в виде основного потенциала для работы с химическими реакциями, так как они часто поверхностные при постоянном давлении.

Подведём итог: складывается впечатление, что ТД потенциалы всегда имеют размерность энергии, и выступают в роли потенциальной энергии в некоторых процессах. Потенциалы не измеряются.

Аддитивные свойства ТД-потенциалов. ТД-потенциалы для систем с переменным N

Для работы с аддитивными свойствами потенциалов нужно вводить удельные величины. Они могут быть удельными в расчёте на число частиц, на объём. В расчёте на другие внешние параметры это невозможно, так как они интенсивные.

Теперь рассмотрим наши ТД потенциалы в расчёте на число частиц:

$$\begin{aligned} E &= N\varepsilon(s, v, a) \\ F &= Nf(\theta, v, a) \\ G &= Ng(\theta, p, a) \end{aligned} \quad (4.38)$$

$$H = Nh(s, p, a)$$

Интересным является потенциал Гиббса, так как в нём фигурирует лишь один аддитивный параметр. Тогда проанализируем одну из производных потенциала Гиббса 4.33:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\theta, p, a} = \mu = g(\theta, p, a), \Rightarrow, \quad G = \mu N \quad (4.39)$$

Можно заметить, что если задать потенциал Гиббса как функцию от внешних параметров μ, N , то он не будет являться ТД потенциалом.

Пусть Система отделена от внешней среды пропускающими стенками – пробный объём (рис.4.5).

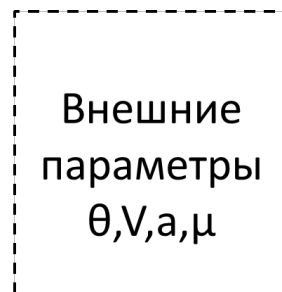


Рис. 4.5. Иллюстрация ТД системы с переменным числом частиц – пробный объём.

Потенциал для такой системы называется «**Большой Термодинамический потенциал**»

Лекция 5. Термодинамические потенциалы 2 часть.

Аддитивные свойства ТД-потенциалов. ТД-потенциалы для систем с переменным числом частиц (продолжение)

Введём Большой термодинамический потенциал как функцию:

$$\begin{aligned}\Omega(\theta, V, a, \mu) &= F - \mu N \\ d\Omega &= -Sd\theta - pdV - Ad a - Nd\mu\end{aligned}\tag{5.1}$$

Здесь использовано выражения для дифференциала свободной энергии 4.25.

Далее строим первые производные от большого ТД потенциала:

$$\begin{aligned}S &= -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\theta}\right)_{\mu, N, a} \\ \left. \begin{aligned}p &= -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{\theta, a, \mu} \\ A &= -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial a}\right)_{\theta, V, \mu}\end{aligned} \right\} \text{Термические уравнения состояния} \\ N &= -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{\theta, V, a}\end{aligned}\tag{5.2}$$

Последнее уравнение даёт возможность формально выразить химический потенциал через число частиц $\mu = \mu(\theta, p, a, N)$. Также видно, что термические уравнения содержат в качестве параметра химический потенциал, но, пользуясь последней строкой, можно получить привычные уравнения от числа частиц. Однако, как от сложной функции числа частиц.

Теперь снова ищем вторую производную по температуре:

$$\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\theta^2}\right)_{\mu, N, a} = -\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_{\mu, V, a} = -\frac{C_{V, \mu, a}}{\theta}\tag{5.3}$$

Калорическое уравнение:

$$C_{V, \mu, a} = -\theta \left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\theta^2}\right)_{\mu, N, a}\tag{5.4}$$

Вывод: $\Omega(\theta, V, a, \mu)$ в данных переменных является ТД потенциалом. Заметим, только то, что теплоёмкость в калорическом уравнении является функцией при постоянном химическом потенциале, но мы снова скажем, что можно воспользоваться последним уравнением в 5.2.

Большой термодинамический потенциал имеет такое название из-за своей связи с большим каноническим распределением, это мы увидим далее из статистического описания. Большими они являются из-за количества каналов обмена энергией с внешним миром. В данном случае их два: теплообмен и обмен частицами.

Аддитивные свойства большого ТД потенциала

Знаем, что $\Omega = \Omega(\theta, V, a, \mu)$, тогда введём удельный потенциал в расчёте на объём:

$$\Omega = \Omega(\theta, V, a, \mu) = \Omega = V\omega(\theta, a, \mu) \quad (5.5)$$

Видно, что большой ТД зависит только от одной аддитивной величины и трёх интенсивных. Теперь найдём производную удельного большого ТД:

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{\theta, a, \mu} = \omega(\theta, a, \mu) = -p, \Rightarrow, \quad \Omega = -pV \quad (5.6)$$

Видна визуальная связь с результатами дифференцирования потенциала Гиббса 4.39. Но нужно понимать, что давление p является функцией других трёх величин θ, a, μ .

Построим таблицу для группирования ТД потенциалов, попутно вводя новые \tilde{E} , \tilde{H} , Φ . Потенциалы в правом столбце получены с помощью преобразования Лежандра для замены N на μ .

$E = E(S, V, a, N)$	$\tilde{E} = E - \mu N = \tilde{E}(S, V, a, \mu)$
$F = F(\theta, V, N, a) = E - S\theta$	$\Omega = F - \mu N = \Omega(\theta, V, a, \mu)$
$G = G(\theta, p, N, a) = F + pV$	$\Phi = G - \mu N = \Phi(\theta, p, \mu, a) = 0$
$H = H(S, p, a, N) = E + pV$	$\tilde{H} = H - \mu N = \tilde{H}(S, p, a, \mu)$

Видна особенность ТД потенциала Φ – он равен нулю. Заметим, что это такой потенциал, который является функцией только интенсивных величин. Определим, моделью, каких стенок его можно описать – рис.5.1.

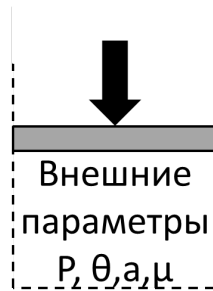


Рис. 5.1. Иллюстрация ТД системы, которую описывает ТД потенциал Φ

Если поставить в такую систему теплопроводящую перегородку (рис.5.2), то как отличить подсистему 1 от подсистемы 2?

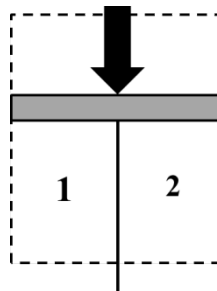


Рис. 5.2. Иллюстрация к вопросу об анализе подсистем модели для ТД потенциала Φ

Так как все параметры подсистем 1 и 2 одинаковы, то отличий нет. Всегда необходим аддитивный параметр для отличия части системы от целого. Тогда напрашивается вывод, что необходимо иметь хотя бы один аддитивный параметр.

Теперь проанализируем дифференциалы потенциала Гиббса, пользуясь 4.32 и 4.39:

$$dG = -Sd\theta + Vdp - Ad\alpha + \mu dN = \mu dN + Nd\mu \quad (5.7)$$

Выразим химический потенциал:

$$\mu = -sd\theta + vdp - \frac{A}{N}d\alpha \quad (5.7)$$

Таким образом, видно, что $\mu = \mu(\theta, p, \alpha)$, является функцией от данных параметров, а значит, не является независимой переменной. Значит, что в потенциале Φ не четыре независимых параметра (в таком случае невозможно ввести новый параметр - аддитивный), а всего три.

Связь ТД-потенциалов

Каждый из потенциалов позволил построить модель системы. Необходимо попробовать выразить все потенциалы через один.

Пример 1

Пусть $F = F(\theta, V, N, a)$, тогда используя преобразование Лежандра:

$$E = F + \theta S = F - \theta \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_{V,N,a} = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left(-\frac{F}{\theta} \right)_{V,N,a} \quad (5.8)$$

Последнее преобразование сделано в силу свойств производной, если раскрыть скобки в последнем выражении, то получим то же самое. **Уравнения** подобного рода носят имя **Гиббса-Геймгольца**.

$$G = F + pV = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\theta,N,a} = V^2 \frac{\partial}{\partial V} \left(-\frac{F}{V} \right)_{\theta,N,a} \quad (5.9)$$

Пример 2

Пусть $\Omega = \Omega(\theta, V, a, \mu)$, тогда свободная энергия:

$$F = \Omega + \mu N = \Omega - \mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{\theta,V,a} = \mu^2 \frac{\partial}{\partial \mu} \left(-\frac{F}{\mu} \right)_{\theta,V,a} \quad (5.10)$$

$$E = F + \theta S = \Omega + \mu N + \theta S = \Omega - \mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{\theta,V,a} - \theta \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_{V,\mu,a}$$

Таким образом, выведены рецепты получения одних ТД потенциалов через другие, сведением такой задачи к уравнению Гиббса-Геймгольца.

Энтропия S как ТД-потенциал

Необходимо доказать, что не все потенциалы имеют размерность энергии. Найдём такой ТД потенциал, который отличен от предыдущих потенциалов. Рассмотрим энтропию, начнём с её дифференциала:

$$dS = \frac{1}{\theta} dE + \frac{p}{\theta} dV + \frac{A}{\theta} da - \frac{\mu}{\theta} dN \quad (5.11)$$

Тогда первые производные:

$$\frac{1}{\theta} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N,a}$$

$$\frac{p}{\theta} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,a,N}$$

$$\frac{A}{\theta} = \left(\frac{\partial S}{\partial a} \right)_{E,V,N}$$

$$\frac{\mu}{\theta} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V,a} \quad (5.12)$$

Из этой системы видно, что можно построить термические уравнения, заменяя температуру во втором и третьем уравнениях с помощью первого:

$$p = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,a,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N,a}} \quad (5.13)$$

$$A = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_{E,V,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N,a}}$$

Однако получается, что давление и обобщённая сила являются функциями от внутренней энергии. Но модель всё равно строится в привычных терминах, но в неизвестных функциях, так как явный вид зависимости p и A от E может быть не очевиден.

Далее нужно найти калорическое уравнение, но в данном случае пойдём от обратного, т.е. возьмём за основу определение теплоёмкости:

$$C_{V,N,a} = \left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_{V,N,a} = \frac{1}{\left(\frac{\partial \theta}{\partial E}\right)_{V,N,a}} = \frac{1}{\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N,a}} \right)} \quad (5.14)$$

Получено калорическое уравнение состояния, однако формула выглядит громоздко. Но тем не менее доказано, что энтропия как функция $S = S(E, V, N, a)$ является ТД потенциалом. При этом напомним, что $E = E(S, V, N, a)$ также является ТД потенциалом. Анализируя их совместно делаем вывод, что оба этих ТД потенциала отображают одну и ту же модель стенок – адиабатически изолированный объём.

В статистике предпочтение из этих двух эквивалентных ТД потенциалов мы отдадим энтропии.

Равновесное излучение

Рассмотрим фотоны в объёме с тонкими стенками. Фотоны - невзаимодействующие частицы, и, как будет видно из статистики, для них справедливо следующее соотношение:

$$pV = \frac{1}{3}E, \quad E = E(\theta, V) \quad (5.15)$$

Фотонны взаимодействуют между собой по средствам рассеяния, но из квантовой теории поля известно, что их взаимодействие обусловлено четвёртым порядком теории возмущения.

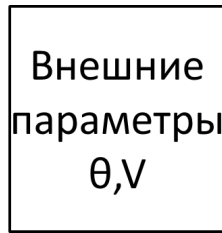


Рис. 5.3. Иллюстрация модели фотонного газа

Из 5.15, вводя удельную энергию получаем:

$$p = \frac{1}{3}u, \quad E = Vu(\theta) \quad (5.16)$$

Найдём свободную энергию, используя результаты прошлой лекции:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta, a, N} = \frac{1}{3}u(\theta), \Rightarrow, \quad F(\theta, V) = -\frac{1}{3}Vu(\theta) + \varphi(\theta) \quad (5.17)$$

Переход в 5.17 сделан с помощью интегрирования. Функция $\varphi(\theta)$ – своеобразная константа интегрирования, появляется из-за того, что интегрирование идёт по объёму, значит, произвольную функцию температуры мы не можем посчитать. Из аддитивности функции F , по параметру V , видно, что необходимо положить $\varphi(\theta) = 0$.

Далее воспользуемся уравнением Гиббса-Геймгольца для свободной энергии и внутренней, чтобы получить явный вид $u(\theta)$:

$$Vu(\theta) = E = F + \theta S = F - \theta \left(\frac{\partial F}{\partial \theta}\right)_V = -\frac{1}{3}Vu(\theta) + \theta \frac{1}{3}V \frac{du}{d\theta} \quad (5.18)$$

Глядя на начало и конец выражения, приводя подобные слагаемые, получаем:

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{d\theta}{\theta}, \Rightarrow, \quad u = b\theta^4 \quad (5.19)$$

5.19 – это дифференциальное уравнение и его решение полученной путём интегрирования, b – коэффициент интегрирования.

$$E = Vb\theta^4, \quad F = -\frac{1}{3}Vb\theta^4 = -pV \quad (5.20)$$

Тогда получим следующее термическое уравнение системы:

$$p = \frac{1}{3}u = \frac{1}{3}b\theta^4 \quad (5.21)$$

Построим энтропию через свободную энергию, затем теплоёмкость (калорическое):

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_V = \frac{4}{3}bV\theta^3 \quad (5.22)$$

$$C_{V,N,a} = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_V = 4bV\theta^3 \quad (5.23)$$

Видно, что теплоёмкость прямо пропорциональна энтропии. И так будет всегда, для степенных зависимостей теплоёмкости.

Заметим ещё одну вещь:

$$\begin{cases} \Omega = -pV \\ F = -pV \\ \Omega = F - \mu N \end{cases}, \Rightarrow, \text{ так как } N \neq 0, \mu = 0 \quad (5.24)$$

Второе уравнение – это выражение свободной энергии в этой системе.

Теперь посчитаем теплоёмкость при постоянном давлении, используя 4.13:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_V = \frac{4}{3}bV\theta^3 \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_\theta = 0 \end{cases}, \Rightarrow, C_p - C_V = -\theta \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_\theta} \rightarrow \infty \quad (5.25)$$

Следствие заключается в том, что так как давление зависит только от температуры, то изобара совпадает с изотермой. А на изотерме теплоёмкость бесконечна.

Рассмотрим адиабату:

$$\begin{cases} S = \frac{4}{3}bV\theta^3 = const \\ p = \frac{1}{3}b\theta^4 \end{cases}, \Rightarrow, Vp^{\frac{3}{4}} = const \text{ или } pV^{\frac{4}{3}} = const \quad (5.26)$$

Тогда мы получили уравнение адиабаты равновесного излучения. Заметим, что такое уравнение похоже на уравнение адиабаты в идеальном газе, однако там показатель адиабаты равен отношению теплоёмкостей.

Общие условия ТД-равновесия и устойчивости ТД-систем

Запишем объединение I и II начал термодинамики для неравновесных процессов:

$$\tilde{\theta}dS > dE + \tilde{p}dV + \tilde{A}da - \tilde{\mu}dN \quad (5.27)$$

Тильда над величинами обозначения того, что они неравновесные. Но нужно понимать, что сложность представляет то, что каждая из этих величин не является общим параметром система и в разных точках – различна.

Пусть система адиабатически изолирована, тогда:

$$\left\{ \begin{array}{l} (\tilde{\theta}dS)_{E,V,N,a=const} > 0 \\ \tilde{\theta} > 0 \end{array} \right. , \Rightarrow, \quad dS > 0 \quad (5.28)$$

Тогда вспомним о нулевом начале, что в ТД достигается равновесие. Тогда для энтропии создаётся условие:

$$S_{\text{равновесное}} = (\max S)_{E,V,N,a=const} \quad (5.29)$$

Тогда представим адиабатическую систему с поршнем рис.5.4. Если в такой системе объёмы и давления будут отличаться от теоретических равновесных величин, тогда мы можем отличить эту система от равновесных величин.

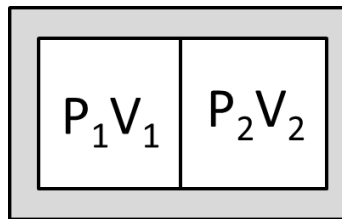


Рис. 5.4. Адиабатическая система с поршнем.

Тогда рассмотрим следующую конструкцию:

$$\Delta S = (S_{\text{неравновесное}} - S_{\text{равновесное}})_{E,V,N,a} < 0 \quad (5.30)$$

Тогда мы можем разложить разность энтропии в равновесном случае и неравновесном в ряд около точки равной равновесному значению энтропии. В обозначение δS заложены соответствующие коэффициенты формулы Тейлора:

$$(\Delta S)_{E,V,N,a} = \delta S + \delta^2 S + \dots < 0 \quad (5.31)$$

Но δS по любому варьируемому параметру знакопеременная величина. Тогда получим условия для получения знакоопределенности в формуле 5.31:

$$\begin{aligned} \text{Необходимое условие: } (\delta S)_{E,V,N,a} &= 0 \\ \text{Достаточное условие: } (\delta^2 S)_{E,V,N,a} &< 0 \end{aligned} \tag{5.32}$$

Такие условия накладываются как следствие уравнения 5.31 (*будто у нас парабола и мы прощупываем её максимум*).

Лекция 6. Потенциал Гиббса.

Общие условия равновесия и устойчивости термодинамических систем (продолжение)

Рассмотрим систему в термостате. Как известно из лекции 4, такая система однозначным образом задаётся свободной энергией $F = F(\theta, V, N, a)$ как ТД потенциалом. В таком случае, задавая системе с постоянными величинами θ, V, N, a , получаем:

$$\tilde{\theta}dS > dE + \tilde{p}dV + \tilde{A}da - \tilde{\mu}dN = dE \quad (6.1)$$

Температура $\tilde{\theta}$ – температура термостата. Если считать что температура термостата и ТД системы разные, тогда термостат превращается в «соседнюю» систему, и тогда теряется смысл задания системы в термостате. Далее получаем:

$$(\theta dS)_{\theta, V, N, a = const} > dE \quad (6.2)$$

При том, что речь идёт об эволюции системы к равновесию и так как θ является постоянной величиной, которую можно занести по дифференциал, получаем:

$$d(E - \theta S)_{\theta, V, N, a = const} < 0, \Rightarrow, \quad (dF)_{\theta, V, N, a = const} < 0 \quad (6.3)$$

Тогда как и в прошлой лекции делаем вывод, что

$$F_{\text{равновесное}} = (\min F)_{\theta, V, N, a = const} \quad (6.4)$$

Естественным образом отсюда вытекает условие аналогичное условию 5.32 для вариации свободной энергии по любому параметру, кроме θ, V, N, a

$$\begin{aligned} \text{Необходимое условие: } (\delta F)_{\theta, V, N, a} &= 0 \\ \text{Достаточное условие: } (\delta^2 F)_{\theta, V, N, a} &> 0 \end{aligned} \quad (6.5)$$

Также можно сказать, что если вторая вариация $\delta^2 F$ будет равна нулю, то возникнут второе необходимое и второе достаточное условия:

$$\begin{aligned} \text{Второе необходимое условие: } (\delta^3 F)_{\theta, V, N, a} &= 0 \\ \text{Второе достаточное условие: } (\delta^4 F)_{\theta, V, N, a} &> 0 \end{aligned} \quad (6.6)$$

Можно получать и третьи и дальнейшие порядки условий.

Теперь рассмотрим пробный объём для неравновесного процесса. Внешние параметры в этой системе это θ, V, a, μ , а систему описывает большой ТД потенциал $\Omega = \Omega(\theta, V, a, \mu)$. Прделаем те же преобразования как и с ТД потенциалами выше:

$$\begin{aligned}\tilde{\theta}dS &> dE + \tilde{p}dV + \tilde{A}da - \tilde{\mu}dN, \Rightarrow, \\ (\theta dS > dE - \mu dN)_{\theta, V, a, \mu = \text{const}}, &\Rightarrow, \\ d(E - \mu N - \theta S < 0)_{\theta, V, a, \mu = \text{const}}, &\Rightarrow, \\ (d\Omega < 0)_{\theta, V, a, \mu = \text{const}} &\end{aligned} \quad (6.7)$$

Далее также воспользуемся нулевым началом термодинамики и получим условия:

$$\Omega_{\text{равновесное}} = (\min \Omega)_{\theta, V, a, \mu = \text{const}} \quad (6.8)$$

$$\begin{aligned}\text{Необходимое условие: } (\delta\Omega)_{\theta, V, a, \mu} &= 0 \\ \text{Достаточное условие: } (\delta^2\Omega)_{\theta, V, a, \mu} &> 0\end{aligned} \quad (6.9)$$

Рассмотрим последний вариант модели стенок рис 6.1. Такую систему описывает потенциал Гиббса $G(\theta, p, N, a)$. Начнём вывод условия равновесия:

$$\begin{aligned}\tilde{\theta}dS &> dE + \tilde{p}dV + \tilde{A}da - \tilde{\mu}dN, \Rightarrow, \\ (\theta dS > dE + p dV)_{\theta, p, a, N = \text{const}}, &\Rightarrow, \\ d(E - \theta S + pV < 0)_{\theta, p, a, N = \text{const}}, &\Rightarrow, \\ (dG < 0)_{\theta, p, a, N = \text{const}} &\end{aligned} \quad (6.10)$$

Тогда получаем условия равновесия:

$$G_{\text{равновесное}} = (\min G)_{\theta, p, a, N = \text{const}} \quad (6.11)$$

$$\begin{aligned}\text{Необходимое условие: } (\delta G)_{\theta, p, a, N} &= 0 \\ \text{Достаточное условие: } (\delta^2 G)_{\theta, p, a, N} &> 0\end{aligned} \quad (6.12)$$

Так как θ, V, a, μ фиксированные параметры, то вариация может происходить по химическому потенциалу или объёму ТД системы.



Рис. 6.1. Иллюстрация системы под поршнем с тонкими стенками

Условия равновесия и устойчивости пространственно однородной термодинамической системы

Все результаты данного параграфа будут представлять экспериментально наблюдаемые величины.

Снова обратимся к потенциалу Гиббса θ, p, a, N и модели стенок рис.6.1. И рассмотрим устойчивость системы к механическому воздействию. В таком случае варьироваться будет именно объём $\delta V \neq 0$.

$$\begin{aligned} \Delta G &= (G_{\text{неравновесное}} - G_{\text{равновесное}})_{\theta, p, a, N = \text{const}} = (\tilde{G} - G)_{\theta, p, a, N} = \\ &= \delta G + \delta^2 G + \dots > 0 \end{aligned} \quad (6.13)$$

Теперь распишем вариации потенциала Гиббса:

$$\delta G = \delta(F + pV)_{\theta, p, a, N} = \left[\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\theta, N, a} + p \right] \delta V = 0 \quad (6.14)$$

Так как это необходимое условие, а $\delta V \neq 0$, то получаем следующее выражение:

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\theta, N, a} = p \quad (6.15)$$

Такой результат мы уже получали в 4 лекции в системе 4.26. Мы подтвердили старый результат. Во второй вариации по определению зависимость от давления p линейная. Тогда вторая вариация по объёму даст ноль у члена с давлением p и тогда нас интересует вариация только по свободной энергии:

$$\delta^2 G = \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{\theta, N, a} (\delta V)^2 > 0 \quad (6.16)$$

Однозначно можно определить знак производной $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{\theta, N, a}$, а также посчитать, чем она является:

$$0 < \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{\theta, N, a} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\theta, N, a} \quad (6.17)$$

Тогда достаточное условие теперь выглядит так:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\theta, N, a} < 0 \quad (6.18)$$

Из простых рассуждений школьного уровня понятно, что данное условие является логичным и обоснованным. С другим знаком неравенства система будет неустойчива, она будет либо «схлопываться» либо «разбегаться».

Пусть теперь:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta, N, a} = 0 \quad (6.19)$$

Тогда теперь возвращаемся к выражению 6.13 и расписываем следующие члены в ряду вариации, учитывая, что первые два члена «занулились»:

$$\Delta G = \delta^3 G + \delta^4 G \dots > 0 \quad (6.20)$$

В идеальном газе вторая вариация асимптотически стремится к нулю только при бесконечном объёме. Это видно из анализа условия 6.18. Но если рассмотреть изотерму (при некоторой критической температуре) газа Ван-дер-Вальса при больших температурах и постоянном количестве частиц, то обнаружим наличие точки, где выполнено условие 6.19.

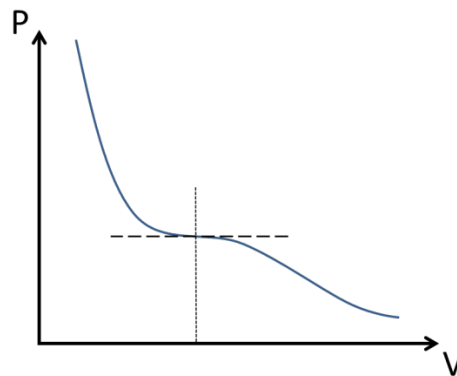


Рис. 6.2. График изотермы на pV -диаграмме для газа Ван-дер-Вальса. Штриховой линией обозначена касательная.

Тогда теперь распишем третий вариационный член, учитывая, что данный член третьей степени является знакопеременным, а нам необходимо соблюсти знакоопределённость всей вариации 6.13. Тогда получаем второе необходимое условие:

$$\delta^3 G = \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 F}{\partial V^3}\right)_{\theta, N, a} (\delta V)^3 = 0, \Rightarrow, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{\theta, N, a} = 0 \quad (6.21)$$

Теперь четвёртая вариация даёт второе достаточное условие:

$$\delta^4 G = \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 F}{\partial V^4} \right)_{\theta, N, a} (\delta V)^4 > 0, \Rightarrow, \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \right)_{\theta, N, a} < 0 \quad (6.22)$$

Критическая точка:

$$\begin{cases} p = p(\theta, N, a, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\theta, N, a} \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\theta, N, a} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{\theta, N, a} = 0 \end{cases} \quad (6.23)$$

Для модели Ван-дер-Ваальса существует единственное решение такой задачи. Однако не исключено существование систем с множеством решений системы 6.23. Также существует дополнительное условие 6.22, которое является *условием устойчивости*.

Теперь рассмотрим свободную энергию как функцию $F = E - \theta S = F(\theta, V, N, a)$, при условии, что θ, V, N, a неизменные величины, а свободная энергия есть функция $E = E(S, V, N, a)$, тогда энтропию можно рассматривать как варьируемый параметр свободной энергии ТД системы.

$$\delta(F)_{\theta, V, N, a} = \delta(E - \theta S)_{\theta, V, N, a} = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{\theta, N, a} - \theta \right] \delta S = 0 \quad (6.24)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N, a} = \theta \quad (6.25)$$

Снова получаем уравнение идентичное уравнению состояния как результат вариационного принципа:

$$\delta^2 F = \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V, N, a} (\delta S)^2 > 0, \Rightarrow, \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V, N, a} > 0 \quad (6.26)$$

Теперь рассмотрим результат формулы 6.26 используя 6.25:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V, N, a} = \left(\frac{\partial \theta}{\partial S} \right)_{V, N, a} > 0 \quad (6.27)$$

Далее необходимо рассмотреть выражение 6.27 подробнее, используя простейшие математические преобразования и знание следствий II начала термодинамики:

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial S}\right)_{V,N,a} = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)_{V,N,a}} \frac{\theta}{C_{V,N,a}} > 0, \Rightarrow, \quad C_{V,N,a} > 0 \quad (6.28)$$

Если рассмотреть потенциал Гиббса используя такую же последовательность действий, то результат был бы $C_{p,N,a} > 0$.

Далее вспомним соотношение:

$$C_{p,N,a} - C_{V,N,a} = -\theta \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_{V,N,a}^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta,N,a}} \quad (6.29)$$

Проанализируем, выражение 6.29 и заметим, что $\theta > 0$, $\left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_{V,N,a}^2 \geq 0$ исходя из того, что это квадрат, а $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta,N,a} < 0$, если не нарушать первое достаточное условие устойчивости. В случае приближения к критической точке:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta,N,a} \rightarrow 0, \quad C_{p,N,a} - C_{V,N,a} \rightarrow \infty, \Rightarrow, \quad C_{p,N,a} > C_{V,N,a} > 0 \quad (6.30)$$

Используя потенциал Гиббса мы лишились бы оценки для $C_{V,N,a}$

Общие условия равновесия фаз в ТД-системах

Рассмотрим систему под поршнем, в которой будет существовать, например, вода в двух агрегатных состояниях – в двух **фазах**. Короткое и неполное определение: **фаза** – гомогенная часть гетерогенной системы. Чтобы дополнить его, определим, что между фазами есть **раздел фаз** (граница) – место в пространстве, на котором конечным скачком (а не непрерывно) меняется хотя бы один ТД параметр. В нашем примере скачком меняется концентрация частиц. В многофазной системе должны быть границы.

Рассмотрим двухфазную систему (рис.6.3), в которой будет находиться вода и её насыщенный пар. Пар насыщенный так как рассматривается равновесное состояние.

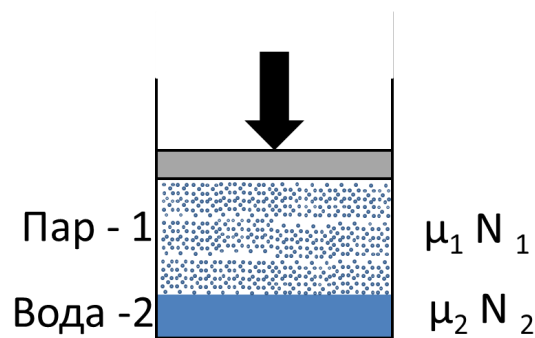


Рис. 6.3. Иллюстрация рассматриваемой двухфазной системы.

Так как система под поршнем, то необходимо использовать потенциал Гиббса $G(\theta, p, N, a)$. Причём вспомним об уравнении 6.11, а по определению запишем:

$$G = G_1 + G_2 = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 \quad (6.31)$$

Но помним, что химический потенциал зависит только от интенсивных параметров $\mu = \mu(\theta, p, a)$, тогда запишем вариацию:

$$(\delta G)_{\theta, p, a, N} = \mu_1 \delta N_1 + \mu_2 \delta N_2 = 0 \quad (6.32)$$

Но заметим, что в нашей системе частицы не рождаются и не уничтожаются $N_1 + N_2 = N = const$, тогда $\delta N_1 + \delta N_2 = 0$. Тогда выражение в уравнении 6.32 остаётся один варьируемый параметр:

$$(\delta G)_{\theta, p, a, N} = (\mu_1 - \mu_2) \delta N_1 = 0, \delta N_1 \neq 0, \Rightarrow \mu_1(\theta, p, a) = \mu_2(\theta, p, a) \quad (6.33)$$

При этом $\mu_1(\theta, p, a)$ и $\mu_2(\theta, p, a)$ – разные функции состояния, однако в двухфазной системе они дают совпадающие значения.

Если рассматривать переход к равновесию, то нет равенства вариаций числа частиц. Поток частиц идёт из одной области в другую. Причём анализируя достаточное условие равновесия, нам станет ясно, что поток идёт из области с большим химическим потенциалом в область с меньшим потенциалом. Но при этом при приближении системы к равновесию химические потенциалы стремятся друг к другу, исходя из условия 6.33. Значит, химический потенциал в такой системе зависит от числа частиц.

Теперь ещё проанализируем выражение 6.33 при $a = 0$. Заметно станет то, что в состоянии равновесия давление будет являться функцией от температуры $p = p(\theta)$. Причём этой функцией будут задаваться условия равновесия фаз. Назовём график (рис.6.4) такой функции - **кривая равновесия фаз**.

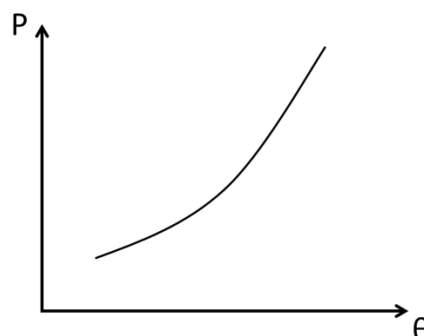


Рис. 6.4. Кривая равновесия фаз.

Правила фаз Гиббса

Компонента – вещество, отличающееся от других частей системы своим химическим составом.

Рассмотрим систему в которой есть k компонент, и n фаз. Фазы нумеруем индексом i , а компоненты α . Рассмотрим μ_i^α . Очевидно, что функция этого химического потенциала зависит от общей температуры и давления, но что важно понимать, что также она будет зависеть от соседних компонент.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha(p, \theta, n_i^1, \dots, n_i^N) \quad (6.34)$$

При этом «концентрации» n , это величины удельные. Определим концентрацию как

$$n_i^\alpha = \frac{N_i^\alpha}{\sum_{\alpha=1}^k N_i^\alpha}, \Rightarrow, \sum_{\alpha=1}^k n_i^\alpha = 1 \quad (6.35)$$

Теперь понятно, что здесь под концентрациями понимаются пропорции в отношении количества вещества. Тогда количество переменных P в функции 6.34 $P = 2 + (k - 1)$, второе слагаемое на единицу меньше чем число компонент, так как есть условие нормировки в 6.35. Теперь определим число уравнений. Рассмотрим α компоненту в разных фазах. Каждая граница даёт равенство химических потенциалов, тогда получаем:

$$\mu_1^\alpha = \mu_2^\alpha = \dots = \mu_n^\alpha \quad (6.36)$$

Видно, что из выражения 6.36 следует $n - 1$ уравнений. Но в системе имеется k компонент и аналогичные 6.36 выражения можно записать для каждой из них. Тогда число уравнений будет $k(n - 1)$.

Число переменных составляется из одинаковых для всех температур и давлений, а также для каждой фазы $k - 1$ концентраций. Тогда общее число переменных $2 + n(k - 1)$. Тогда построим число ТД степеней свободы. По аналогии с механическими степенями свободы системы, это разность количества переменных и количества уравнений:

$$f = 2 + n(k - 1) - k(n - 1) = 2 + k - n \quad (6.37)$$

Выражение 6.37 и называется **правило фаз Гиббса**.

- Тогда видно, что для однофазной и однокомпонентной системы количество степеней свободы $f = 2$. Не сложно догадаться, что система

будет описываться уравнением $p = p(\theta, v)$. Внешние поля выключены, напомним.

- В случае двухфазной однокомпонентной системы $f = 1$, следовательно, $p = p(\theta)$. То есть речь идёт о кривой равновесия фаз.
- Если число компонент равно трём, то $f = 0$. Назовём это «*тройная точка*».

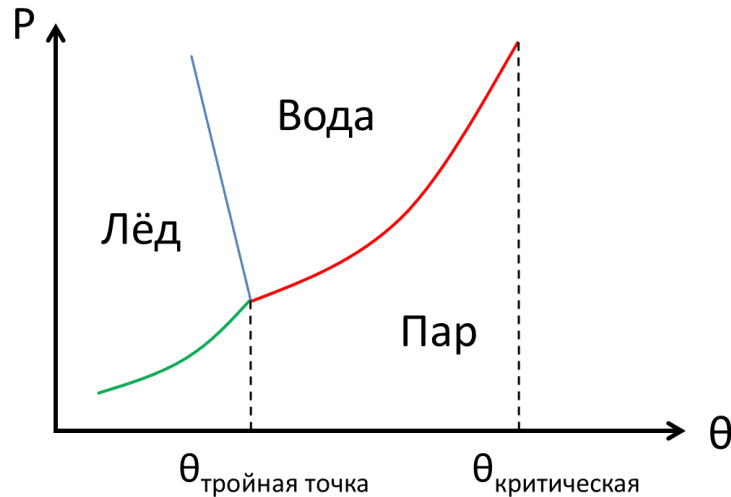


Рис. 6.5. Фазовая диаграмма воды

Условие равновесия ТД-системы во внешнем статическом поле

Поле будет являться квазистатическим по времени. Само поле является макроскопическим, значит, масштаб изменений не виден на уровне микрочастиц. Обозначать такой потенциал будем $U(\vec{r})$. Теперь формализуем микроскопичность потенциала с помощью ряда Тейлора:

$$\left| \frac{\Delta U}{U} \right|_{\lambda} = \frac{\left| \frac{\partial U}{\partial \vec{r}} \right| \lambda}{U} \ll 1 \quad (6.38)$$

Длина свободного пробега обозначена за λ . \bar{r} - среднее расстояние между частицами, тогда по мере сгущения $\lambda \geq \bar{r}$. L - размер системы. Заметим, что для газовой ТД системы существуют три характерных длины L, λ, \bar{r} . Эти параметры дают ограничения на дробление системы на подсистемы.

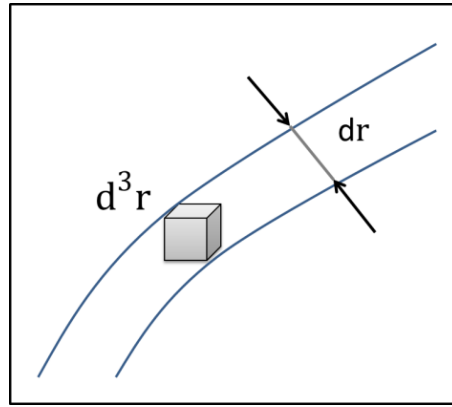


Рис. 6.6. Иллюстрация выделения объёма и слоёв в ТД системе.

Разобьём систему на слои (Рис.6.6) толщиной Δx , причём условия на толщину будут следующие:

$$L \gg \Delta x \gg \lambda \geq \bar{r}, \quad \left| \frac{\Delta U}{U} \right|_{\Delta x} \leq 1 \quad (6.39)$$

Теперь в этом слое выделим объём d^3r . Причём в объёме достаточно большое число частиц, чтобы считать его ТД системой. Тогда число частиц в этом объёме:

$$N(d^3r) = n(\vec{r})d^3r = \frac{d^3r}{v} \quad (6.40)$$

Тогда внутренняя энергия системы складывается из энергии невзаимодействующего вещества и потенциала взаимодействия частицы. Воспользуемся свойствами аддитивности внутренней энергии, представляя её через удельную величину, и получим:

$$E(d^3r) = (\varepsilon + U(\vec{r})) \frac{d^3r}{v} \quad (6.41)$$

Теперь попробуем получить энтропию, исходя из тех же свойств аддитивности энтропии:

$$S(d^3r) = s \frac{d^3r}{v} \quad (6.42)$$

Свободную энергию можно выразить через внутреннюю энергию и энтропию. Используя выражения 6.41 и 6.42, получаем:

$$F(d^3r) = (\varepsilon - \theta s + U(\vec{r})) \frac{d^3r}{v} \quad (6.43)$$



Лекция 7. Равновесие фаз в ТД-системах

Условие равновесия ТД-системы во внешнем статическом поле (продолжение)

Необходимо построить свободную энергию всей системы. Используем уравнение 6.43:

$$F(\theta, V, N, a) = \int_{(V)} (f + U(\vec{r})) \frac{d^3r}{v(\vec{r})} \quad (7.1)$$

Выражение 7.1 подразумевает, что число частиц известно, но тогда нужно сначала найти его:

$$N = \int_{(V)} \frac{d^3r}{v(\vec{r})} = const \quad (7.2)$$

Необходимым условием равновесия является минимум свободной энергии. Уравнения 7.1 и 7.2 имеют смысл задачи на поиск условного экстремума. С помощью математики мы можем свести задачу на поиск условного экстремума к задаче на поиск безусловного экстремума, но для более сложной функции. Введём эту функции:

$$F' = \int_{(V)} (f(\theta, v) + U(\vec{r})) \frac{d^3r}{v(\vec{r})} + \mu_0 \left(N - \int_{(V)} \frac{d^3r}{v(\vec{r})} \right) \quad (7.3)$$

Интегрирование всегда происходит по всему объёму системы. μ_0 – неопределённый множитель. Теперь необходимо построить вариацию свободной энергии по удельному объёму, или концентрации:

$$(\delta F')_{\theta, V, N, a} = 0 \quad (7.4)$$

$$\int_{(V)} \left(\left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_{\theta} \frac{1}{v} - \frac{1}{v^2} (f + U) + \frac{\mu_0}{v^2} \right) \delta v d^3r = 0$$

Используя знания математики, очевидно, что подынтегральное выражение в 7.4 должно быть равно нулю. Домножая его на v^2 , получаем:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_{\theta} v - (f + U) + \mu_0 = 0 \quad (7.5)$$

Вспомним, что производная в уравнения 7.5 равна давлению с минусом, исходя из системы уравнений 4.26. Тогда формулу 7.5 преобразуем к следующему виду:

$$pv + f + U(\vec{r}) = \mu_0 \quad (7.6)$$

При этом мы знаем, что $pv + f = \mu$, тогда формула 7.6 становится равна:

$$\mu + U(\vec{r}) = \mu_0 = const \quad (7.7)$$

Это выражение является условием равновесия для ТД системы во внешнем статическом поле и важным условием, что температура постоянна.

Без вывода введём формулу при постоянной энтропии:

$$h + U(\vec{r}) = h_0 = const \quad (7.8)$$

h - удельная энтальпия. Эта формула введена для того, чтобы показать, что выражение 7.7 справедливо только для системы в термостате.

Для полного решения нашей задачи со свободной энергией осталось лишь найти μ_0 . Находим его из условия 7.2.

Пример

Рассмотрим газовую систему:

$$\begin{cases} c_v = const \\ pv = \theta \end{cases} \quad (7.9)$$

Вся эта система будет находиться в поле силы тяжести Земли: $U = mgz$. Тогда для внутренней энергии запишем следующую систему уравнений состояния, используя 2.26 и условие 7.9:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right)_v &= c_v \\ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\theta &= \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v - p = \theta \frac{1}{v} - \frac{\theta}{v} = 0 \end{aligned} \quad (7.10)$$

Тогда можно получить внутреннюю энергию только как функцию температуры:

$$\varepsilon(\theta) = c_v \theta + \varepsilon_0 \quad (7.11)$$

Тогда теперь строим энтропию, также пользуясь результатами полученными во второй лекции:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_v = \frac{c_v}{\theta} \quad (7.12)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\theta = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v = \frac{1}{v}$$

Тогда сама энтропия, полученная путём интегрирования выражения 7.12 будет равна:

$$s(\theta, v) = c_v \ln \theta + \ln v + s_0 \quad (7.13)$$

Теперь есть все составляющие химического потенциала системы: теплоёмкость и модельные уравнения (калорическое и термические уравнения).

$$\mu = \varepsilon - \theta s + p v \quad (7.14)$$

$$\mu = (c_v \theta + \varepsilon_0) - \theta(c_v \ln \theta + \ln \theta - \ln p + s_0) + \theta = \varphi(\theta) + \theta \ln p$$

Для вывода воспользовались формулой разности логарифмов и вторым уравнением системы 7.9. Тогда очевидно получаем следующий вид формулы 7.7 для нашего вида потенциальной энергии взаимодействия:

$$\varphi(\theta) + \theta \ln p + mgz = \mu_0 \quad (7.15)$$

Теперь выразим давление

$$p = p_0 e^{-\frac{mgz}{\theta}} \quad (7.16)$$

Это барометрическая формула для плоской Земли. Однако данная формула справедлива только для одного-двух километров над уровнем Земли, так как температура атмосферы заметно меняется с высотой. Так как температура фиксирована, то давление пропорционально концентрации (следствие из основного уравнения молекулярно-кинетической теории). Тогда уравнение 7.16 переходит в следующий вид:

$$n = n_0 e^{-\frac{mgz}{\theta}} = n_0 e^{-\frac{U(\vec{r})}{\theta}} \quad (7.17)$$

Выражение 7.17 называется **распределение Больцмана**. Далее мы познакомимся с ним подробнее в разделе статистики.

Фазовые переходы 1-го рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Фазовый переход – переход из одной фазы в другую. Переходы первого рода связаны с первой производной химического потенциала. Поэтому необходимо

обратиться либо к дифференциалу химического потенциала, либо к дифференциалу потенциала Гиббса. Мы выразим дифференциал $d\mu$ через потенциал Гиббса:

$$d\mu = -sd\theta + vd p \quad (7.18)$$

Поля не рассматриваем.

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial\theta}\right)_p = -s$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_\theta = v \quad (7.19)$$

Тогда более строго определим **фазовый переход первого рода** – процесс, в котором производные системы уравнений 7.19 претерпевают конечный скачок на границе раздела фаз. Скачок удельного объёма аналогичен скачку концентрации. Тогда первое уравнение системы 7.19 можно домножением на температуру перехода преобразовать в теплоту перехода.

Снова рассмотрим кривую фазового перехода рис.7.1.

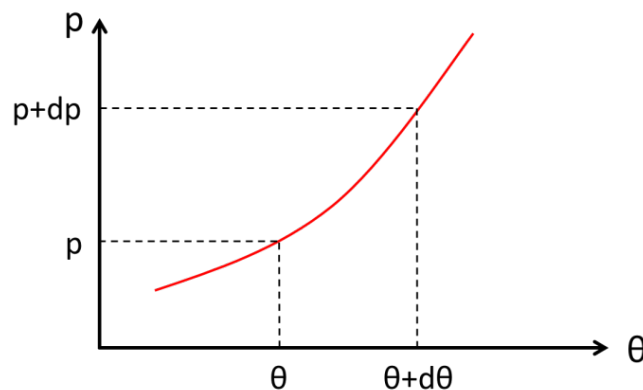


Рис. 7.1. Кривая фазового перехода в координатах давления и температуры системы

Теперь можно рассмотреть скачок производных при переходе из одного состояния ТД равновесия в другое с изменением фазы:

$$\Delta s = s_2 - s_1 \neq 0$$

$$\Delta v = v_2 - v_1 \neq 0 \quad (7.20)$$

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = 0$$

Третье уравнение справедливо, так как речь идёт о равновесных состояниях. Нашей новой функцией будет $\Delta\mu(\theta, p) = 0$. Тогда для рассматриваемых состояний будет справедливо следующее соотношение:

$$0 = \Delta\mu(\theta + d\theta, p + dp) - \Delta\mu(\theta, p) = \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial\theta}\right)_p \Delta\theta + \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial p}\right)_\theta \Delta p \quad (7.21)$$

В силу коммутативности операций взятия производной и разности $\Delta\mu$, получаем следующее:

$$\begin{aligned} 0 = \Delta\mu(\theta + d\theta, p + dp) - \Delta\mu(\theta, p) &= \Delta\left(\frac{\partial\mu}{\partial\theta}\right)_p \Delta\theta + \Delta\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_\theta \Delta p = \\ &= -\Delta s \Delta\theta + \Delta v \Delta p = 0 \end{aligned} \quad (7.22)$$

Используем предельный переход $\frac{\Delta p}{\Delta\theta} = \frac{dp}{d\theta}$ при $\Delta\theta \rightarrow 0$. Тогда из выражения 7.22 получаем:

$$\frac{\Delta p}{\Delta\theta} = \frac{dp}{d\theta} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\theta \Delta s}{\theta \Delta v} = \frac{q_{12}}{\theta(v_2 - v_1)} \quad (7.23)$$

В конечном виде получаем *уравнение Клапейрона-Клаузиуса*:

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{q_{12}}{\theta(v_2 - v_1)} \quad (7.24)$$

q_{12} – *удельная теплота перехода*.

Интегрированием из выражения 7.24 можно получить зависимость давления насыщенного пара от температуры, а также зависимость температуры фазового перехода от внешнего давления.

Лекция 8. Фазовые переходы 2-го рода.

Фазовые переходы 1-го рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса (Продолжение)

Рассмотрим в частном случае для воды: экспериментальные данные и теоретические.

Для начала рассмотрим процесс парообразования: пар занимает объем куда больший, чем вода, соответственно $v_2 - v_1 > 0$. Также мы знаем, что процесс парообразования - это процесс, требующий энергии, тогда $q_{12} > 0$. Тогда для воды уравнение Клапейрона-Клаузиуса $\frac{dp}{d\theta} > 0$. Напомним, что температура в нашем рассмотрении положительна.

Теперь процесс плавления льда: $q_{12} > 0$, но для удельного объёма $v_2 - v_1 < 0$ (вода плотнее льда). Значит $\frac{dp}{d\theta} < 0$.

Анализируя эти два пункта, можно увидеть, что кривая фазового равновесия в случае парообразования это монотонно возрастающая функция, а для плавления льда, фазовая кривая – монотонно убывающая функция. И так как разности удельных объёмов «лёд-вода» и «вода-пар» значительно различаются, причём разность меньше в случае перехода изо льда в воду. Понимая, что разница стоит в знаменателе, можем сказать, что наклон кривой «круче» у фазового перехода плавления льда.

Также возможен переход изо льда в пар: $q_{12} > 0$, но для удельного объёма $v_2 - v_1 > 0$ (вода плотнее льда). Значит $\frac{dp}{d\theta} > 0$. Понятно, что в данном случае кривая наклонена ещё меньше, чем в переходе «вода-пар».

Итог анализа всех процессов продемонстрирован на рис. 8.1.

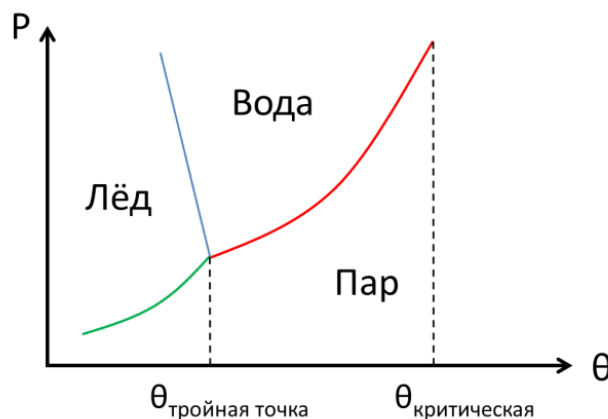


Рис. 8.1. Кривые фазового равновесия для воды.

Температура $\theta_{\text{тройная точка}} \approx 0^\circ\text{C}$ при условии давления на два порядка ниже атмосферного. Новые шкалы Цельсия перемещают ноль в тройную точку из

температуры фазового перехода «лёд-вода». В первоначальном варианте шкала Цельсия была перевернута: за 100 градусов бралась температура плавления льда, а за 0 кипение воды.

Теперь скажем, что $\theta_{\text{критическая}} \approx 374^\circ\text{C}$ (при давлении на два порядка выше нормального).

Уравнение Ван-дер-Ваальса. Правило Максвелла.

Запишем уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{\theta}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (8.1)$$

Известно, что $a, b - \text{const}$, причём положительные величины. Известна интерпретация: коэффициент a – учёт притяжения на больших расстояниях, а b – учёт отталкивания частиц на малом расстоянии. Такое определение этих величин условно и подходит только для первого знакомства, далее увидим, что всё куда сложнее. Об этом мы поговорим ближе к последней лекции семестра.

Рассмотрим изотермы такой модели. Очевидно, что мы рассматриваем случай, где $v - b > 0$. Все изотермы будут иметь асимптоту в точке $v = b$. Тогда при низких температурах можно получить первый член уравнения 8.1 меньше, чем второй, тогда график изотермы будет выглядеть, как показано на рис 8.2. В случае чуть более высоких температур изотерма уходит из отрицательной области давления.

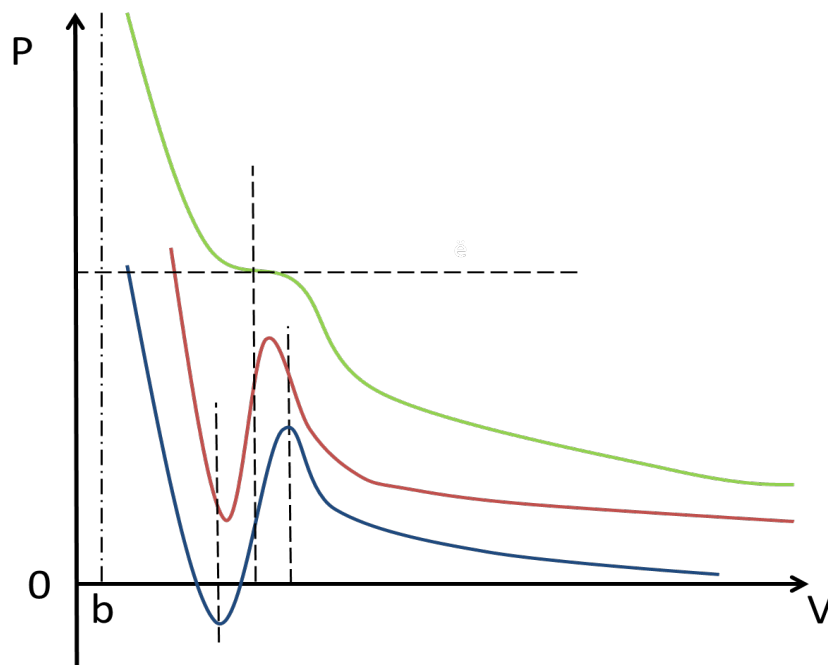


Рис. 8.2. Изотермы газа Ван-дер-Вальса. Зелёным обозначена изотерма при критической температуре, синим – при низких температурах, красным – при промежуточных температурах.

Из графика изотерм газа Ван-дер-Вальса видно, что

- Существуют изотермы, при которых давление может принимать отрицательные значения, что не соответствует действительности, а значит, существуют ограничения на данную модель.
- Все изотермы до какой-то критической температуры $\theta_{\text{критическая}}$ имеют по одному минимуму и максимуму.
- Минимумы и максимумы сливаются по мере приближения температуры к критической. В критической точке существует только точка перегиба.
- В критической точке давление и объём также можно назвать критическими, так как они заданы.
- Изотермы с температурой больше критической не имеют никаких особых точек.
- До минимума изотерма описывает жидкость, после максимума - газ.

Уравнение Ван-дер-Вальса может описывать двухфазные состояния. Но для этого изотерма должна удовлетворять двум условиям, полученным в шестой лекции.

$$\begin{aligned} \mu_1(\theta, p) &= \mu_2(\theta, p) \\ p &= p(\theta), \Rightarrow, \quad \frac{dp}{dV} = 0 \end{aligned} \quad (8.2)$$

То есть должна существовать горизонталь. Правило её выбора и описывает правило Максвелла.

Рассмотрим изотерму (рис.8.3), которая имеет отрицательные давления. Такая зависимость явно ошибочна. Отметим две точки: объём, при котором в жидкости начинает возникать пары $v_{\text{жид}}$, и объём при котором в газе (насыщенном паре) начинают возникать капли жидкости $v_{\text{пара}}$. Эти две точки уже описывают состояния равновесия фаз. Кривая давления, соединяющая эти две точки должна зависеть только от температуры, а следовательно быть горизонтальной.

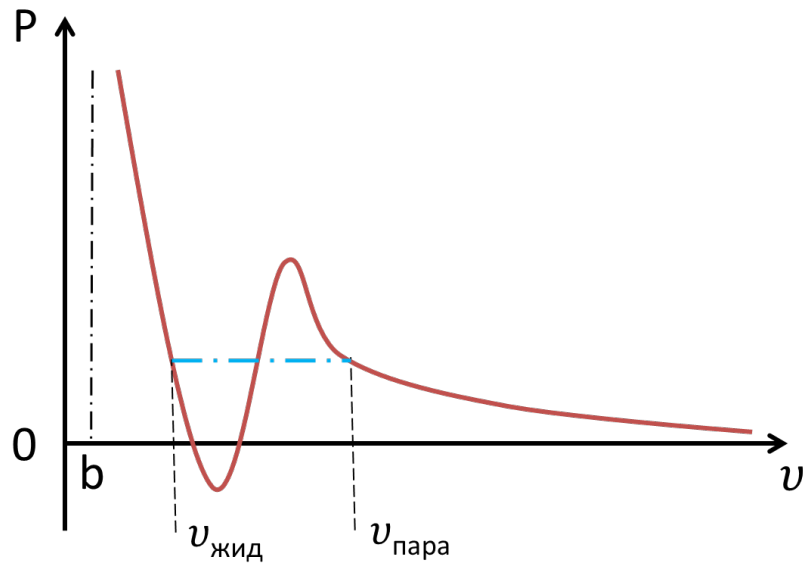


Рис. 8.3. Изотерма газа Ван-дер-Вальса и прямая фазового равновесия на ней (голубым цветом).

Причём, исходя из условий 8.2. и обозначений на графике получим:

$$\mu_{\text{пара}}(\theta, p) = \mu_{\text{пара}}(\theta, p(\theta, v_{\text{пара}})) = \mu_{\text{жид}}(\theta, p(\theta, v_{\text{жид}})) \quad (8.3)$$

Существует также третья точка, но она имеет неустойчивое равновесие.

Уравнение 8.3. подсказывает, что для описания этой системы нужно использовать свободную энергию. Тогда воспользуемся удельной свободной энергией для вывода:

$$\begin{aligned} \mu &= f - pv \\ f(\theta, v_{\text{жид}}) + pv_{\text{жид}} &= f(\theta, v_{\text{пара}}) + pv_{\text{пара}} \\ p(v_{\text{пара}} - v_{\text{жид}}) &= -(f(\theta, v_{\text{пара}}) - f(\theta, v_{\text{жид}})) \end{aligned} \quad (8.4)$$

Представим правую часть как интеграл:

$$p(v_{\text{пара}} - v_{\text{жид}}) = \int_{v_{\text{жид}}}^{v_{\text{пара}}} -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{\theta} dv = \int_{v_{\text{жид}}}^{v_{\text{пара}}} p(\theta, v) dv \quad (8.5)$$

Причём интегрировать придётся функцию давления, описываемую уравнением Ван-дер-Вальса.

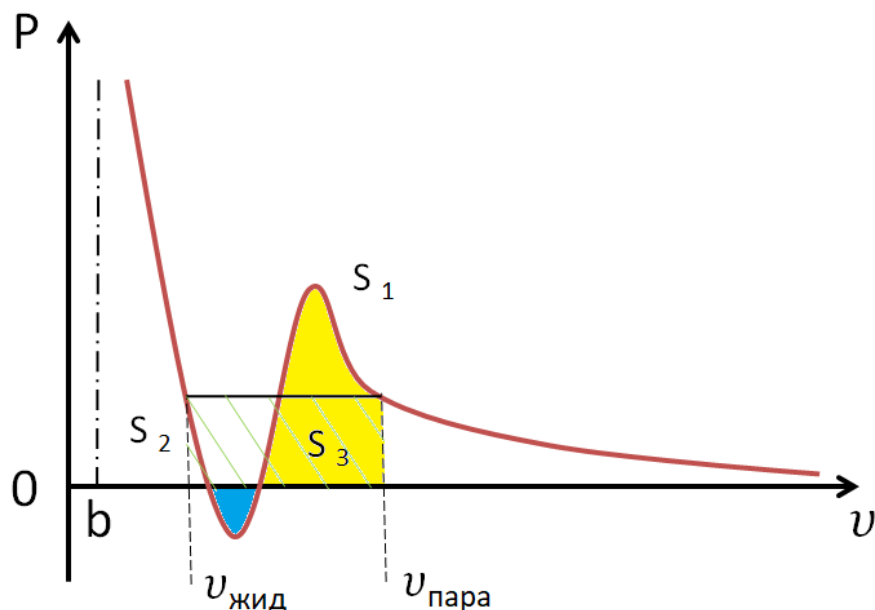


Рис. 8.4. Иллюстрация к формуле 8.5. и 8.6. S_3 – заштрихованная область, S_1 – жёлтая, S_2 – синяя

Проанализировав интеграл 8.5. мы заметим, что слева стоит площадь прямоугольника образованного прямой фазового равновесия (S_3), а слева площадь под графиком Ван-дер-Ваальса в аналогичных пределах (S_2+S_1). Тогда можно преобразовать выражение 8.5. к виду:

$$S_3 = S_1 + S_2 \quad (8.6)$$

Необходимо учесть, что S_2 имеет отрицательное значение. Полученное выражение 8.5 и его интерпретация 8.6 является **правилом Максвелла**. Это было его диссертацией.

Фазовые переходы 2-го рода. Уравнения Эренфеста.

Переходы второго рода нуждаются в том же необходимом условии равенства химических потенциалов, однако первые производные теперь непрерывны, а скачок претерпевают вторые производные химического потенциала.

$$d\mu = -sd\theta + vd\mu$$

$$\mu_1(\theta, p) = \mu_2(\theta, p), \Rightarrow, \Delta\mu = 0$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial\theta}\right)_p = s, \quad \Delta s = 0 \quad (8.7)$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_\theta = v, \quad \Delta v = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \theta^2}\right)_p = \Delta \left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_p \neq 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_\theta = \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta \neq 0$$

Теперь вспомним о перекрёстных производных. Если они есть, то они равны. Напишем их:

$$\Delta \left(-\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\theta = \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_p \neq 0 \quad (8.8)$$

Тем самым уравнениями 8.7 и 8.8 введены *фазовые переходы второго рода*.

Рассмотрим как на этой кривой (рис.8.5) меняются Δs и Δv . Очевидно, что они равны нулю по определению, но рассмотрим их изменение при «движении» по кривой фазового равновесия.

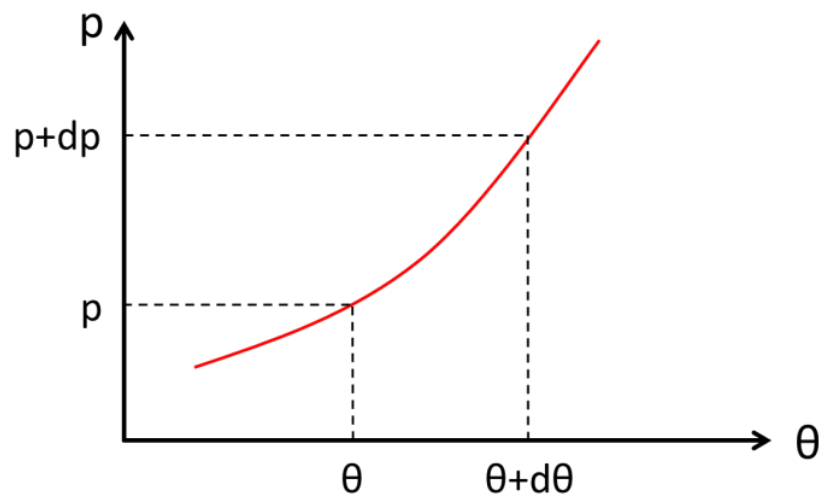


Рис. 8.5. Кривая фазового перехода.

$$\begin{cases} d(\Delta s) = \left(\frac{\partial \Delta s}{\partial p}\right)_\theta dp + \left(\frac{\partial \Delta s}{\partial \theta}\right)_p d\theta = 0 \\ d(\Delta v) = \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial p}\right)_\theta dp + \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial \theta}\right)_p d\theta = 0 \end{cases} \quad (8.9)$$

Получена система и необходимо, чтобы она имела нетривиальное решение. Это возможно только при равенстве детерминанта нулю (*из курса линейной алгебры*). Производные и являются коэффициентами этих уравнений. Попробуем преобразовать

их. Так операция взятия производной и разность являются линейными, то их можно менять местами:

$$\left(\frac{\partial \Delta s}{\partial \theta}\right)_p = \Delta \left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_p = \Delta \left(\frac{c_p}{\theta}\right) = \frac{\Delta c_p}{\theta} \quad (8.10)$$

Здесь мы воспользовались также определением теплоёмкости для произвольного процесса, в данном случае процесс изобарический и теплоёмкость такая же. И важно, что температура постоянна, тогда можно точно определить, что меняется в процессе.

Рассмотрим другую производную из системы 8.9:

$$\left(\frac{\partial \Delta s}{\partial p}\right)_\theta = \Delta \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\theta = \Delta \left(-\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p = \left(-\frac{\partial \Delta v}{\partial \theta}\right)_p \quad (8.11)$$

Получилось, что одна производная равна другой с точностью до знака. Рассмотрим последнюю производную:

$$\left(\frac{\partial \Delta v}{\partial p}\right)_\theta = \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta \quad (8.12)$$

Выражение 8.10 показывает, что в процессе фазового перехода меняется *теплоёмкость при постоянном объёме*, выражение 8.11 говорит о том, что меняется *тепловой коэффициент расширения*, а выражение 8.12 об изменении *коэффициента изотермического сжатия*.

Перепишем 8.9 в другом виде, используя выражения 8.10, 8.11 и 8.12:

$$\begin{cases} \frac{\Delta c_p}{\theta} d\theta - \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p dp = 0 \\ \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p d\theta + \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta dp = 0 \end{cases} \quad (8.13)$$

Чтобы получить нетривиальные решения мы приравняем детерминант матрицы коэффициентов к нулю, но вследствие этого одно из линейных уравнений станет зависимым от второго. Тогда мы получим систему из двух условий: одно из уравнений системы 8.13 и условие равенства нулю детерминанта этой системы, это и будет *уравнениями Эренфеста*.

$$\begin{cases} \frac{\Delta c_p}{\theta} d\theta - \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p dp = 0 \\ \frac{\Delta c_p}{\theta} \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\theta + \left[\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p \right]^2 = 0 \end{cases} \quad (8.14)$$

Теперь попробуем построить производную $\frac{\partial p}{\partial \theta}$, чтобы составить уравнение аналогичное уравнению Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} = \frac{\Delta c_p}{\theta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p} \quad (8.15)$$

Далее проанализируем второе уравнение системы 8.14. Видно, что второе слагаемое в нём однозначно положительная величина $\left[\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p \right]^2$, тогда первое $\frac{\Delta c_p}{\theta} \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\theta$ должно быть отрицательным. В первом слагаемом температура всегда положительна, тогда верным будет следующее утверждение:

$$\Delta c_p \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\theta < 0 \quad (8.16)$$

Мы знаем, что $\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\theta$ задаётся модельными уравнениями ТД системы описывающее в нашем случае каждую из фаз. Тогда мы получаем инструмент проверки моделей.

Уравнение 8.15 задаёт вид кривой на рис 8.5. Однако мы могли напрямую построить его из уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Прделаем это:

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{q_{12}}{\theta(v_2 - v_1)} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (8.17)$$

Так как для фазового перехода второго рода последнее выражение является $\frac{0}{0}$, тогда воспользуемся правилом Лопиталья, дифференцируя по температуре как параметру.

$$\frac{dp}{d\theta} = \lim_{\substack{\Delta s \rightarrow 0 \\ \Delta v \rightarrow 0}} \frac{\Delta s}{\Delta v} = \lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{\left(\frac{\partial \Delta s}{\partial \theta} \right)_p}{\left(\frac{\partial \Delta v}{\partial \theta} \right)_p} = \frac{\frac{\Delta c_p}{\theta}}{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p} \quad (8.18)$$

На семинарских занятиях есть всего один пример фазового перехода второго рода: переход магнетика из сверхпроводящего состояния в нормальное (и обратно) в отсутствие внешнего магнитного поля.

Фазовые переходы λ -типа

Если рассмотреть фазовый переход ферромагнетика из намагниченного состояния в парамагнитное с помощью нагревания выше температуры Кюри, то теплоёмкость будет меняться не «скачком». Она изменится сильно, но плавно вблизи точки Кюри. При этом теплоёмкость меняется логарифмически, значит, изменение является почти бесконечно высоким.

Представим теплоёмкость следующей формулой:

$$C_p = C_{\text{рег}} + C_\lambda \quad (8.19)$$

Первое слагаемое является стандартным поведением теплоёмкости, а второе – аномальным поведением (рис.8.6)

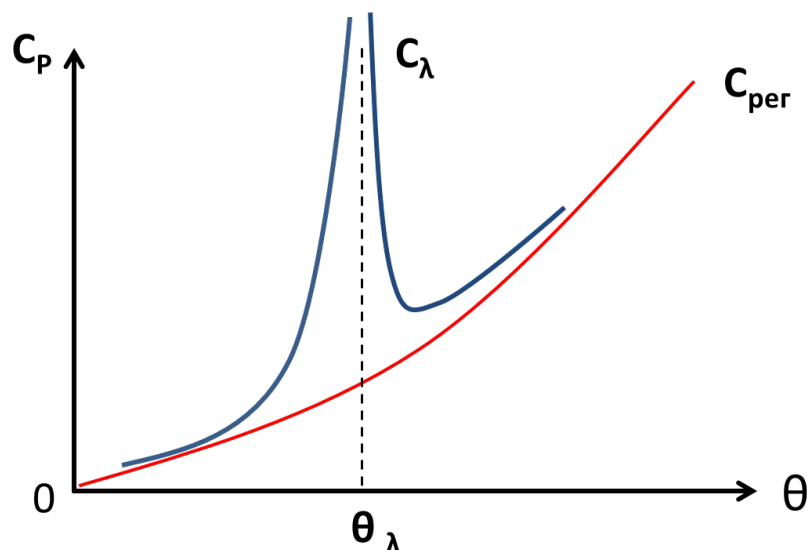


Рис. 8.6. Теплоёмкость при фазовом переходе λ -типа. Красной линией показана обычная теплоёмкость, синей, аномальная составляющая.

Далее представим аномальную теплоёмкость по некоторой формуле:

$$C_\lambda = \alpha_{1,2} \ln|\tau|, \quad (8.20)$$

$$\alpha_{1,2} > 0, \quad \tau = \frac{\theta - \theta_\lambda}{\theta_\lambda}$$

Два коэффициента $\alpha_{1,2}$, по той причине, что у нас две кривых слева и справа от критической температуры. τ – относительная температура.

Примеров таких переходов очень много: поведение бинарных сплавов (золото-серебро, перестройка решётки), фазовые переходы геля при сверхнизких температурах.

Отыщем, соответствующие аномальной теплоемкости, слагаемые в энтропии и потенциале Гиббса, чтобы понять, на что похожи переходы такого типа. Сначала найдём связь между температурой абсолютной и относительной:

$$\theta = \theta_\lambda(1 + \tau), \quad d\theta = \theta_\lambda d\tau \quad (8.21)$$

Теперь введём аномальную энтропию, полагая, что $\theta > \theta_\lambda$ (рассмотрение в этой области просто ведёт к тому, что модуль открывается с плюсом в выражении 8.20, тогда для минуса все вычисления будут аналогичны, просто с учётом знака раскрытия модуля):

$$S_\lambda = \int_{\theta_\lambda}^{\theta} \frac{C_\lambda}{\theta} d\theta \approx \int_{\theta_\lambda}^{\theta} C_\lambda \frac{d\theta}{\theta_\lambda} = -\alpha \int_0^\tau \ln \tau d\tau = -\alpha(\tau \ln \tau - \tau) \quad (8.22)$$

$$\tau = \frac{\theta - \theta_\lambda}{\theta_\lambda} \ll 1, \Rightarrow, \theta \approx \theta_\lambda$$

По результатам выражения 8.22, запишем аномальную энтропию асимптотически:

$$S_\lambda \cong -\alpha\tau \ln \tau \quad (8.23)$$

Теперь будем считать аномально слагаемое потенциала Гиббса G_λ . Для начала вспомним, что $S = - \left(\frac{\partial G}{\partial \theta} \right)_p$. Тогда пишем, что

$$G_\lambda = \int_{\theta_\lambda}^{\theta} \left(\frac{\partial G}{\partial \theta} \right)_p d\theta = - \int_{\theta_\lambda}^{\theta} S_\lambda(\theta) d\theta \cong \alpha \int_{\theta_\lambda}^{\theta} \tau \ln \tau d\theta = -\alpha\theta_\lambda \int_0^\tau \tau \ln \tau d\tau \quad (8.24)$$

Так как мы всё вычисляем асимптотически, из последнего интеграла вычислим только главную асимптотику. При малой области интегрирования (от 0 до $\tau \ll 1$) логарифм меняется слабо, тогда:

$$G_\lambda \cong \alpha\theta_\lambda \int_0^\tau \tau \ln \tau d\tau \cong \alpha\theta_\lambda \frac{\tau^2}{2} \ln \tau \quad (8.25)$$

При честном подсчёте мы бы увидели, что выражение 8.25 содержит ещё квадратичный член по τ .

Для фазового перехода первого рода $G_s \sim \tau$. При взятии производной по температуре мы и получим константу, следовательно, энтропия претерпит конечный скачок. Для перехода второго рода $G_s \sim \tau^2$. Вторая производная по температуре является константой, значит, вторые производные претерпевают скачок. Рассмотрим предел отношения выражения 8.25 к переходам первого рода и к переходам второго рода:

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow +0} \frac{\tau^2 \ln \tau}{\tau} &= 0 \\ \lim_{\tau \rightarrow +0} \frac{\tau^2 \ln \tau}{\tau^2} &= -\infty \end{aligned} \quad (8.26)$$

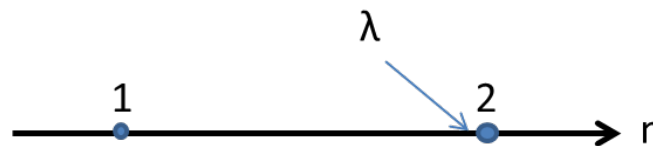


Рис. 8.7. Иллюстрация того, как близко находятся фазовые переходы λ -типа к переходам второго рода

Заметим что логарифм при малом изменении параметра, можно перебить сколь угодно малой степенной зависимостью. Тогда в терминах порядка перехода можно изобразить зависимость, представленную на рис.8.7. Существуют намёки на переходы третьего рода. Однако у них нет экспериментального подтверждения.

Нарисуем три семейства графиков для фазовых переходов каждого типа. Отметим, что зависимость теплоёмкости от температуры в фазовом переходе первого рода не повлияет на другие графики. Там может быть скачок, но в виду наличия конечной теплоты перехода это не будет иметь значения. Также видно, что графики для переходов λ -типа и переходов второго рода очень похожи.

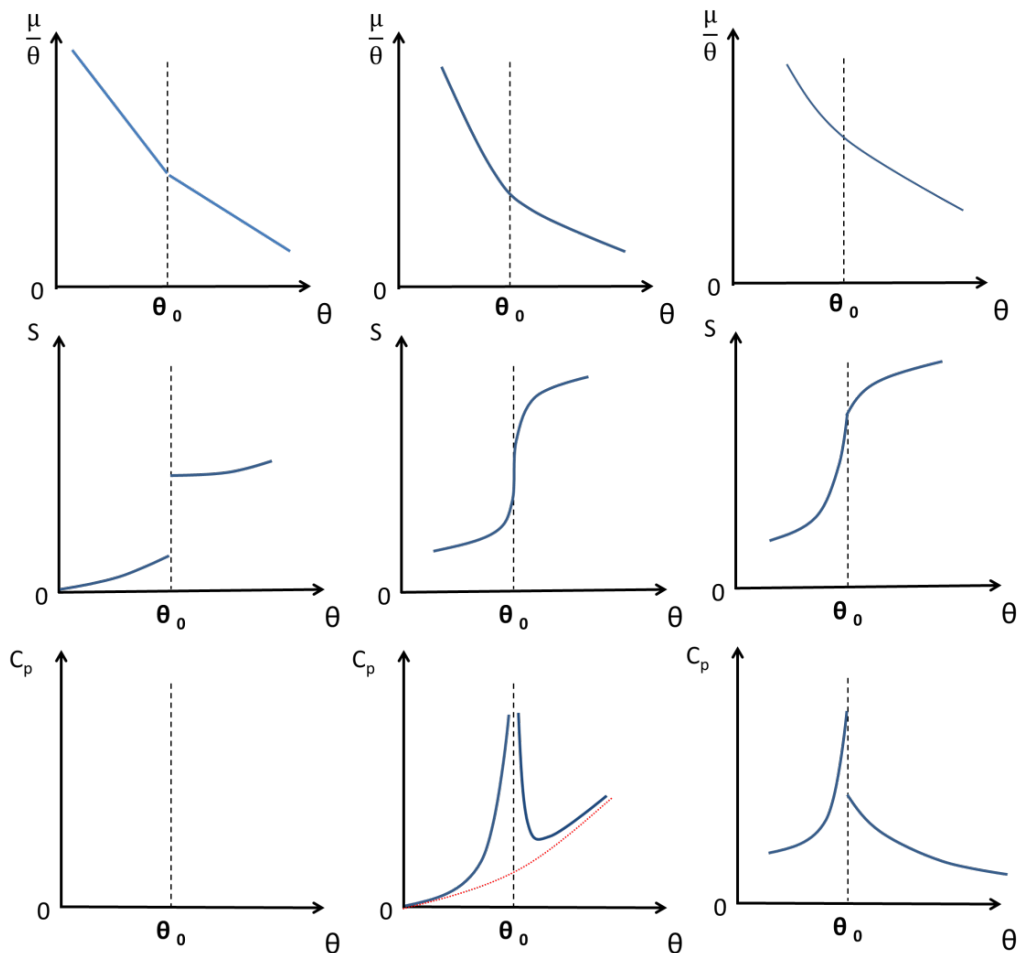


Рис. 8.8. Графики зависимости химических потенциалов (потенциалов Гиббса), энтропии и теплоёмкости при постоянном давлении от температуры для фазовых переходов первого рода (слева), λ -типа (в центре), второго рода (справа). θ_0 – обозначена температура фазового перехода.

Лекция 9. Задание системы в статистической физике

Задание ТД-системы

Термодинамическая система с точки зрения статистики это то же, что и в термодинамике:

- $1 \ll N \sim N_A \approx 6 \cdot 10^{23} < \infty$
- Существует равновесное состояние при заданных параметрах, которое достигается за конечное время. После достижения система остаётся в нём с точностью до флуктуаций неограниченно долго, если не меняются внешние параметры.
 - а) Транзитивность теплового равновесия. Если система А в равновесии с системой В и также в равновесии с системой С, то системы В и С также находятся в тепловом равновесии. Так возникает эмпирическая температура
 - б) Все внутренние параметры однозначно выражены через внешние параметры.
- Все параметры являются либо аддитивными (обозначаются заглавными буквами), либо интенсивными (обозначаются прописными).

$$\begin{aligned} F(\theta, N, a, V) &= Nf(\theta, a, v) \\ f(\theta, N, a, V) &= f(\theta, a, v) \end{aligned} \quad (9.1)$$

- Выполнены I, II и III начала термодинамики.
 - I. Вводится внутренняя энергия $E(\theta, N, a, V)$ - одинаковая для равновесных и неравновесных процессов:

$$dE = \delta Q - \delta W + \mu dN, \quad (9.2)$$

- II. Вводится энтропия $S(E, N, a, V)$:

$$\begin{aligned} \theta dS &= \delta Q \quad \text{для обратимых процессов} \\ \tilde{\theta} dS &> \delta \tilde{Q} \quad \text{для необратимых процессов} \end{aligned} \quad (9.3)$$

Также вводится абсолютная температура.

- III. $\lim_{\theta \rightarrow +0} S(\theta, N, \dots) = 0$

Задание системы это выполнение двух условий:

1. Задание внешних условий (стенок)

2. Необходимо задать модель на уровне микроскопического описания, т.е. знаем: массы (m_i), заряды (q_i), спины (\vec{s}_i), и остальные параметры N частиц. Далее необходимо понимать механику этой системы частиц.

Задачи, стоящие перед нами:

1. Получить ТД модель системы. Построить соответствующий ТД потенциал.
2. Определить предел применимости ТД модели. Теория флуктуаций.
3. Описание перехода к равновесию. Кинетика системы.

В этом семестре мы сможем решить только первую задачу.

Внешние условия:

1. Адиабатически изолированная система. Система не взаимодействует по средствам работы, теплообмена и обмена частиц.



Рис. 9.1. Иллюстрация адиабатически изолированной ТД системы

Система задаётся с помощью энтропии как ТД потенциала:

$$dS = \frac{1}{\theta} dE + \frac{p}{\theta} dV - \frac{\mu}{\theta} dN \quad (9.4)$$

2. Система в термостате. Термостат много больше рассматриваемой системы с одинарными стенками. Сначала можно рассмотреть внешнюю систему как адиабатически изолированную, а затем выбранную ТД рассматривать как часть внешней.

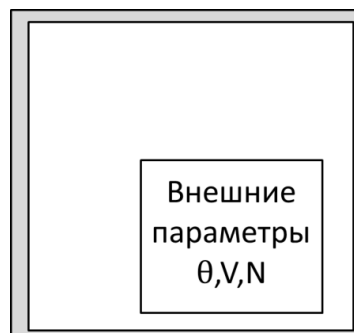


Рис. 9.2. Иллюстрация системы в термостате.

Описывается такая ТД система с помощью свободной энергии:

$$dF = -Sd\theta - pdV + \mu dN, \quad (9.5)$$

3. Выделенный объём. Выделенный объём также может быть рассмотрен как часть адиабатической системы.

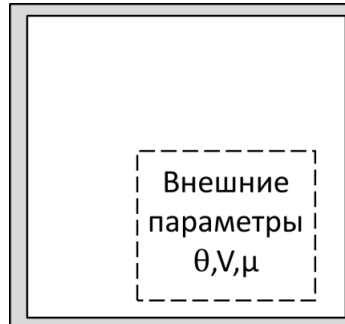


Рис. 9.3. Иллюстрация выделенного объёма в термостате.

Эта система описывается с помощью Большого ТД потенциала:

$$d\Omega = -Sd\theta - pdV - Nd\mu \quad (9.6)$$

Учтём, что обобщённая координата (a) теперь объединена с объёмом.

Теория вероятностей

Движение частиц в системе хаотичное. Это нам даёт понять факт наличия Броуновского движения. Случайные величины бывают двух типов:

Дискретная величина – такая величина A , что значение A_n реализуется с вероятностью ω_n . И справедливы следующие соотношения:

$$\sum_n \omega_n = 1 \quad (9.7)$$

$$\bar{A} = \sum_n A_n \omega_n \quad (9.8)$$

$$\overline{A^2} = \sum_n A_n^2 \omega_n \quad (9.9)$$

Непрерывная величина – такая величина $x(t)$, что вероятность её нахождения в некоторый момент времени t ($x \leq x(t) \leq x + dx$), задаётся следующей формулой:

$$\omega(x)dx = W \quad (9.10)$$

$$\int_{\Gamma_x} \omega(x) dx = 1 \quad (9.11)$$

Γ_x – область определения величины $x(t)$.

Теперь формулы для задания средних величин по аналогии с выражениями 9.9. и 9.8 выглядят в следующем виде:

$$\bar{x} = \int_{\Gamma_x} x \omega(x) dx \quad (9.12)$$

$$\overline{x^2} = \int_{\Gamma_x} x^2 \omega(x) dx \quad (9.13)$$

Также напомним следующие соотношения:

$$\overline{\Delta x} = \overline{(x - \bar{x})} = \bar{x} - \bar{x} = \bar{x} - \bar{x} = 0 \quad (9.14)$$

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2 \geq 0 \quad (9.15)$$

Выражение 9.15 является **дисперсией второго порядка**.

Статистическая независимость случайных величин x и y :

$$\omega(x, y) dx dy = \omega(x) dx \cdot \omega(y) dy \quad \text{или} \quad \omega(x, y) = \omega(x) \cdot \omega(y) \quad (9.16)$$

Теорема о свёртке

$$dx \int \omega(x, y) dy = \omega(x) dx \quad \text{или} \quad \omega(x) = \int \omega(x, y) dy \quad (9.17)$$

Механика системы. Вероятностный подход.

Рассмотрим N материальных точек. Следовательно, существуют координаты $q = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i)$, импульсы $p = (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_i)$, в сумме $6N$ переменных.

Уравнение Гамильтона

$$\begin{cases} \dot{\vec{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} \\ \dot{\vec{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{d}{dt} \vec{p}_i^{(\alpha)} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i^{(\alpha)}} \\ \frac{d}{dt} \vec{r}_i^{(\alpha)} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i^{(\alpha)}} \end{cases} \quad (9.17)$$

Индекс (α) является обозначением проекции на ось. Теперь зададим гамильтониан в частном случае. В частном – значит, нет релятивистских частиц, диссипативных сил, силы описывающие взаимодействия между частицами и поля - всегда потенциальные, парные и центральные. *Вообще говоря, молекулы и атомы – это мультиполи, которые взаимодействуют нецентральными силами.*

$$H(p, q) = T(p) + U(q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N U(\vec{r}_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \sum_{i=1}^N \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (9.18)$$

Последний член как раз и показывает, что силы центральные и парные. Первое слагаемое не даёт возможности иметь каждой частице свою, отличную от других, массу.

Вероятностный подход

Состояние системы – состояние каждой из N частиц можно изобразить точкой в **фазовом пространстве**, точкой, имеющей $6N$ координат, которая с течением времени может перемещаться в этом пространстве, создавая **фазовую траекторию**.

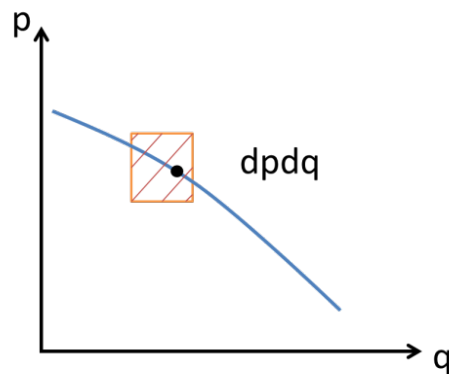


Рис. 9.4. Фазовое пространство.

Выделим в фазовом пространстве некоторый элементарный объём:

$$dpdq = \prod_{i=1}^N d^3 p_i d^3 r_i \quad (9.19)$$

Тогда вероятность, что в некоторый момент времени система находится именно в этом состоянии:

$$\omega(p, q, t) dpdq = W \left\{ \begin{array}{l} p_i^{(\alpha)} \leq p_i^{(\alpha)}(t) \leq p_i^{(\alpha)} + dp_i^{(\alpha)} \\ r_i^{(\alpha)} \leq r_i^{(\alpha)}(t) \leq r_i^{(\alpha)} + dr_i^{(\alpha)} \end{array} \right\} \quad (9.20)$$

Если в системе $\omega(p, q, t)$ нет явной зависимости от времени, то система пришла в равновесие, если зависимость от времени есть, значит, система ещё неравновесная.

Квантовая механика. Теорема о вариации.

1. Величины превращаются в операторы, которые друг с другом не коммутируют. Пример

$$[\hat{p}, \hat{q}] = \hat{p}\hat{q} - \hat{q}\hat{p} = -i\hbar \quad (9.21)$$

2. Необходимо выбрать представление, в котором мы описываем систему, так как в разных представлениях разные операторы превращаются в числа, а другие выражаются через них. Для начала выберем **координатное представление**, в нём состояние задаётся через волновую функцию $\Psi(q, t)$.
3. Среднее некоторой величины или оператора выражается через следующее соотношение:

$$\bar{F} = \int \Psi^* \hat{F} \Psi dq \quad (9.22)$$

Тогда нормировка будет определяться следующим выражением:

$$\int \Psi^* \Psi dq = 1 \quad (9.23)$$

4. Аналогом механистического уравнения Гамильтона станет **нестационарное уравнение Шрёдингера**:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \hat{H} \Psi \quad (9.24)$$

Тогда для нахождения собственных значений оператора Гамильтона \hat{H} будет использоваться **стационарное уравнение Шрёдингера**):

$$\hat{H} \Psi_{n,\alpha} = E_n \Psi_{n,\alpha} \quad (9.25)$$

Так как собственным значением оператора Гамильтона является энергия системы, причём в силу формализма она принимает дискретные значения n . А также стоит отметить, что разные состояния могут иметь одну и ту же энергию – появляются термины «**вырождение**» (явление равенства значений энергии системы при разных параметрах α) и «**кратность вырождения**» (количество вырожденных состояний)

Мы будем нумеровать не уровни, а состояния: $(n, \alpha) \Rightarrow n \Rightarrow$ могут быть $E_{n1} = E_{n2}$

Пусть оператор Гамильтона зависит от некоторого параметра λ .

$$\hat{H} = \hat{H}(\lambda), \Rightarrow, \quad \Psi = \Psi(\lambda) \quad (9.26)$$

Тогда уравнение Шрёдингера:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\lambda)\Psi_n(\lambda) &= E_n(\lambda)\Psi_n(\lambda) \\ (\hat{H} + \delta\hat{H})(\Psi_n + \delta\Psi_n) &= (E_n + \delta E_n)(\Psi_n + \delta\Psi_n) \end{aligned} \quad (9.27)$$

Положим, что $\lambda \rightarrow 0$ и, учитывая только члены первого порядка малости, получим следующее выражение из уравнения 9.27:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi_n + \delta\hat{H}\Psi_n + \hat{H}\delta\Psi_n &= E_n\Psi_n + \delta E_n\Psi_n + E_n\delta\Psi_n, \Rightarrow, \\ \delta\hat{H}\Psi_n + \hat{H}\delta\Psi_n &= \delta E_n\Psi_n + E_n\delta\Psi_n \end{aligned} \quad (9.28)$$

Тогда используем выражение 9.25 для упрощения последней формулы:

$$\delta\hat{H}\Psi_n + \hat{H}\delta\Psi_n = \delta E_n\Psi_n + E_n\delta\Psi_n \quad (9.29)$$

Необходимо ввести определение:

$$\delta\Psi_n = \sum_m C_{nm} \Psi_m \quad (9.30)$$

Проведём стандартную операцию интегрирования каждого слагаемого 9.29 с домножением на сопряжённую функцию:

$$\int \Psi_n^* \delta\hat{H}\Psi_n dq + \int \Psi_n^* \hat{H}\delta\Psi_n dq = \int \Psi_n^* \delta E_n \Psi_n dq + \int \Psi_n^* E_n \delta\Psi_n dq \quad (9.31)$$

Учитывая выражения 9.30 и вытаскивая из под знака интегрирования константы, получим:

$$\begin{aligned} \int \Psi_n^* \delta\hat{H}\Psi_n dq + \int \Psi_n^* \hat{H} \sum_m C_{nm} \Psi_m dq &= \\ = \delta E_n \int \Psi_n^* \Psi_n dq + E_n \int \Psi_n^* \sum_m C_{nm} \Psi_m dq \end{aligned} \quad (9.32)$$

Заметим, что первый интеграл в правой части по определению нормировки 9.23 является единицей. Теперь рассмотрим второе слагаемое в левой части:

$$\int \Psi_n^* \hat{H} \sum_m C_{nm} \Psi_m dq = \int \Psi_n^* \sum_m C_{nm} \hat{H}\Psi_m dq = \int \Psi_n^* \sum_m C_{nm} E_m \Psi_m dq \quad (9.33)$$

Запишем следствие выражения 9.23:

$$\int \Psi_n^* \Psi_m dq = \delta_{nm} = \begin{cases} 1, n = m \\ 0, m \neq n \end{cases} \quad (9.34)$$

Тогда, используя выражения 9.34 для преобразования 9.32, а в частности расписанного слагаемого 9.33, для второго слагаемого в правой части выражения 9.32, получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} \int \Psi_n^* \delta \hat{H} \Psi_n dq + C_{nn} E_n &= \delta E_n \int \Psi_n^* \Psi_n dq + C_{nn} E_n, \Rightarrow, \\ \int \Psi_n^* \delta \hat{H} \Psi_n dq &= \delta E_n, \Rightarrow, \\ \delta E_n &= \int \Psi_n^* \delta \hat{H} \Psi_n dq = (\delta \hat{H})_{nn} = \overline{(\delta \hat{H})}^{(n)} \end{aligned} \quad (9.35)$$

Тогда для энергии будет справедливо:

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \Psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \Psi_n dq = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right)_{nn} = \overline{\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right)}^{(n)} \quad (9.36)$$

Это следствие **теории возмущений**: построение задачи на невозмущенном решении для малого изменения параметров.

Лекция 10. Микроканоническое распределение Гиббса

Частица в прямоугольной потенциальной яме. Статистический предельный переход.

Рассмотрим частицу в одномерном пространстве. Пусть частица находится в потенциальной яме с бесконечными стенками (Рис. 10.1).

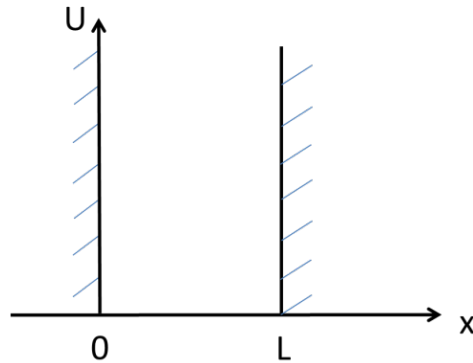


Рис. 10.1. Иллюстрация потенциальной ямы.

Потенциал задаётся следующим образом:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < L \\ +\infty, & x \leq 0 \text{ и } x \geq L \end{cases} \quad (10.1)$$

Тогда, для частицы в яме гамильтониан выглядит следующим образом:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \quad (10.2)$$

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}$$

Теперь получим следующую конструкцию для волновой функции:

$$\Psi'' + k^2\Psi = 0 \quad (10.3)$$

Уравнение 10.3 является дифференциальным уравнением второго порядка, его решение - это гармонические функции.

$$\begin{cases} \Psi(x) = a\sin(kx) + b\cos(kx) \\ \Psi(0) = \Psi(L) = 0 \end{cases} \quad (10.4)$$

Найдем коэффициенты a и b

$$\begin{cases} \Psi(0) = 0 = a\sin(k0) + b\cos(k0), & b = 0 \\ \Psi(L) = 0 = a\sin(kL) + b\cos(kL), & kL = \pi n \end{cases} \quad (10.5)$$

Тогда получены следующие соотношения:

$$k_n = \frac{\pi n}{L}, \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m L^2} \quad (10.6)$$

Теперь нас интересует расстояние между уровнями:

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{2n + 1}{L^2} \quad (10.7)$$

*В ближайшем будущем нам для описания системы понадобится построение величин, которые будут браться из механистического описания частиц. При этом эти величины должны будут оказаться либо интенсивными, либо аддитивными. А это без дополнительных преобразований не всегда сразу получается. Переход будет осуществляться за счёт асимптотики большого количества частиц. Такой переход будет называться **предельный статистический переход**.*

Чтобы совершить предельный статистический переход необходимо соблюсти следующие условия:

$$\left\{ \begin{array}{l} N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ \frac{N}{V} = \frac{1}{v} = const \end{array} \right. \quad (10.8)$$

При этом отметим, что модель системы не меняется от выбора внешних параметров (задания стенок), и из условий 10.8 это частично следует, так как мы будем задавать модель из рассмотрения взаимодействия частиц друг с другом, а не со стенками, которые «бесконечно далеко». Строгого доказательства в курсе нет, только примеры.

Выполним предельный статистический переход для нашей системы.

Пример 1. $n = const$ – зафиксировали уровень.

$$\Delta E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{2n + 1}{L^2} \sim \frac{1}{L^2}, \quad V \sim L^3 \quad (10.9)$$

$$\Delta E_n \sim \frac{1}{L^3} \sim \frac{1}{N^3}$$

Последнее преобразование сделано в силу условий 10.8. Мы видим, что справедливо следующее утверждение:

$$\Delta E_n \rightarrow 0 \text{ при } N \rightarrow \infty \quad (10.10)$$

Уровни сгущаются и опускаются вниз в спектре.

Пример 2. $L \rightarrow \infty$, $E_n \cong const$. То есть будем рассматривать любой уровень ближайший к E_n .

$$\Delta E_n = \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{2n+1}{L} \right) \frac{1}{L}, E_n \sim \frac{n^2}{L^2} \cong const, \Rightarrow, \frac{2n+1}{L} \rightarrow const$$

$$\Delta E_n \sim \frac{1}{L} \sim \frac{1}{N^{\frac{1}{3}}} \rightarrow 0, \text{ при } N \rightarrow \infty$$
(10.11)

Преобразования производятся аналогичным образом с примером 1.

Значит, в окрестности некоторой энергии E_n уровни располагаются достаточно плотно. Его иногда называют **квазинепрерывный спектр**.

Микроканоническое распределение Гиббса

Первое, что необходимо задать – стенки ограничивающие систему. Выберем адиабатически изолированную систему и энтропию в качестве ТД потенциала

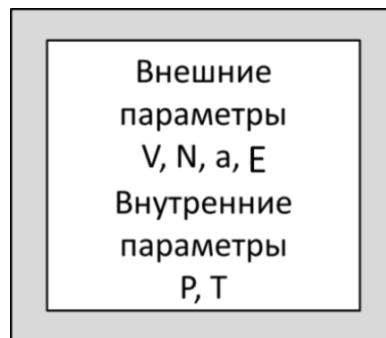


Рис. 10.2. Иллюстрация адиабатической системы для микроканонического распределения Гиббса.

Пусть $S = S(E, V, N, a)$. Закрыты три канала обмена энергией: стенки не пропускают частицы, нет теплообмена, а также не может быть совершенна работа, так как объём постоянен. Значит, внутренняя энергия будет задана. Теперь нас не интересует, что происходит за стенками.

Считаем, что стационарное уравнение Шрёдингера решено, а, следовательно, набор E_n и Ψ_n , нам известен. Поскольку система находится в ограниченном объёме – спектр дискретный, хотя и может быть неограничен сверху. При этом E_n – это и энергия всей системы. Отметим на энергетическом спектре, энергию заданную энтропией (рис.10.3).

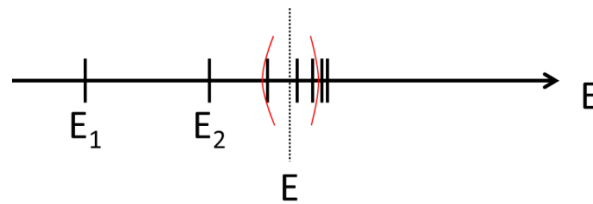


Рис. 10.3. Энергетическая диаграмма системы (спектр)

Теперь необходимо сконструировать величину, которая переведёт нас в термодинамику. **Статистический вес (\$\Gamma\$)** данного ТД состояния для заданной системы – это число различных микроскопических состояний, реализующих заданное макроскопическое состояние. Переобозначим \$(E, V, N, a) = (E, x, N)\$ и \$(V, a) = x\$, тогда статистический вес определяется как

$$\Gamma(E, x, N) = \sum_n \Delta(E - E_n(x, N)) \quad (10.12)$$

$$\Delta(Z) = \begin{cases} 1, & Z = 0 \\ 0, & Z \neq 0 \end{cases}$$

В выражении 10.12 введён дельта-символ Кронекера. Таким образом, статистический вес – это кратность вырождения. Заметим, что \$\Gamma(E, x, N)\$ – количество, а значит имеет только целочисленные положительные значения.

Введём следующее выражение:

$$S = \ln \Gamma(E, x, N) \quad (10.13)$$

Проанализируем графики на рис 10.4. Статистический вес имеет нулевое значение, если не соответствует какому-либо энергетическому состоянию системы. В так случае (пока не выведено выражение 10.13, но уже пользуемся) график энтропии тоже будет дискретен, при этом определён также только в точках соответствующих какой-либо энергии из спектра. При этом в остальных точках энтропия по формуле 10.13 принимает бесконечное отрицательное значение (чего быть не может, так как энтропия конечная величина). И таких точек с неопределённой энтропией – континуум. *Очевидно, вариант с дискретной энтропией нас не устраивает.*

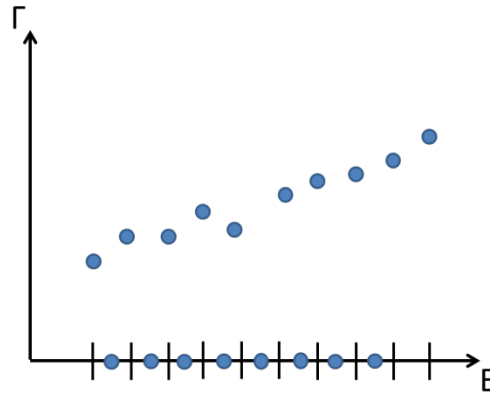


Рис. 10.4. Произвольный график зависимости статистического веса от энергии в спектре

Вернёмся к выражению 10.12 и переопределим дельта-символ. Теперь значению единица будет соответствовать некая окрестность:

$$\Delta(Z) = \begin{cases} 1, & |Z| \leq b \\ 0, & |Z| > b \end{cases} \quad (10.14)$$

Тогда ширина области выделенной красными скобками на рис 10.3 равна $2b$ или δE . Тогда:

$$\Delta(E - E_n(x, N)) = \begin{cases} 1, & |E - E_n| \leq \frac{\delta E}{2} \\ 0, & |E - E_n| > \frac{\delta E}{2} \end{cases} \quad (10.15)$$

Тогда теперь график статистического веса от энергии (рис.10.4) преобразуется. Теперь необходимо суммировать количество состояний соответствующих не одному конкретному уровню энергии, а целой области, постепенно сдвигая область, в неё будут попадать разные энергетические состояния и разное их количество. В таком случае зависимость станет непрерывной, хотя и ступенчатой. *График зависимости энтропии будет аналогичным, но в логарифмической шкале.*

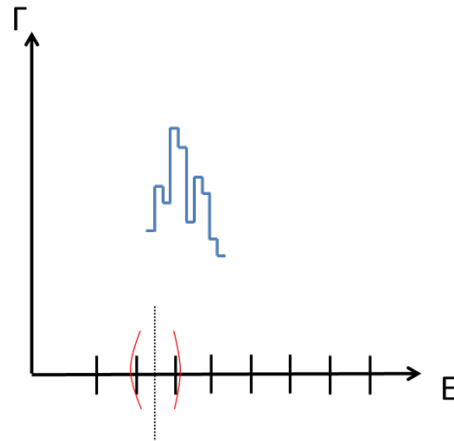


Рис. 10.5. Произвольный график зависимости статистического веса от энергии в спектре при новом определении дельта-символа (выражение 10.14)

Теперь необходимо понять, как дифференцировать ступенчатые функции в таком представлении. Рассмотрим поведение некоторых величин:

$$E(\theta, V, N, a) = N\varepsilon(\theta, v, a)$$

$$dE \sim N \tag{10.16}$$

$$\Delta E_n \sim N^{-\frac{2}{3}}, N^{-\frac{1}{3}}$$

Тогда мы получим следующее неравенство:

$$\Delta E_n \ll \delta E \ll dE \tag{10.17}$$

Полоса энергии δE , в которую попадают множество энергетических микросостояний E_n , с точки зрения макроскопического изменения энергии является точкой. Таким образом, значение всех производных можно получать строго, так как в макроскопическом масштабе, ступенчатая структура функций будет незаметна.

Постулат равновероятности

Если выбраны стенки, которые не позволяют системе взаимодействовать с внешней средой. То нет механизма для различения вероятностей нахождения системы в близких по макроскопической энергии микросостояниях. Тогда введём вероятность следующим образом:

$$\omega_n = \frac{\Delta(E - E_n(x, N))}{\Gamma(E, x, N)} \tag{10.18}$$

Постулат равновероятности: микроскопические состояния, реализующие данное макроскопическое состояние наблюдаются с равной вероятностью. *Фактически*

введено (постулировано) распределение. Тогда автоматически появляется нормировка для вероятности ω_n :

$$\sum_n \omega_n = 1 \quad (10.19)$$

Вводим функцию $S = \ln \Gamma(E, x, N)$. Пока не доказано, что S это энтропия. И возьмём дифференциал от этой функции:

$$dS = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} dE + \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial x} dx + \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial N} dN \quad (10.20)$$

Теперь необходимо выразить дифференциалы:

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \quad (10.21)$$

Предполагаем, что выражение 10.21 является интенсивной величиной.

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial x} = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial x} = \frac{1}{\Gamma} \sum_n \left[\frac{\partial}{\partial E_n} \Delta(E - E_n(x, N)) \right] \frac{\partial E_n}{\partial x} \quad (10.22)$$

Производную $\frac{\partial}{\partial E_n}$ можно заменить производной $\frac{\partial}{\partial E}$ с учётом знака минус, так как они фигурируют в виде разности. Тогда формула 10.22 имеет следующий вид, с учетом выражения 10.18:

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial x} = \frac{1}{\Gamma} \sum_n \left[\frac{\partial}{\partial E} (\Gamma \omega_n) \right] \left(-\frac{\partial E_n}{\partial x} \right) \quad (10.23)$$

Из-под знака суммы можно вытащить все функции и переменные независимые от n :

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial x} = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} \left[\Gamma \sum_n \omega_n \left(-\frac{\partial E_n}{\partial x} \right) \right] \quad (10.24)$$

Теперь вспомним, что в классической механике производная энергии по координате $-\frac{\partial E_n}{\partial x}$ является силой, в квантовой механике сила $\hat{X} = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial x}$. Тогда:

$$-\frac{\partial E_n}{\partial x} = \left(-\frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \right)_{nn} = \int \psi_n^* \left(-\frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \right) \psi_n dq = (\hat{X})_{nn} = \overline{(\hat{X})}^{(n)} \quad (10.25)$$

Это нам говорит, что производная $-\frac{\partial E_n}{\partial x}$ является усреднённым по всем состояниям матричным элементом силы. С учётом выражения 10.25, формула 10.24 преобразуется к следующему виду:

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial x} = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} \left[\Gamma \sum_n \omega_n \overline{(\hat{X})}^{(n)} \right] = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} (\Gamma \cdot X) \quad (10.26)$$

Выражение под суммой оказалось равно по смыслу обобщённой силой. Далее, выполняя дифференцирования по энергии, получаем:

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial x} = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} (\Gamma \cdot X) = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} X + \frac{\partial X}{\partial E} \quad (10.27)$$

Теперь разберём свойства величин входящих в выражение 10.27:

- Производная $\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial E}$ была обозначена как интенсивная величина
- X является аддитивной
- Из первых двух пунктов делаем вывод, что $\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} X$ – аддитивная величина
- $\frac{\partial X}{\partial E}$ производная аддитивной величины по аддитивной величине, даёт интенсивную величину

Нам необходимо, чтобы величина $\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial x}$ была одного типа. На фоне аддитивной величины интенсивная величина объявляется нулём:

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial x} = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} X \quad (10.28)$$

Теперь последняя производная выражения 10.20:

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial N} = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial N} \sum_n \Delta(E - E_n(x, N)) = \frac{1}{\Gamma} \sum_n \left[\frac{\partial}{\partial E_n} \Delta(E - E_n(x, N)) \right] \frac{\partial E_n}{\partial N} \quad (10.29)$$

Провели уже знакомые операции внесения дифференциала под знак суммы, а также дифференцирования сложной функции. Дифференциал ∂N не может быть меньше единицы, тогда дифференциал энергии станет разностью между энергиями, с количеством частиц отличающимися на единицу:

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial N} = \frac{1}{\Gamma} \sum_n \left[\frac{\partial}{\partial E_n} \Delta(E - E_n(x, N)) \right] \frac{E_n(N + 1, x) - E_n(N, x)}{1} \quad (10.30)$$

Вспомним, что из-за выбора стенок в систему нет доступа теплоты и не может быть совершена работа. Тогда последний множитель под знаком суммы похож на

химический потенциал в силу его определения $dE|_{\delta Q=0} = \mu dN$. Тогда оператор $\delta W=0$
химического потенциала $\frac{\partial \hat{H}}{\partial N} = \hat{\mu}$, а $\frac{\partial E_n}{\partial N} = (\hat{\mu})_{nn}$ – его диагональный элемент. Далее
произведём те же операции как в формуле 10.23.

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial N} = \frac{1}{\Gamma} \sum_n \left[\frac{\partial}{\partial E} (\Gamma \omega_n) \right] \left(-\frac{\partial E_n}{\partial N} \right) = -\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} \left[\Gamma \sum_n \omega_n (\hat{\mu})_{nn} \right] = -\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} (\Gamma \cdot \mu) \quad (10.31)$$

Снова понимаем, что $\omega_n (\hat{\mu})_{nn}$ является ТД химическим потенциалом.
Дифференцируем произведение:

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial N} = -\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} (\Gamma \cdot \mu) = -\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \mu - \frac{\partial \mu}{\partial E} = -\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \mu \quad (10.32)$$

По аналогичным размышлениям $\frac{\partial \mu}{\partial E}$ мало и равно нулю по сравнению с членом $-\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial E}$. Тогда выражение 10.20 преобразуется к следующему виду:

$$dS = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \{dE + X dx - \mu dN\} \quad (10.33)$$

Так как первое начало термодинамики справедливо до сих пор, то в фигурных
скобках стоит δQ . А по второму началу δQ имеет интегрирующий множитель $\frac{1}{\theta}$

$$dS = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \delta Q = \frac{1}{\theta} \delta Q = dS_{\text{ТД}} \quad (10.34)$$

В таком случае $\ln \Gamma(E, x, N) = S_{\text{СТАТ}}$

$$\begin{aligned} \ln \Gamma(E, x, N) &= S_{\text{СТАТ}} \\ dS_{\text{СТАТ}} &= dS_{\text{ТД}} \end{aligned} \quad (10.35)$$

$$S_{\text{СТАТ}} = S_{\text{ТД}} + S_0 = S_{\text{ТД}} + \text{const}$$

Так как статистическая энтропия является суммой термодинамической
энтропии, являющейся аддитивной величиной, и некоторой константы, то мы
вынуждены объявить константу нулём, чтобы и статистическая энтропия была
аддитивной.

Итоги:

1. Необходимо получить извне спектры E_n, Ψ_n
2. Далее строили $\Gamma(E, x, N) = \sum_n \Delta(E - E_n(x, N))$ и определяли вероятность

$$\omega_n = \frac{\Delta(E - E_n(x, N))}{\Gamma(E, x, N)}$$

3. Ввели $\ln \Gamma(E, x, N) = S_{\text{СТАТ}}$, которое оказалось равно $S_{\text{ТД}}$

Мы совсем не учитываем флуктуации и кинетику, так как рассматриваем равновесные состояния и решаем стационарное уравнение Шрёдингера.

Заметим, что статистический вес зависит от энергии и не зависит от ширины полосы δE . Хотя по логике, чем шире полоса энергии объединения уровней в один диапазон, тем больше значение каждого элемента, но и меньше их количество. На самом деле статистический вес зависит от ширины δE , но при выполнении предельного статистического перехода зависимость исчезает. *Соответствующая задача есть на семинарах.*

По III началу $\lim_{\theta \rightarrow +0} S(\theta, N, \dots) = 0$, также $C_{V,N} > 0$, тогда $\lim_{\theta \rightarrow +0} E = E_0$. Получается, что $S(\theta = 0) = S_{\text{основго состояния}}$. И для статистического веса получаем:

$$\Gamma = e^{S(\theta=0)} = e^{\bar{\sigma}(N)} \quad (10.36)$$

Кажется, что статистический вес должен быть равен единице, но даже при рассмотрении одной частицы со спином $1/2$, окажется, что кратность вырождения основного состояния равна двум, а в системе N частиц с таким спином, кратность вырождения $2N + 1$. Но в экспоненте заведомо не стоит число частиц.

Лекция 11. Каноническое и Большое каноническое распределения Гиббса

Каноническое распределение Гиббса

Предполагаем, что система находится в термостате. Заданными внешними параметрами будут $(\theta, V, N, a) \rightarrow (\theta, x, N)$. (V, a) – силовые параметры, за счёт которых совершается работа. Потенциал выберем свободную энергию $F(\theta, V, N, a) = F(\theta, x, N)$.

Необходимо построить:

- Вероятности состояний на уровне микроскопического описания
- Сконструировать ТД величину с помощью микроскопического описания

Поместим нашу систему в термостат и будем рассматривать внешнюю систему адиабатически изолированной (Рис. 11.1).

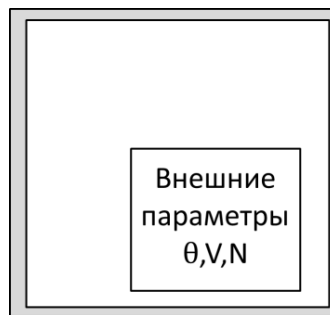


Рис. 11.1. Иллюстрация системы в термостате

Всю систему в целом мы будем описывать как в прошлой лекции. Теперь обозначим статистический вес всей системы:

$$\Gamma_{\text{общ}}(E_{\text{общ}}, x, N_{\text{общ}}) = \sum_{n, T} \Delta(E_{\text{общ}} - E_0) \quad (11.1)$$

n – индекс выделенной системы, а T – индекс термостата. E_0 – собственное значение энергии всей системы. Теперь запишем следующие неравенства для описания масштабов систем:

$$\begin{aligned} N &\ll N_T \leq N_{\text{общ}} \\ E &\ll E_T \sim E_{\text{общ}}, \quad E_{\text{общ}} = E + E_T \\ E_n &\ll E_{0T} \sim E_0, \quad E_0 = E_{0T} + E_n \end{aligned} \quad (11.2)$$

Второе неравенство для внутренних энергий выделенной системы, термостата и общей системы соответственно. Третье неравенство для собственных значений энергии выделенной системы, термостата и общей системы соответственно.

Замечания:

- Равенство $E_0 = E_{0T} + E_n$ получается из расчётов, полагая поверхностные взаимодействия малыми.
- Неравенство $E_n \ll E_{0T}$ мы полагаем верным для состояний с заметной «вероятностью». То есть состояния, нарушающие это сильное неравенство, возможны, но почти нереализуемы.
- Также обозначим соотношение для температур: $\theta_T = \theta$ – температура в системе совпадает с температурой в термостате.

Вероятность обнаружить общую систему в состоянии n, T :

$$\omega_{n,T} = \frac{\Delta(E_{\text{общ}} - E_0)}{\Gamma_{\text{общ}}(E_{\text{общ}}, x, N_{\text{общ}})} = \frac{\Delta(E_{\text{общ}} - E_{0T} - E_n)}{\Gamma_{\text{общ}}(E_{\text{общ}}, x, N_{\text{общ}})} \quad (11.3)$$

Необходимо получить отдельно вероятность ω_n . Необходимо выполнить свёртку, то есть сумму по не интересующему индексу T (стандартная операция линейной алгебры). Проведём сумму и учтём условие нормировки:

$$\omega_n = \sum_T \omega_{n,T}, \quad \sum_{n,T} \omega_{n,T} = 1 \quad (11.4)$$

Введём ещё статистическую сумму для термостата от произвольной энергии. Получим следующее выражение:

$$\Gamma_t(E') = \sum_T \Delta(E' - E_T) \quad (11.5)$$

Далее преобразуем выражение 11.4, используя формулы 11.3 и 11.5.

$$\omega_n = \frac{\Gamma_T(E_{0T} + E - E_n)}{\Gamma_{\text{общ}}(E_{\text{общ}}, x, N_{\text{общ}})} \quad (11.6)$$

Для преобразования знаменателя необходимо преобразовать энтропию всей системы как сумму в степени экспоненты:

$$\Gamma_{\text{общ}} = e^{S_{\text{общ}}} = e^{S_T} e^S = \Gamma(E, x, N) \cdot \Gamma_T(E_T, x, N_T) \quad (11.7)$$

Статистическая сумма термостата в выражении 11.6 имеет сдвинутый аргумент относительно статистической суммы термостата по определению, который фигурирует в формуле 11.7. Тогда необходимо преобразовать для начала энтропию термостата со сдвинутым аргументом:

$$\omega_n = \frac{\Gamma_T(E_T + E - E_n)}{\Gamma_{\text{общ}}(E_{\text{общ}}, x, N_{\text{общ}})} = \frac{e^{S_T(E_T + E - E_n)}}{e^{S_T(E_T)} e^S} \quad (11.8)$$

Рассмотрим энтропию в разложении в ряд Тейлора:

$$S_T(E_T + E - E_n) = S_T(E_T) + \left(\frac{\partial S_T}{\partial E_T}\right)(E - E_n) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S_T}{\partial E_T^2}\right)(E - E_n)^2 + \dots \quad (11.9)$$

Теперь проанализируем на предмет аддитивности каждое из слагаемых:

1. $S_T(E_T) = N_T S_T(E_T)$ однозначно аддитивная величина.
2. $\left(\frac{\partial S_T}{\partial E_T}\right)_{V_T, a, N_T} = \frac{1}{\theta_T}$ интенсивная величина, энергия же $(E - E_n)$ аддитивная величина, но пропорциональная числу частиц в системе – N , и малая по сравнению с N_T .
3. $\left(\frac{\partial^2 S_T}{\partial E_T^2}\right)$ – аддитивная величина пропорциональная N_T , $(E - E_n)^2$ также аддитивная величина пропорциональная N .

Следовательно, разложение в такой ряд равносильно разложению по степеням малого параметра $\frac{N}{N_T}$. Тогда оставим в разложении лишь первый порядок малости и преобразуем выражение 11.8:

$$\omega_n = \frac{e^{S_T(E_T)} e^{\frac{1}{\theta_T}(E-E_n)}}{e^{S_T(E_T)} e^S} = e^{\frac{1}{\theta}(E-E_n-\theta S)} = e^{\frac{(F-E_n)}{\theta}} \quad (11.10)$$

Теперь заметим, что свободная энергия здесь введена по определению, а также активно используется равенство $\theta_T = \theta$. Вспомним, что нормировка уже выполнена в выражении 11.4 и воспользуемся этим:

$$1 = \sum_n \omega_n = \sum_n e^{\frac{(F-E_n)}{\theta}} = e^{\frac{F}{\theta}} \sum_n e^{\frac{-E_n}{\theta}} = Z e^{\frac{F}{\theta}} \quad (11.11)$$

Введена **статистическая сумма** $Z(\theta, V, N, a)$. Тогда переходом в термодинамику будет следующее выражение:

$$F = -\theta \ln Z \quad (11.13)$$

Каноническое распределение Гиббса записываем в следующем виде:

$$\omega_n = \frac{1}{Z} e^{\frac{-E_n}{\theta}} \quad (11.14)$$

Теперь будем выводить следствия такого распределения. Считаем среднюю энергию, при заданном макроскопическом состоянии:

$$\overline{E_n} = \sum_n E_n \omega_n = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\frac{E_n}{\theta}} = \frac{1}{Z} \theta^2 \sum_n \frac{\partial}{\partial \theta} \left(e^{-\frac{E_n}{\theta}} \right) = \frac{1}{Z} \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_n e^{-\frac{E_n}{\theta}} \quad (11.15)$$

Теперь воспользуемся определением статистической суммы и получим:

$$\overline{E_n} = \frac{1}{Z} \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} Z = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} (\ln Z) = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left(-\frac{F}{\theta} \right) = F - \theta \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_{V,a,N} = F + \theta S = E \quad (11.16)$$

Только теперь строго показано, что внутренняя энергия системы – это среднее от собственного значения энергии системы частиц (механической энергии). До сих пор это была лишь однозначная функция состояния системы, введённая по I началу термодинамики.

Введём *обратную температуру* $\beta = \theta^{-1}$. И снова обратимся к средней энергии:

$$\begin{aligned} \overline{E_n} &= \sum_n E_n \omega_n = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z} \sum_n \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta E_n}) = \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_n (e^{-\beta E_n}) = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V,a,N} \end{aligned} \quad (11.17)$$

Теперь необходимо посчитать дисперсию, а для этого среднее от квадрата собственной энергии. В микроканоническом распределении дисперсия была равна нулю, так как разрешённая полоса энергий была слишком мала.

$$\overline{E_n^2} = \sum_n E_n^2 \omega_n = \frac{1}{Z} \sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z} \sum_n \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (e^{-\beta E_n}) = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right)_{V,a,N} \quad (11.18)$$

Теперь дисперсия равна:

$$\overline{(\Delta E_n)^2} = \overline{E_n^2} - (\overline{E_n})^2 = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right)_{V,a,N} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V,a,N}^2 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \right] \quad (11.19)$$

Тогда, вспоминая определение обратной температуры и пользуясь выражением 11.17, получаем:

$$\overline{(\Delta E_n)^2} = -\left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{V,a,N} = \theta^2 \left(\frac{\partial E}{\partial \theta} \right)_{V,a,N} = \theta^2 C_{V,a,N} \sim N \quad (11.20)$$

Тогда относительная флуктуация равна:

$$\delta E_n = \frac{\sqrt{(\Delta E_n)^2}}{E} \sim N^{\frac{1}{2}} \quad (11.21)$$

Выражение 11.21 справедливо для любой модели. И заметим, что в предельном статистическом переходе флуктуация стремится к нулю.

Отметим следующее замечание, рассмотрев аддитивные свойства свободной энергии:

$$F = -\theta \ln Z = Nf(\theta, v, a), \Rightarrow, \quad Z = e^{-\frac{F}{\theta}} = \left[e^{-\frac{f(\theta, v, a)}{\theta}} \right]^N \cdot e^{\bar{g}(N)} \quad (11.22)$$

Последняя экспонента является медленно меняющейся функцией от числа частиц (и не является единицей) и может становиться значимой при малых N .

Большое каноническое распределение Гиббса

Система будет выделена проницаемыми стенками в термостате (Рис. 10.2). Внешними параметрами будут величины $(\theta, V, \mu, a) \rightarrow (\theta, x, \mu)$. А потенциал для построения модели – это большой ТД потенциал $\Omega(\theta, V, \mu, a)$.

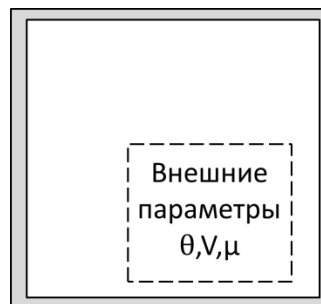


Рис. 11.2. Иллюстрация выделенного объёма в термостате.

Запишем следующие условия для соотношения величин систем:

$$\begin{cases} N_{\text{общ}} = \mathcal{N} + \mathcal{N}_T = N + N_T \\ \mathcal{E}_{\text{общ}} = \mathcal{E} + \mathcal{E}_T = E + E_T \end{cases}, \quad \begin{cases} \mathcal{N} \ll \mathcal{N}_T \leq N_{\text{общ}} \\ N \ll N_T \leq N_{\text{общ}} \end{cases} \quad (11.23)$$

Фигурными буквами $\mathcal{N}, \mathcal{N}_T$ обозначено количество частиц в системах: выделенной системе и термостате. Прямыми буквами N, N_T величины количества частиц в конкретном микросостоянии в соответствующих системах. Фигурными буквами $\mathcal{E}, \mathcal{E}_T$ обозначена внутренняя энергия, как и в случае с количеством частиц, а прямыми - собственные значения гамильтонианов соответствующих систем в конкретном микросостоянии. *Снова пренебрегаем взаимодействием систем между собой. Отметим также, что существует как прямое $N_{\text{общ}}$, так и круглое $\mathcal{N}_{\text{общ}}$, но они абсолютно идентичны, так как общее число частиц в системе зафиксировано.*

Теперь запишем неравенства для этих величин в приближении самых вероятных (реализующихся чаще всего):

$$\begin{cases} \mathcal{N} \ll \mathcal{N}_T \sim N_{\text{общ}} \\ N \ll N_T \sim N_{\text{общ}} \\ \mathcal{E} \ll \mathcal{E}_T \sim \mathcal{E}_{\text{общ}} \\ E_n \ll E_T \sim E_{\text{общ}} \end{cases} \quad (11.24)$$

Как и в прошлый раз объявим, что соблюдается баланс температур $\theta_T = \theta$, но также соблюдается баланс и химических потенциалов $\mu_T = \mu$ между выделенной системой и термостатом. Условие на равенство химических потенциалов можно интерпретировать следующим образом: «сколько частиц вышло из выделенной системы, столько и пришло из термостата».

Теперь будем считать полную вероятность микросостояния, которая теперь будет зависеть от большего числа параметров, чем раньше. В качестве переменных будем указывать лишь те, что имеют значения при вычислении:

$$\omega_{n,T,N,N_T} = \frac{\Delta(E_{\text{общ}} - \mathcal{E}_{\text{общ}})\Delta(N_{\text{общ}} - N - N_T)}{\Gamma_{\text{общ}}(\mathcal{E}_{\text{общ}}, N_{\text{общ}})} = \quad (11.25)$$

Вследствие того, что выделенная система может обмениваться частицами с термостатом, реализуемое макросостояние с одним и тем же значением внутренней энергии может иметь разное количество частиц. Поэтому в знаменатели появилась ещё одна дельта-функция, зависящая от числа частиц.

Теперь необходимо провести суммирование (свёртку) для получения нужной вероятности:

$$\omega_{n,N} = \sum_{T,N_T} \omega_{n,T,N,N_T}, \quad \sum_{n,T} \omega_{n,T,N,N_T} = 1 \quad (11.26)$$

Пользуясь системой 11.23, получаем

$$\begin{aligned} \omega_{n,N} &= \sum_{T,N_T} \Delta(\mathcal{E}_T + \mathcal{E} - E_n - E_T)\Delta(N_{\text{общ}} - N - N_T) = \\ &= \Gamma_T(\mathcal{E}_T + \mathcal{E} - E_n; \mathcal{N}_T + \mathcal{N} - N) \end{aligned} \quad (11.27)$$

Теперь распишем статистический вес всей системы (знаменатель выражения 11.25):

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{общ}}(E_{\text{общ}}, \mathcal{N}_{\text{общ}}) &= \sum_{n,T,N,N_T} \Delta(\mathcal{E}_{\text{общ}} - E_0)\Delta(\mathcal{N}_{\text{общ}} - N_{\text{общее}}) = \\ &= e^{S_0(\mathcal{E}_{\text{общ}}, \mathcal{N}_{\text{общ}})} = e^{S_T(\mathcal{E}_T, \mathcal{N}_T)} e^S \end{aligned} \quad (11.28)$$

Энтропия полной системы равна сумме её частей, а также заметим, что энтропия термостата зависит от несмещённого аргумента внутренней энергии, теперь выразим через энтропию статистический вес в выражении 11.27:

$$\omega_{n,N} = \Gamma_T(\mathcal{E}_T + \mathcal{E} - E_n; \mathcal{N}_T + \mathcal{N} - N) = e^{S_T(\mathcal{E}_T + \mathcal{E} - E_n; \mathcal{N}_T + \mathcal{N} - N)} \quad (11.29)$$

Теперь выражения 11.28 и 11.29 подставляем в формулу 11.26

$$\omega_{n,N} = \sum_{T, \mathcal{N}_T} \omega_{n,T,N, \mathcal{N}_T} = \frac{e^{S_T(\mathcal{E}_T + \mathcal{E} - E_n; \mathcal{N}_T + \mathcal{N} - N)}}{e^{S_T(\mathcal{E}_T, \mathcal{N}_T)} e^S} \quad (11.30)$$

Как и в прошлый раз выполним разложение в ряд Тейлора энтропии со смещённым аргументом:

$$\begin{aligned} S_T(\mathcal{E}_T + \mathcal{E} - E_n; \mathcal{N}_T + \mathcal{N} - N) = \\ = S_T(\mathcal{E}_T, \mathcal{N}_T) + \left(\frac{\partial S_T}{\partial \mathcal{E}_T}\right) (\mathcal{E} - E_n) + \left(\frac{\partial S_T}{\partial \mathcal{N}_T}\right) (\mathcal{N} - N) + \dots \end{aligned} \quad (11.31)$$

Каждый последующий член будет второго и выше порядка малости по параметру $\frac{N}{N_T}$. Закончим разложение на первом не исчезающем вкладе от двух последних слагаемых в формуле 11.31. Вспоминая, что

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_T}{\partial \mathcal{E}_T}\right)_{V_T, a, \mathcal{N}_T} &= \frac{1}{\theta_T} = \frac{1}{\theta} \\ \left(\frac{\partial S_T}{\partial \mathcal{N}_T}\right)_{V_T, a, \theta_T} &= -\frac{\mu_T}{\theta_T} = -\frac{\mu}{\theta} \end{aligned} \quad (11.32)$$

Тогда учитывая разложение энтропии 11.31 и значение производных 11.32, преобразованное выражение 11.30 получим следующим:

$$\omega_{n,N} = \frac{e^{S_T(\mathcal{E}_T + \mathcal{E} - E_n; \mathcal{N}_T + \mathcal{N} - N)}}{e^{S_T(\mathcal{E}_T, \mathcal{N}_T)} e^S} = e^{\frac{1}{\theta}(\mathcal{E} - E_n)} e^{-\frac{\mu}{\theta}(\mathcal{N} - N)} e^{-S} \quad (11.33)$$

Преобразуем показатели экспонент таким образом, чтобы разделить ТД величины и квантовые, а также вспомним определение большого ТД потенциала.

$$\omega_{n,N} = e^{\frac{1}{\theta}(\mathcal{E} - E_n)} e^{-\frac{\mu}{\theta}(\mathcal{N} - N)} e^{-S} = e^{\frac{1}{\theta}(\mathcal{E} - \mu\mathcal{N} - \theta S)} e^{\frac{\mu\mathcal{N} - E_n}{\theta}} = e^{\frac{\Omega}{\theta}} e^{\frac{\mu\mathcal{N} - E_n}{\theta}} \quad (11.34)$$

Вспомним про нормировку:

$$\sum_{n,N} \omega_{n,N} = 1 \quad (11.35)$$

Используя условие нормировки 11.35, а также вынося за знак суммы слагаемые независимые от n и N , получаем:

$$1 = e^{\frac{\Omega}{\theta}} \sum_{n,N} e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{\theta}} = e^{\frac{\Omega}{\theta}} \zeta(\theta, V, \mu, a) \quad (11.36)$$

Введена *большая статистическая сумма* $\zeta(\theta, V, \mu, a)$. Тогда выразим большой ТД потенциал, используя 11.36:

$$\Omega = -\theta \ln \zeta \quad (11.37)$$

Выразим большую статистическую сумму ζ через статистическую сумму Z

$$\zeta(\theta, V, \mu, a) = \sum_{n,N} e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{\theta}} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{\theta}} \sum_n e^{\frac{-E_{nN}}{\theta}} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{\theta}} \cdot Z(\theta, V, N, a) \quad (11.38)$$

Лекция 12. Квазиклассическое приближение

Большое каноническое распределение Гиббса (продолжение)

Напомним формулу большого канонического распределения Гиббса, полученную в прошлой лекции, для системы с внешними параметрами (θ, V, μ, a) и вид большого ТД потенциала, выраженный через большую статистическую сумму.

$$\omega_{n,N} = \frac{1}{\zeta} e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{\theta}}, \quad \Omega = -\theta \ln \zeta \quad (12.1)$$

Вспоминая об аддитивных свойствах большого ТД потенциала, а также его зависимость от других ТД параметров, получим следующую формулу:

$$\Omega = -\theta \ln \zeta = -pV = -p(\theta, \mu, a)V \quad (12.2)$$

Тогда большая статистическая сумма принимает вид:

$$\zeta = e^{\frac{-\Omega}{\theta}} = e^{\frac{pV}{\theta}} = \left[e^{\frac{pv}{\theta}} \right]^N \cdot e^{\bar{\delta}(N)} \quad (12.3)$$

Как и раньше последняя экспонента отражает медленно меняющуюся функцию числа частиц. Полагать её равной единице можно только после предельного статистического перехода.

Посчитаем дисперсию числа частиц, полагая постоянными температуру и объём

$$\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2 \quad (12.4)$$

Введём новые обозначения

$$\omega_{n,N} = \frac{1}{\zeta} e^{\alpha N - \beta E_{nN}}, \quad \alpha = \frac{\mu}{\theta}, \quad \beta = \frac{1}{\theta} \quad (12.5)$$

По очереди найдём значения слагаемых в формуле 12.4, используя новый вид большого канонического распределения (12.5):

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \sum_{n,N} N \omega_{n,N} = \frac{1}{\zeta} \sum_{n,N} N e^{\alpha N - \beta E_{nN}} = \frac{1}{\zeta} \sum_{n,N} \frac{\partial}{\partial \alpha} (e^{\alpha N - \beta E_{nN}}) = \\ &= \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_{n,N} e^{\alpha N - \beta E_{nN}} = \frac{1}{\zeta} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \alpha} \right)_{V,\beta} = \theta \frac{1}{\zeta} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \mu} \right)_{V,\theta} \end{aligned} \quad (12.6)$$

Здесь мы повторили операцию дифференцирования, как и при выводе среднего значения энергии, а также меняли переменные дифференцирования. Теперь нужно преобразовать последнее выражения, как логарифмическую производную:

$$\bar{N} = \theta \frac{1}{\zeta} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \mu} \right)_{V,\theta} = \theta \left(\frac{\partial \ln \zeta}{\partial \mu} \right)_{V,\theta} = \theta \left[\frac{\partial}{\partial \mu} \left(-\frac{\Omega}{\theta} \right) \right]_{V,\theta} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V,\theta} = \mathcal{N} \quad (12.7)$$

Для вывода формулы 12.7 было использовано выражение 12.1, а также определение производной $\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V,\theta}$ из первой части курса. Таким образом, показано, что среднее число частиц, наблюдаемое в системе при реализации микросостояний, равно термодинамическому числу частиц.

Теперь считаем второе слагаемое выражения 12.4:

$$\begin{aligned} \overline{N^2} &= \sum_{n,N} N^2 \omega_{n,N} = \frac{1}{\zeta} \sum_{n,N} N^2 e^{\alpha N - \beta E_{nN}} = \frac{1}{\zeta} \sum_{n,N} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} (e^{\alpha N - \beta E_{nN}}) = \\ &= \frac{1}{\zeta} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \sum_n e^{\alpha N - \beta E_{nN}} = \frac{1}{\zeta} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial \alpha^2} \right)_{V,\beta} \end{aligned} \quad (12.8)$$

Подставим выражения 12.6 и 12.8 в формулу для дисперсии 12.4:

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{1}{\zeta} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial \alpha^2} \right)_{V,\beta} - \frac{1}{\zeta^2} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \alpha} \right)_{V,\beta}^2 = \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[\frac{1}{\zeta} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \alpha} \right)_{V,\beta} \right] = \left(\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial \alpha} \right)_{V,\beta} \quad (12.9)$$

Взяв производную от предпоследнего выражения не трудно убедиться, что равенство выполняется. Также воспользовались формулой 12.6 и 12.7 для последнего действия. Теперь поменяем переменную дифференцирования:

$$\overline{(\Delta N)^2} = \left(\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial \alpha} \right)_{V,\beta} = \theta \left(\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial \mu} \right)_{V,\theta} \geq 0 \quad (12.10)$$

Последнее неравенство записано в силу того, что вычисляется дисперсия вещественной величины. Но из этого следует (в силу положительности температуры), что

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathcal{N}} \right)_{V,\theta} > 0 \quad (12.11)$$

Из последнего неравенства можно сделать вывод, что если частица переходит из подсистемы с большим химическим потенциалом в подсистему с меньшим химическим потенциалом, то химический потенциал убывает, значит, вся система стремится к равновесию.

Последнее замечание касательно аддитивности дисперсии:

$$\overline{(\Delta N)^2} = \theta \left(\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial \mu} \right)_{V, \theta} \sim \mathcal{N} \rightarrow \infty \quad (12.12)$$

Интересно, что дисперсия пропорциональна не квадрату числа частиц, как можно было ожидать, а лишь первой степени. Но квадратичная зависимость сократилась в выражении 12.9.

Относительная же дисперсия получается:

$$\delta N = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta N)^2}}}{\bar{N}} \sim \mathcal{N}^{-\frac{1}{2}} \rightarrow 0 \quad (12.13)$$

Канонические распределения в квазиклассическом приближении

1. Первым шагом необходимо перейти от описания в терминах дискретных величин (система в ограниченном объёме) к описанию в терминах непрерывных величин.
2. Второе требование – рассмотрение таких условий для системы, когда её можно считать классической.

До сих пор систему мы задавали набором квантовых чисел n , теперь сопоставим такому набору точку в фазовом (p, q) пространстве (пространство импульсов и координат). А спектр E_n теперь необходимо представить в виде гамильтониана $H(p, q)$, как числовой функции.

Далее нужно сопоставить, фазовый объём и конкретное состояние. Для этого вернёмся к рассмотрению частицы в одномерной потенциальной яме (рис 12.1).

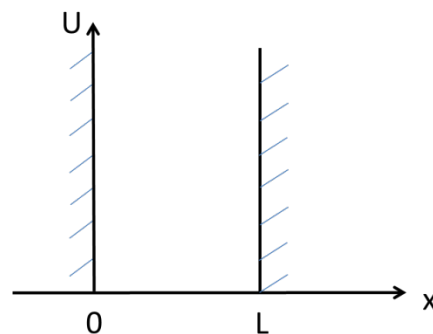


Рис. 12.1. Изображение бесконечно глубокой ямы на графике потенциальной энергии от координаты

Гамильтониан такой частицы выглядит следующим образом:

$$\hat{H}(\hat{p}_x, \hat{x}) = \frac{\hat{p}_x^2}{2m}, \quad x \in [0, L], \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (12.14)$$

Как видно, нет явной зависимости от координаты. Для такого гамильтониана теперь напишем стационарное уравнение Шрёдингера:

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad E_n = \frac{p_n^2}{2m} \quad (12.15)$$

Теперь запишем уравнение для волновой функции:

$$\Psi_n'' + \frac{p_n^2}{\hbar^2}\Psi_n = 0 \quad (12.16)$$

Общее решение такого уравнения известно:

$$\begin{cases} \Psi_n(x) = a\sin\left(\frac{p_n x}{\hbar}\right) + b\cos\left(\frac{p_n x}{\hbar}\right) \\ \Psi_n(0) = 0 = a\sin\left(\frac{p_n 0}{\hbar}\right) + b\cos\left(\frac{p_n 0}{\hbar}\right), \quad b = 0 \\ \Psi_n(L) = 0 = a\sin\left(\frac{p_n L}{\hbar}\right) + b\cos\left(\frac{p_n L}{\hbar}\right), \quad \frac{p_n L}{\hbar} = \pi n \end{cases} \quad (12.17)$$

Тогда импульс принимает следующие значения:

$$p_n = \frac{\pi n \hbar}{L} \quad (12.18)$$

Теперь, исходя из частного вида решения нашей задачи следующего из решения системы 12.7:

$$\Psi(x) = a\sin\left(\frac{p_x x}{\hbar}\right) \quad (12.19)$$

Можно сделать вывод, что каждому состоянию соответствует стоячая волна, которую всегда можно представить в виде суперпозиции двух бегущих волн с одинаковыми амплитудами и равными по модулю (но разными по знаку - направлению) круговыми частотами (*множитель в аргументе гармонической функции*). Смысл двух решений понятен: частица, движущаяся в одном направлении, имеет ту же энергию, что и частица, движущаяся в обратном направлении. Тогда в фазовом пространстве решения будут выглядеть как на рис 12.2.

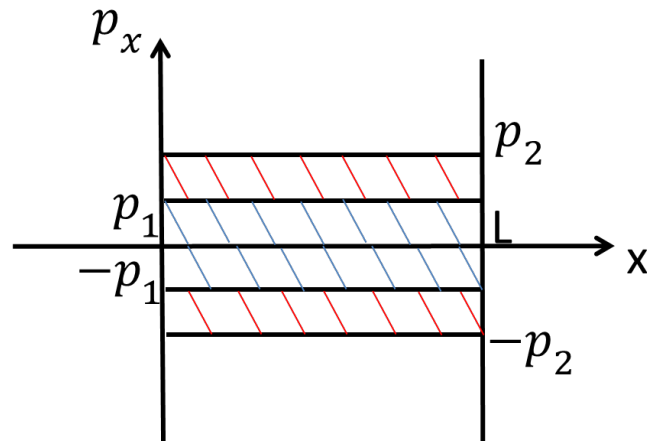


Рис. 12.2. Изображение решений уравнения свободной частицы в потенциальной яме в фазовом пространстве. Штриховой линией отмечены площади.

Площадь фигуры, заключённой между первыми решениями:

$$2p_1L = 2 \frac{\pi\hbar}{L} L = 2\pi\hbar \quad (12.20)$$

Разница между площадями от второго решения и первого решения составляет те же $2\pi\hbar$.

Число состояний

Одна частица в одномерном случае имеет $d\Gamma$ разных состояний:

$$d\Gamma = \frac{dp_x dx}{2\pi\hbar} \quad (12.21)$$

Масштаб в задаче таков, что дифференциалы в числителе много больше, чем величина в знаменателе.

Одна частица в трёхмерном случае имеет большее число состояний:

$$d\Gamma = \frac{d^3p_x d^3r}{(2\pi\hbar)^3} \quad (12.22)$$

Так как в описании нашей задачи не фигурирует спин, и нет магнитного поля. Каждому энергетическому состоянию соответствует два возможных состояния частицы с противоположными направлениями импульса, и $g = 2s + 1$ (в случае частиц с ненулевой массой) состояний с разной проекцией спина. Для фотонов $s = 1$, но $g = 2$. Тогда теперь число состояний получается:

$$d\Gamma = g \frac{d^3p_x d^3r}{(2\pi\hbar)^3} \quad (12.23)$$

Теперь частиц N , трёхмерный случай, масса ненулевая и существует спин, тогда число состояний:

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^N \left[g_i \frac{d^3 p_i d^3 r_i}{(2\pi\hbar)^3} \right] \quad (12.24)$$

Полагая, что кратность вырождения (количество возможных проекций спина) для частиц является константой, число состояний становится равным

$$d\Gamma = g^N \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (12.25)$$

$dpdq$ – шестимерный фазовый объем, в котором находятся частицы.

Тождественность частиц

Если рассмотреть пример с двумя частицами, одна из которых движется, а другая покоится, то с точки зрения классической физики таких состояний два: первая покоится, вторая – движется, и наоборот. Но с точки зрения квантовой физики, если частицы тождественны, такое состояние одно.

В случае N тождественных частиц число состояний в $N!$ раз меньше, чем в случае классической физики, так как существует $N!$ перестановок. Окончательно имеем число разных состояний:

$$\frac{d\Gamma}{N!} = \frac{g^N}{N!} \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (12.26)$$

Критерий классичности движения

Плотность вероятности в квантово-механическом случае $|\Psi|^2$ описывает вероятное положение частиц (Рис. 12.3 слева), А в классическом описании, каждая частица имеет чётко определённые границы и положение (Рис. 12.3 справа). Однако должно существовать промежуточное описание, когда облако вероятности «распадается» на отдельные части (Рис. 12.3 в центре).

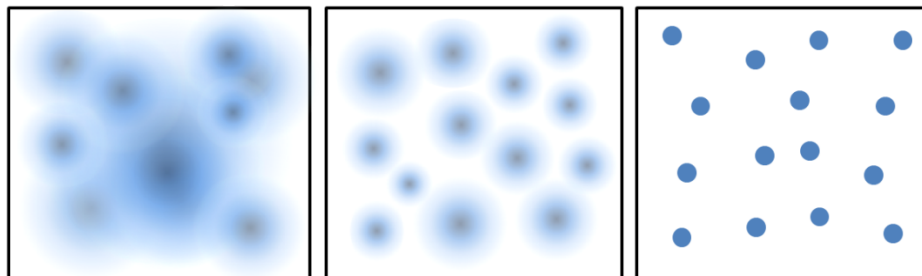


Рис. 12.3. Схематическое изображение частиц в квантово-механическом описании (слева), классическом описании (справа) и переходный вариант (в центре)

Размеры отдельных «облаков» вероятности в переходном случае можно связать с длиной волны де Бройля (в нашем рассмотрении она будет нормирована на 2π):

$$\lambda = \frac{\hbar}{p} = \frac{\hbar}{mv} \quad (12.27)$$

Тогда критерий классичности – это сильно неравенство:

$$\lambda \ll \bar{r}_{ij} \quad (12.28)$$

\bar{r}_{ij} – среднее расстояние между частицами.

Для того чтобы получить более понятное условие из выражения 12.28, для начала усредним размер частиц, так как все они имеют разную скорость.

$$\lambda = \frac{\hbar}{p} = \frac{\hbar}{m \left(\frac{1}{v}\right)} \sim \frac{\hbar}{m\bar{v}} \quad (12.29)$$

Сошлёмся на классическое уравнение средней кинетической энергии идеального газа:

$$\left(\frac{mv^2}{2}\right) = \frac{3}{2}\theta, \quad \Rightarrow, \quad \bar{v}^2 = \frac{3\theta}{m}, \quad \Rightarrow, \quad \bar{v} \sim \sqrt{\frac{\theta}{m}} \quad (12.30)$$

Тогда условие 12.28 принимает вид:

$$\hbar \sqrt{\frac{1}{m\theta}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} = n^{-\frac{1}{3}} \quad (12.31)$$

Среднее расстояние между частицами посчитано, как линейный размер среднего объёма занимаемого частицей. Теперь разрешим это неравенство относительно температуры:

$$\theta \gg \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} = \theta_{\text{вырождения}} \quad (12.32)$$

$\theta_{\text{вырождения}}$ – температура вырождения является условием перехода от классического описания к квантово-механическому описанию. Если подставить в формулу 12.32 нормальные условия концентрации для нашей атмосферы и массу молекулы водорода (которая в два раза больше атома водорода), то температура вырождения не будет превышать 1К.

При этом если посчитать температуру вырождения для воды в нормальных условиях, то она будет получаться порядка 100К. А эта величина сопоставима, с комнатной температурой.

Канонические распределения в квазиклассическом приближении

Каноническое распределение

$$\begin{cases} \omega_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{\theta}} \\ Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{\theta}} \\ F = -\theta \ln Z \end{cases} \quad (12.33)$$

Теперь используя квазиклассическое приближение, преобразуем данные выражения. Начнём со статистической суммы: знак суммы переходит в интеграл по количеству состояний в фазовом объёме (12.25), энергия конкретного состояния переходит в числовую функцию гамильтониана.

$$Z = \int \frac{e^{-\frac{H(p,q)}{\theta}}}{N!} d\Gamma \quad (12.34)$$

Теперь это *статистический интеграл*.

Вероятность частице иметь некоторую энергию превращается в вероятность попасть в некоторый фазовый объём (это вероятности абсолютно разных событий):

$$\omega(p, q) dpdq = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(p,q)}{\theta}} \frac{d\Gamma}{N!} \quad (12.35)$$

Учтём, что Z в этой формуле вычисляется как статистический интеграл. Выражение для свободной энергии останется тем же, что раньше с той поправкой, что Z переопределено.

Подставим в выражение 12.35 формулы 12.34 и 12.25:

$$\omega(p, q) dpdq = \frac{e^{-\frac{H(p,q)}{\theta}}}{\int \frac{e^{-\frac{H(p,q)}{\theta}}}{N!} g^N \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^{3N}}} \frac{g^N \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^{3N}}}{N!} = \frac{e^{-\frac{H(p,q)}{\theta}} dpdq}{\int e^{-\frac{H(p,q)}{\theta}} dpdq} \quad (12.36)$$

Как видно, в формуле 12.36 нет ни внутренних квантовых чисел, ни числа вырождений, ни количества уровней в фазовом пространстве. То есть формула 12.36 чисто классическая.

Большое каноническое распределение

$$\begin{cases} \omega_{n,N} = \frac{1}{\zeta} e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{\theta}} \\ \zeta = \sum_{n,N} e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{\theta}} \\ \Omega = -\theta \ln \zeta \end{cases} \quad (12.37)$$

Начнём, как и в прошлый раз с большой статистической суммы:

$$\zeta = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{\theta}} Z \quad (12.38)$$

Отметим, что и здесь Z выражается с помощью формулы 12.34. Теперь посчитаем вероятность для данного распределения:

$$\omega_N(p, q) dpdq = e^{\frac{\mu N}{\theta}} \frac{e^{-\frac{H_N(p,q)}{\theta}} dpdq}{\int e^{-\frac{H_N(p,q)}{\theta}} dpdq} \quad (12.39)$$

Здесь использовали формулу 12.36 с учётом того что в Гамильтониане теперь есть зависимость от числа частиц.

В начале следующей лекции лектор говорит, что эта формула 12.39 не совсем корректна

Лекция 13. Статистическая механика классических систем

Канонические распределения в квазиклассическом приближении (продолжение)

$$\omega_N(p, q) dpdq = \frac{1}{\zeta} e^{-\frac{\mu N - H(p, q)}{\theta}} \frac{d\Gamma}{N!} \quad (13.1)$$

Учтём, что ζ здесь вычисляется по формуле 12.38.

Микроканоническое распределение

$$\begin{cases} \Gamma(E, x, N) = \sum_n \Delta(E - E_n(x, N)) \\ \omega_n = \frac{1}{\Gamma} \Delta(E - E_n(x, N)) \\ S = \ln \Gamma \end{cases} \quad (13.2)$$

Вспомним, что ω_n было введено как постулат, а не строго выведено. В этом случае начнём с переопределения полосы энергии:

$$\begin{aligned} \Delta(E - E_n(x, N)) = \Delta(E - H(p, q)) &= \int_{E - \frac{\delta E}{2}}^{E + \frac{\delta E}{2}} \delta(E - H(p, q)) dE = \\ &= \begin{cases} 1, H(p, q) \in \left[E - \frac{\delta E}{2}; E + \frac{\delta E}{2} \right] \\ 0, H(p, q) \notin \left[E - \frac{\delta E}{2}; E + \frac{\delta E}{2} \right] \end{cases} \end{aligned} \quad (13.3)$$

Теперь переходим к статистическому весу Γ :

$$\Gamma(E, x, N) = \int \frac{d\Gamma}{N!} \int_{E - \frac{\delta E}{2}}^{E + \frac{\delta E}{2}} \delta(E - H(p, q)) dE \quad (13.4)$$

Энтропия будет определяться по той же формуле с поправкой на то, что статистический вес определяется с помощью выражения 13.4, а вероятность переопределяем, как и раньше следующим образом:

$$\omega(p, q) dpdq = \frac{1}{\Gamma} \int_{E - \frac{\delta E}{2}}^{E + \frac{\delta E}{2}} \delta(E - H(p, q)) dE \frac{d\Gamma}{N!} \quad (13.5)$$

Видно, что выражение 13.5 для микроканонического распределения в отличие от канонического распределения в квазиклассическом приближении имеет обобщённую функцию $\delta(E - H(p, q))$. А также с точки зрения аналитического рассмотрения важным является то, что эта функция имеет два конечных скачка в точках $E - \frac{\delta E}{2}$ и $E + \frac{\delta E}{2}$.

Отметим, что полученный результат говорит о том, что независимо от того, какое распределение было взято в качестве начального мы получим одну и ту же «термодинамику». Такой результат получается, по причине того, что процедура предельного статистического перехода «перемещает» стенки на бесконечность. Без этой процедуры можно было ожидать, что стенки влияют на получаемую ТД модель.

Распределение Максвелла

Первое, что необходимо отметить, что рассматриваем классическую систему. Далее необходимо написать её гамильтониан (в статистике одна система отличается от другой тогда, когда они имеют отличные функции гамильтониана)

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N U(\vec{r}_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (13.6)$$

Здесь потенциальная энергия написана в частном случае двухчастичного центрального взаимодействия поддающегося **принципу суперпозиции**. Окончательно выражение с определённым видом потенциальной энергии сейчас использоваться не будет.

Второе, рассмотрим эту систему в термостате. Тогда используем каноническое распределение Гиббса в квазиклассическом приближении:

$$\begin{aligned} \omega(p, q) dp dq &= \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(p, q)}{\theta}} \frac{d\Gamma}{N!} = \frac{e^{-\frac{H(p, q)}{\theta}} dp dq}{\int e^{-\frac{H(p, q)}{\theta}} dp dq} = \\ &= \frac{e^{-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m\theta}} dp \cdot e^{-\frac{U(q)}{\theta}} dq}{\int e^{-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m\theta}} dp \int e^{-\frac{U(q)}{\theta}} dq} = \omega(p) dp \cdot \omega(q) dq \end{aligned} \quad (13.7)$$

Использование гамильтониана такого вида (13.6) разделило исходную вероятность $\omega(p, q) dp dq$, на произведение вероятностей (формула 13.7). $\omega(p) dp$ – это вероятность того, что точка, изображающая систему из N частиц, попадает в $3N$ -мерном пространстве импульсов в окрестность dp около выбранного импульса p . $\omega(q) dq$ – вероятность того, что точка, изображающая систему в конфигурационном

пространстве (пространстве координат), попадает в окрестность dq около выбранной координаты q . Теперь будем работать с $\omega(p)$:

$$\omega(p)dp = \prod_{i=1}^N \left[\frac{e^{-\frac{p_i^2}{2m\theta}} d^3 p_i}{\int e^{-\frac{p_i^2}{2m\theta}} d^3 p_i} \right] = \prod_{i=1}^N [\omega(\vec{p}_i) d^3 p_i] \quad (13.8)$$

Теперь откажемся от индекса i , так как от него формула не зависит.

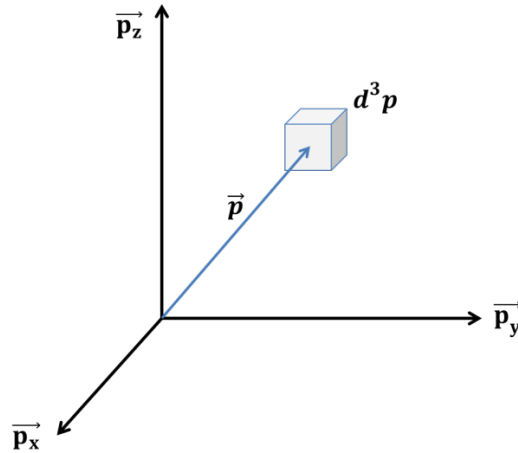


Рис. 13.1. Иллюстрация окрестности в фазовом пространстве (пространстве импульсов), в которую должна попасть точка, изображающая систему.

Рассмотрим распределение по импульс для одной частицы:

$$\omega(\vec{p})d^3 p = \frac{e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} d^3 p}{\int e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} d^3 p} \quad (13.9)$$

Интеграл в знаменателе может быть вычислен, укажем только ответ:

$$\int e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} d^3 p = (2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}} \quad (13.10)$$

Тогда итоговая формула для вероятности попадания точки в окрестность dp около выбранного импульса частицы p :

$$\omega(\vec{p})d^3 p = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} d^3 p \quad (13.11)$$

Получено **распределение Максвелла по импульсу частицы \vec{p}** .

Распределение Максвелла справедливо для классических, не релятивистских систем с взаимодействием описываемым функцией только координат.

Распределение Максвелла по импульсу частицы \vec{v} .

$$\vec{p} = m\vec{v}, \quad \Rightarrow, \quad \omega(\vec{v})d^3v = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2\theta}} d^3v \quad (13.12)$$

Распределение Максвелла по импульсу частицы $|\vec{p}| \equiv p$. Необходимо проинтегрировать по углам

$$\omega(p)dp = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\vartheta d\vartheta e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} p^2 dp = \frac{4\pi}{(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} p^2 dp \quad (13.13)$$

Распределение Максвелла – Больцмана для классического идеального газа

Ведём гамильтониан без взаимодействия, так как используется модель идеального газа. По традиции гамильтониан без взаимодействия частиц друг с другом обозначается индексом 0.

$$H(p, q) = H_0 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i) \right]; \quad \Phi_{ij} \equiv 0 \quad (13.14)$$

Снова обратимся к каноническому распределению в квазиклассическом приближении:

$$\begin{aligned} \omega(p, q)dpdq &= \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(p, q)}{\theta}} \frac{d\Gamma}{N!} = \frac{e^{-\frac{H_0(p, q)}{\theta}} dpdq}{\int e^{-\frac{H_0(p, q)}{\theta}} dpdq} = \\ &= \prod_{i=1}^N \left[\frac{e^{-\frac{p_i^2}{2m\theta}} d^3p_i}{\int e^{-\frac{p_i^2}{2m\theta}} d^3p_i} \cdot \frac{e^{-\frac{U(\vec{r}_i)}{\theta}} d^3r_i}{\int e^{-\frac{U(\vec{r}_i)}{\theta}} d^3r_i} \right] = \prod_{i=1}^N [(\omega(\vec{p}_i)d^3p_i)(\omega(\vec{r}_i)d^3r_i)] \end{aligned} \quad (13.15)$$

Распишем оба сомножителя у i -той частицы в последнем произведении:

$$\omega(\vec{p})d^3p = \frac{e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} d^3p}{\int e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} d^3p} \quad (13.16)$$

Этот сомножитель - распределение Максвелла по импульсу частицы \vec{p} . Второй сомножитель – координатный:

$$\omega(\vec{r})d^3r = \frac{e^{-\frac{U(\vec{r})}{\theta}} d^3r}{\int e^{-\frac{U(\vec{r})}{\theta}} d^3r} \quad (13.17)$$

Распределение Больцмана по координатам \vec{r} .

Пример: частицы находятся внутри ящика объёмом V , полей нет, тогда потенциал имеет следующий вид:

$$U(\vec{r}) = U_{\text{стенок}}(\vec{r}) = \begin{cases} 1, \vec{r} \in V \\ +\infty, \vec{r} \notin V \end{cases} \quad (13.18)$$

Тогда посчитаем экспоненту, фигурирующую в вероятности:

$$e^{-\frac{U(\vec{r})}{\theta}} = \begin{cases} 1, \vec{r} \in V \\ 0, \vec{r} \notin V \end{cases}, \quad \Rightarrow, \quad \int e^{-\frac{U(\vec{r})}{\theta}} d^3r = \int_{(V)} 1 d^3r = V \quad (13.19)$$

Здесь был совершён переход от интеграла по всему пространству к интегралу по области ящика, так как всюду вне ящика экспонента равна нулю. Тогда распределение Больцмана принимает следующий вид:

$$\omega(\vec{r})d^3r = \frac{d^3r}{V} \begin{cases} 1, \vec{r} \in V \\ 0, \vec{r} \notin V \end{cases} \quad (13.20)$$

Отсутствие полей привело к тому, что вероятность обнаружения частицы в некоторой области этого ящика не зависит от того, где эта область находится. Ситуация называется пространственно-однородной.

ТД величины классического идеального газа

Пусть пока гамильтониан содержит взаимодействие:

$$H(p, q) = T(p) + U(q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N U(\vec{r}_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (13.21)$$

Нам необходимо с помощью задания гамильтониана «вытащить» ТД величины. Посчитаем статистический интеграл:

$$Z = \int e^{-\frac{H(p,q)}{\theta}} \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} = \int e^{-\frac{T(p)}{\theta}} \frac{dp}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int e^{-\frac{U(q)}{\theta}} dq \quad (13.22)$$

Далее потенциал тождественно равным нулю, тогда интеграл по координатам преобразуется к объёму и статистический интеграл получится:

$$Z = V^N \int e^{-\frac{T(p)}{\theta}} \frac{dp}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \cdot \frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{U(q)}{\theta}} dq \quad (13.23)$$

Последнее преобразование сделано для полноты формулы и возможности разделить статистический интеграл на два удобных сомножителя:

$$Z_0 = V^N \int e^{-\frac{T(p)}{\theta}} \frac{dp}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \quad (13.24)$$

Это статистический интеграл для системы невзаимодействующих нерелятивистских частиц в виде материальных точек в отсутствии поля (описывающийся распределением Максвелла). Второй сомножитель в формуле 13.23 называется **конфигурационным интегралом**.

$$Q = \frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{U(q)}{\theta}} dq \quad (13.25)$$

Заметим, что если идеальный газ описывать как систему частиц, которые могут упруго сталкиваться, то конфигурационный интеграл не будет равняться единице всюду вне объёма ящика. В таком случае будет получена поправка в гамильтониан по сравнению с гамильтонианом H_0 , что в свою очередь приведёт к поправкам к давлению и отмене уравнения Клапейрона-Менделеева. Таким образом, для идеального газа существенным ограничением является то, что частицы не сталкиваются между собой.

$$Z_0(\theta, V, N) = V^N \int e^{-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m\theta}} \frac{dp}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} = \frac{V^N}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \prod_{i=1}^N e^{-\frac{p_i^2}{2m\theta}} d^3p_i \quad (13.26)$$

Последнее произведение фигурировало в выражении 13.10, тогда преобразуем формулу 13.26 к следующему виду:

$$Z_0(\theta, V, N) = \frac{V^N (2\pi m\theta)^{\frac{3N}{2}}}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V (2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N \quad (13.27)$$

Перейдём к расчёту свободной энергии для классического идеального газа в отсутствии полей:

$$F_0 = -\theta \ln Z_0 = -\theta \ln \frac{1}{N!} \left(\frac{V (2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N \quad (13.28)$$

Однако свободная энергия является величиной аддитивной, но наличие $N!$ в знаменателе не даст реализовать это свойство в формуле 13.28. Необходимо рассмотреть предельный статистический переход.

$$N!|_{N \rightarrow \infty} = \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \left[1 + o\left(\frac{1}{N}\right)\right] \quad (13.29)$$

Выражение 13.29 называется формула Стирлинга. В квадратных скобках указана асимптотика.

$$Z_0 \cong \left(\frac{V(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3}\right)^N \left(\frac{e}{N}\right)^N \left[\frac{1}{(2\pi N)^{\frac{1}{2N}}}\right]^N = (z_0)^N \quad (13.30)$$

$$z_0 = \left[\frac{e V(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}}{N (2\pi\hbar)^3}\right], \quad \frac{1}{(2\pi N)^{\frac{1}{2N}}} \rightarrow 1$$

Использована асимптотика $N^{\frac{1}{N}} \rightarrow 1$. Тогда конечный вид свободной энергии получается следующий:

$$F_0 = -\theta \ln \left(\frac{e V(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}}{N (2\pi\hbar)^3}\right)^N = -\theta N \ln \left[\frac{e V(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}}{N (2\pi\hbar)^3}\right] \quad (13.31)$$

Результат не является наглядным, однако позволяет с помощью производных свободной энергии построить ГД величины. Начнём с давления:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta, N} = \frac{\theta N}{V}, \quad \Rightarrow, \quad pV = \theta N \quad (13.32)$$

Теперь посчитаем внутреннюю энергию, используя уравнение Гиббса-Геймгольца для связи свободной и внутренней энергий системы (формула 5.8):

$$E = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left(-\frac{F}{\theta}\right)_{V, N} = \theta^2 N \frac{3}{2} \frac{1}{\theta} = \frac{3}{2} \theta N, \quad \Rightarrow, \quad C_{V, N} = \frac{3}{2} \quad (13.33)$$

Последние выражения написаны быстро, но проверить их правильность не составляет труда.

Лекция 14. Квантовые газы

Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы классической ТД-системы

Пусть система состоит из N материальных точек. Тогда состояния этой классической системы можно описать, вводя фазовое пространство импульсов и координат. Введём $(p, q) \equiv (x)$.

$$\begin{aligned} p &= (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \\ q &= (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \end{aligned} \quad (14.1)$$

При этом мы можем ввести внутренние степени свободы. Введём r_i^α , $i = 1, \dots, N$; $\alpha = 1, 2, 3$, α – проекция на координатную ось, но может быть больше трёх, из-за внутренних степеней свободы. С импульсами аналогично p_i^α . Напомним, что речь идёт о координатах и импульсах, которые могут быть описаны классическим образом.

Если степеней свободы только три (x, y, z) , тогда:

$$\begin{aligned} (x) &= \{x_k\}, \quad k = 1, \dots, 6N \\ dx &= dqdp = dx_1, \dots, dx_{6N} = dx_k \cdot [dx'_k] \end{aligned} \quad (14.2)$$

Последнее равенство введено для удобства интегрирования.

Если допустить, что в следующем равенстве (выражение 14.3), которое основано на уравнениях Гамильтона, x_k является импульсом, то само выражение равно **вириалу силы**:

$$\overline{\left(x_k \frac{\partial H}{\partial x_k}\right)} = \frac{\int x_k \frac{\partial H}{\partial x_k} e^{-\frac{H(x)}{\theta}} dx}{\int e^{-\frac{H(x)}{\theta}} dx} = \frac{\int \left[x_k \frac{\partial H}{\partial x_k} e^{-\frac{H(x)}{\theta}} dx_k \right] [dx'_k]}{\int e^{-\frac{H(x)}{\theta}} dx} \quad (14.3)$$

$\overline{\left(x_k \frac{\partial H}{\partial x_k}\right)}$ – фазовое среднее по каноническому распределению. Также было использовано переопределение дифференциалов с помощью выражения 14.2. Теперь будем рассматривать только внутренний одномерный интеграл числителя формулы 14.3:

$$\int x_k \frac{\partial H}{\partial x_k} e^{-\frac{H(x)}{\theta}} dx_k = x_k \cdot (-\theta) e^{-\frac{H(x)}{\theta}} \Big|_{\Gamma(x_k)} + \theta \int e^{-\frac{H(x)}{\theta}} dx_k \quad (14.4)$$

При любых классических вариантах гамильтониана первое внеинтегральное слагаемое в выражении 14.4 равно нулю либо всегда, либо асимптотически точно. Тогда необходимо посчитать, только второе слагаемое, но нагляднее будет подставить,

уже получившееся выражение, в исходное уравнение (результат выражения 14.4 в 14.2):

$$\begin{aligned} \overline{\left(x_k \frac{\partial H}{\partial x_k}\right)} &= \frac{\int \left[\int x_k \frac{\partial H}{\partial x_k} e^{-\frac{H(x)}{\theta}} dx_k \right] [dx'_k]}{\int e^{-\frac{H(x)}{\theta}} dx} = \\ &= \frac{\int \left[\theta \int e^{-\frac{H(x)}{\theta}} dx_k \right] [dx'_k]}{\int e^{-\frac{H(x)}{\theta}} dx} = \theta \frac{\int e^{-\frac{H(x)}{\theta}} dx}{\int e^{-\frac{H(x)}{\theta}} dx} = \theta \end{aligned} \quad (14.5)$$

Таким образом, доказано, что фазовое среднее по каноническому распределению равно температуре.

Примеры:

- а) Пусть вклад в гамильтониан обусловлен одной частицей при одномерном движении:

$$H = \frac{p_x^2}{2m}, \quad \Rightarrow, \quad \overline{\left(p_x \frac{\partial H}{\partial p_x}\right)} = \overline{\left(p_x \frac{p_x}{m}\right)} = \theta = 2 \overline{\left(\frac{p_x^2}{2m}\right)} \quad (14.6)$$

Предпоследнее равенство получено из результатов теоремы 14.5, а последнее тождественно равно фазовому среднему. Таким образом, можно записать следующее равенство:

$$\bar{H} \equiv \overline{\left(\frac{p_x^2}{2m}\right)} = \frac{\theta}{2} \quad (14.7)$$

- б) Рассмотрим потенциальную энергию гармонического осциллятора. Гамильтониан выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} H = \frac{kx^2}{2}, \quad \Rightarrow, \quad \overline{\left(x \frac{\partial H}{\partial x}\right)} &= \overline{(x \cdot kx)} = 2 \overline{\left(\frac{kx^2}{2}\right)} = \theta, \quad \Rightarrow, \\ \bar{H} &\equiv \overline{\left(\frac{kx^2}{2}\right)} = \frac{\theta}{2} \end{aligned} \quad (14.8)$$

- с) Тогда если гамильтониан выглядит как сумма двух предыдущих:

$$H = \frac{kx^2}{2} + \frac{p_x^2}{2m}, \quad \Rightarrow, \quad \bar{H} \equiv \overline{\left(\frac{kx^2}{2}\right)} + \overline{\left(\frac{p_x^2}{2m}\right)} = \frac{\theta}{2} + \frac{\theta}{2} = \theta \quad (14.9)$$

Здесь написан гамильтониан гармонического одномерного осциллятора.

- d) Рассмотрим двухатомную молекулу. Самым простейшим примером будет молекула водорода, состоящая из 4 материальных точек (2 электрона 2 протона), что говорит о том, что внутренних степеней свободы суммарно на все частицы должно быть 12. Однако электроны относительно центра масс молекулы почти неподвижны: в среднем они всегда находятся на нижнем энергетическом уровне с неизменным положением центра масс. Отметим, что речь идёт про комнатные температуры. Поэтому останется 6 степеней свободы. Три поступательных $\frac{p_i^2}{2m}$, две вращательных $\frac{J\omega^2}{2}$, так как третья имеет нулевой момент инерции относительно оси, проходящей через центры атомов, и одна колебательная $\frac{kx^2}{2} + \frac{p_x^2}{2m}$. Тогда энергия, приходящаяся на каждую молекулу:

$$\varepsilon = 3\frac{\theta}{2} + 2\frac{\theta}{2} + \theta = \frac{7}{2}\theta \quad (14.10)$$

Тогда внутренняя энергия всей системы и удельная теплоёмкость будут равны:

$$\begin{cases} \varepsilon = N\varepsilon = \frac{7}{2}N\theta \\ c_v = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\theta}\right) = \frac{7}{2} \end{cases} \quad (14.11)$$

Однако последний результат не согласуется с экспериментом: для всех двухатомных газов удельная теплоёмкость при постоянном объёме $\frac{5}{2}$. На самом деле дело в том, что колебаний в такой системе нет, так как у молекул энергия колебаний находится на уровне нескольких сот кельвин.

- e) Твёрдое тело: N узлов решётки. Положим, что узлы являются материальными точками. Так как система жёстко связана, то нельзя сказать, что это N независимых гармонических осцилляторов, то есть нельзя посчитать энергию одного узла и умножить на их количество. В пример подобной системы можно привести два связанных пружинкой математических маятника, где колебания зависят от начальных условий. Однако из теоретической механики известно, что гамильтониан такой системы можно диагонализировать, что вообще говоря, в конечном усреднении уже получившихся квадратичных форм (не являющимися отдельно импульсами и отдельно координатами) позволит сказать, что каждый узел совершает три независимых колебания. Тогда внутренняя энергия системы:

$$\varepsilon = 3\theta, \quad \Rightarrow, \quad \begin{cases} \varepsilon = N\varepsilon = 3N\theta \\ c_v = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\theta}\right) = 3 \end{cases} \quad (14.12)$$

Закон Дюлонга-Пти – удельная теплоёмкость всех твердых тел равна 3. *Скорее стоит называть правилом*

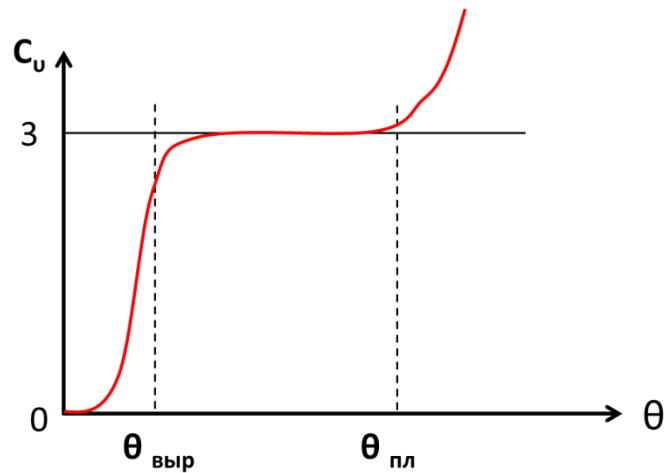


Рис. 14.1. Реальный график зависимости удельной теплоёмкости от температуры для твердого тела.

Описание около и ниже температуры вырождения необходимо делать с учётом квантовой механики, а около температуры плавления модель гармонических осцилляторов перестает работать, а в самой точке плавления вообще происходит фазовый переход первого рода с конечным скачком теплоёмкости. Таким образом, существуют вещества, в которых участок, где теплоёмкость можно описывать законом Дюлонга-Пти, очень короток.

Квантовые газы. Статистика Бозе – Эйнштейна и статистика Ферми – Дирака

Выберем формализм уравнения Шрёдингера: систему описывает волновая функция. Пусть система состоит из N материальных точек (неразличимых – *тождественных частиц*). Волновая функция будет зависеть от наборов квантовых чисел каждой частицы ξ_i

$$\Psi_N(\xi_1, \dots, \xi_N), \quad \Rightarrow, \quad \hat{H}_N(\xi_1, \dots, \xi_N) \Psi_N = E_n \Psi_N \quad (14.13)$$

Оператор перестановки \hat{P}_{ij}

$$\hat{P}_{ij} \Psi_N(\dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots) = \Psi_N(\dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots) \quad (14.14)$$

Неразличимость частиц в квантовой механике

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij} \hat{H}(\dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots) &= \hat{H}(\dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots) \\ \hat{H}(\dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots) &\equiv \hat{H}(\dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots) \\ [\hat{P}_{ij}, \hat{H}] &= 0 \end{aligned} \quad (14.15)$$

Теперь рассмотрим действие оператора перестановки на уравнение Шредингера 14.13:

$$\hat{P}_{ij}\hat{H}\Psi_N = \hat{P}_{ij}(E_n\Psi_N) = E_n \cdot \hat{P}_{ij}\Psi_N \quad (14.16)$$

Теперь прокоммутируем первое выражение в цепочке равенств 14.13 и приравняем к последнему:

$$\hat{H}(\hat{P}_{ij}\Psi_N) = E_n \cdot \hat{P}_{ij}\Psi_N \quad (14.17)$$

Тогда Ψ_N и $\hat{P}_{ij}\Psi_N$ – одно и то же состояние. А собственные значения оператора – это просто сомножители λ :

$$\hat{P}_{ij}\Psi_N = \lambda\Psi_N \quad (14.18)$$

Тогда если применить последовательно операцию перестановки дважды, то

$$\hat{P}_{ij}\hat{P}_{ij} = \hat{I} \quad (14.19)$$

Теперь подействуем на волновую функцию:

$$\hat{P}_{ij}(\hat{P}_{ij}\Psi_N) = \hat{P}_{ij}\lambda\Psi_N = \lambda^2\Psi_N = \hat{I}\Psi_N = \Psi_N \quad (14.20)$$

Таким образом, *собственные значения оператора перестановки* ± 1 .

Пусть $\lambda = 1$, тогда волновая функция *симметрична*:

$$\hat{P}_{ij}(\Psi_N)_S = (\Psi_N)_S \quad (14.21)$$

Если $\lambda = -1$, тогда волновая функция *антисимметрична* по перестановке любых частиц (кроме одной и той же)

$$\hat{P}_{ij}(\Psi_N)_{AS} = -(\Psi_N)_{AS} \quad (14.22)$$

Следствие: пусть $\xi_i = \xi_j$, тогда для антисимметричной волновой функции получаем:

$$\hat{P}_{ij}\Psi_N(\dots, \xi_i, \dots, \xi_i, \dots) = \Psi_N(\dots, \xi_i, \dots, \xi_i, \dots) \quad (14.23)$$

Тогда

$$\Psi_N(\dots, \xi_i, \dots, \xi_i, \dots) \equiv 0, \quad \Rightarrow, \quad |\Psi_N|^2 \equiv 0 \quad (14.24)$$

Это следствие формулирует **запрет Паули**

Теорема о связи спина со статистикой

Если спин в единицах постоянной Планка является целым, то волновая функция является полностью симметричной и такая система описывается *статистикой Бозе-Энштейна*. Частицы называются *бозонами* (например фотоны).

Если спин в единицах постоянной Планка является полуцелым, то волновая функция является полностью антисимметричной и такая система описывается *статистикой Ферми-Дирака*. Частицы называются фермионами (протоны, нейтроны, электроны и т.д.).

Идеальные квантовые газы

Пусть система состоит из N невзаимодействующих материальных точек. Тогда гамильтониан:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{\epsilon}_i \quad (14.25)$$

Собственные значения одночастичного гамильтониана $\hat{\epsilon}_i$ равняется ϵ_{pi} . Тогда из уравнения Шрёдингера следует, что

$$E_n = \sum_{i=1}^N \epsilon_{pi} \quad (14.26)$$

n – набор квантовых чисел. $n = (p_1, \dots, p_N)$. Если частицы имеют спин, то, как минимум $p = (\vec{p}, \sigma)$, то есть каждая спиновая частица имеет вектор импульса и проекцию спина.

Теперь выберем волновую функцию следующим образом (в соответствии с выбранным гамильтонианом):

$$\Psi_N = \Psi(p_1) \cdot \dots \cdot \Psi(p_N) \quad (14.27)$$

Волновая функция получилась симметричной.

Представление чисел заполнения

Выражение 14.27 говорит о том, что волновые функции у частиц являются тождественными функциями с разным значением аргумента, из чего можно сделать вывод о том, что каждая частица находится в одних и тех же внешних условиях. Значит, все частицы имеют одну и ту же форму волновой функции и различаются лишь нахождением в разных одночастичных состояниях. Следовательно, достаточно решить задачу на поиск спектра ϵ_p , а не ϵ_{pi} .

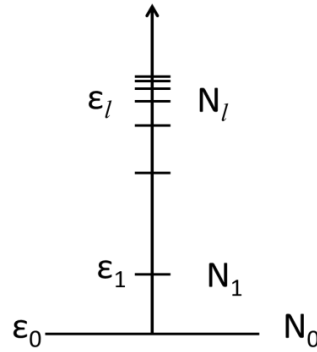


Рис. 14.2. Спектр энергий системы и заселённость уровней.

Тогда из вышесказанного и анализа рис. 14.2. можно сделать вывод, что состояние n задаётся набором $\{N_p\}$.

Теперь укажем, что

$$\begin{cases} \sum_p N_p = N \\ \sum_p \epsilon_p N_p = E_n \end{cases} \quad (14.28)$$

Пусть система находится в термостате. Будем использовать каноническое распределение. Тогда найдём статистическую сумму, используя выражения для энергии 14.28:

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{\theta}} = \sum_{\{N_p\}} e^{-\frac{1}{\theta} \sum_p \epsilon_p N_p} \Delta \left(N - \sum_p N_p \right) \quad (14.29)$$

Теперь будем использовать большое каноническое распределение Гиббса и посчитаем большую статистическую сумму:

$$\begin{aligned} \zeta(\theta, V, \mu, a) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{\theta}} \sum_n e^{-\frac{E_n N}{\theta}} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{\theta}} \cdot Z(\theta, V, N, a) = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{N_p\}} e^{\frac{\mu N}{\theta}} e^{-\frac{1}{\theta} \sum_p \epsilon_p N_p} \Delta \left(N - \sum_p N_p \right) = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{N_p\}} e^{\sum_p \frac{\mu - \epsilon_p}{\theta} N_p} \Delta \left(N - \sum_p N_p \right) \end{aligned} \quad (14.30)$$

Поменяем порядок суммирования:

$$\begin{aligned} \zeta(\theta, V, \mu, a) &= \sum_{\{N_p\}} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\sum_p \frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta} N_p} \Delta \left(N - \sum_p N_p \right) = \sum_{\{N_p\}} e^{\sum_p \frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta} N_p} = \\ &= \sum_{\{N_p\}} \prod_p \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \right)^{N_p} = \sum_{\{N_p\}} \prod_p (\alpha_p)^{N_p} \end{aligned} \quad (14.31)$$

Лекция 15. Идеальные квантовые газы

Идеальные квантовые газы (продолжение)

Большая статистическая сумма, получившаяся на прошлой лекции:

$$\zeta(\theta, V, \mu, a) = \sum_{\{N_p\}} \prod_p (\alpha_p)^{N_p}; \quad \alpha_p = e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \quad (15.1)$$

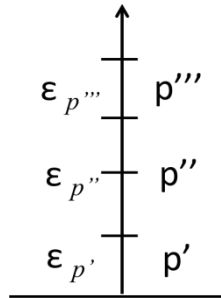


Рис. 15.1. Энергетический спектр одночастичного гамильтониана в зависимости от набора квантовых чисел p

Преобразуем произведение:

$$\prod_p (\alpha_p)^{N_p} = (\alpha_{p'}^{N_{p'}} \alpha_{p''}^{N_{p''}} \alpha_{p'''}^{N_{p'''}} \dots) \quad (15.2)$$

Также преобразуем сумму по наборам $\{N_p\}$:

$$\zeta = \left(\sum_{N_{p'}} \sum_{N_{p''}} \sum_{N_{p'''}} \dots \right) (\alpha_{p'}^{N_{p'}} \alpha_{p''}^{N_{p''}} \alpha_{p'''}^{N_{p'''}} \dots) = \prod_p \sum_{N_p} (\alpha_p)^{N_p} \quad (15.3)$$

Это не коммутация операций. Так как изначально сумма была по наборам $\{N_p\}$, а теперь просто по числам заполнения N_p . Введем большую статистическую сумму одного состояния ζ_p :

$$\zeta = \prod_p \zeta_p; \quad \zeta_p = \sum_{N_p} (\alpha_p)^{N_p} = \sum_{N_p} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \right)^{N_p} \quad (15.4)$$

Теперь посчитаем большой ТД потенциал:

$$\Omega = -\theta \ln \zeta = -\theta \ln \prod_p \zeta_p = -\theta \sum_p \ln \zeta_p = -\theta \sum_p \ln \sum_{N_p} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \right)^{N_p} \quad (15.5)$$

Посчитаем среднее ТД число частиц в системе:

$$\mathcal{N} = \bar{N} = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{v,\theta} = \theta \left(\frac{\partial \ln \zeta}{\partial \mu}\right)_{v,\theta} = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\sum_p \ln \zeta_p \right)_{v,\theta} = \sum_p \theta \left(\frac{\partial \ln \zeta_p}{\partial \mu} \right)_{v,\theta} \quad (15.6)$$

С другой стороны:

$$N = \sum_p N_p, \quad \Rightarrow, \quad \bar{N} = \sum_p \bar{N}_p \quad (15.7)$$

Переобозначим $\bar{N}_p \equiv n_p$. Теперь у нас два выражения для среднего числа частиц: формула 15.7 и формула 15.6. Приравняем их:

$$\bar{N} = \sum_p n_p = \sum_p \theta \left(\frac{\partial \ln \zeta_p}{\partial \mu} \right)_{v,\theta} \quad (15.8)$$

Тогда среднее число заполнений и среднее число частиц

$$\begin{cases} n_p = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \zeta_p) \\ \mathcal{N} = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \zeta) \end{cases} \quad (15.9)$$

Видно, что эти соотношения сильно похожи. Теперь выпишем собственное значение энергии:

$$E_{nN} \equiv E_{\{N_p\}} = \sum_p \varepsilon_p N_p \quad (15.10)$$

Теперь вспомним, что внутренняя энергия это средняя от величины в формуле 15.10 и также напишем среднее число частиц в системе и большой ТД потенциал. Это будет итоги этого параграфа.

$$\begin{cases} \mathcal{E} = \bar{E}_{nN} = \sum_p \varepsilon_p \bar{N}_p = \sum_p \varepsilon_p n_p \\ \mathcal{N} = \sum_p n_p \\ \Omega = -\theta \sum_p \ln \zeta_p; \quad \zeta_p = \sum_{N_p} e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta} N_p} \end{cases} \quad (15.11)$$

Распределение Бозе

Напомним, что статистикой Бозе описываются частицы с целым спином. Волновая функция системы таких частиц является полностью симметричной относительно перестановки частиц. Из вышесказанного следует, что нет ограничений на $\{N_p\} = 0, 1, 2, \dots$. Тогда посчитаем большую статистическую сумму состояния:

$$\zeta_p = \sum_{N_p=0}^{\infty} e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta} N_p} = \sum_{N_p=0}^{\infty} (\alpha_p)^{N_p} = \frac{1}{1 - \alpha_p}, \text{ если } |\alpha_p| < 1 \quad \forall \varepsilon_p \geq 0 \quad (15.12)$$

В последнем выражении использована формула суммы бесконечно убывающей геометрической прогрессии. Рассмотрим вариант, когда $\varepsilon_p = 0$, тогда,

$$\alpha_p = e^{\frac{\mu}{\theta}} < 1, \quad \Rightarrow, \quad \mu < 0 \quad (15.13)$$

Условие 15.13 является необходимым для сходимости выражения 15.12.

Теперь посчитаем (*не до конца*) большой ТД потенциал

$$\zeta_p = \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}}} \quad (15.14)$$

$$\Omega = -\theta \sum_p \ln \zeta_p = \theta \sum_p \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \right)$$

Найдём среднее число заполнений

$$n_p = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \zeta_p) = -\theta \frac{\partial}{\partial \mu} \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \right) = -\theta \frac{-e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}}}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}}} \frac{1}{\theta} \quad (15.15)$$

В конечно варианте *распределение Бозе*

$$n_p = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{\theta}} - 1} \quad (15.16)$$

Распределение Ферми

Напомним, что статистикой Ферми описываются частицы с полуцелым спином. Волновая функция системы таких частиц является полностью антисимметричной относительно перестановки частиц. Из вышесказанного следует, что существуют ограничения на $\{N_p\} = 0, 1$ (*запрет Паули*). Тогда посчитаем большую статистическую сумму состояния:

$$\zeta_p = \sum_{N_p=0}^1 e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta} N_p} = 1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \quad (15.17)$$

Посчитаем большой ТД потенциал:

$$\Omega = -\theta \sum_p \ln \zeta_p = -\theta \sum_p \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \right) \quad (15.18)$$

Теперь среднее число заполнения для идеального газа Ферми:

$$n_p = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \zeta_p) = \theta \frac{\partial}{\partial \mu} \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \right) = \theta \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}}}{1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}}} \frac{1}{\theta} \quad (15.19)$$

Преобразуем выражение 5.19 для получения *распределения Ферми*:

$$n_p = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{\theta}} + 1} \quad (15.20)$$

Теперь сравним два полученных распределения. Распределения во много отличаются по знаку в некоторых слагаемых, поэтому сразу условимся, что верхний знак для бозонов, нижний для фермионов.

$$\left\{ \begin{array}{l} n_p = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{\theta}} \mp 1} \\ \mathcal{E} = \sum_p \varepsilon_p n_p \\ \mathcal{N} = \sum_p n_p \\ \Omega = -\theta \sum_p \ln \zeta_p = \pm \theta \sum_p \ln \left(1 \mp e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \right) \end{array} \right. \quad (15.21)$$

Теперь рассмотрим полученные распределения, в квазиклассическом приближении применив предельный статистический переход. Пусть есть сумма по состояниям одночастичного гамильтониана некоторой функции.

$$\sum_p \varphi(p) \Rightarrow g \int \varphi(p) \frac{d^3 p d^3 q}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{4\pi V g}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \varphi(p) p^2 dp \quad (15.22)$$

Получена общая формула перехода от суммы к интегралу для функции, не зависящей от углов и координат. *Далее мы очень часто будем её использовать.*

Теперь получим выражение для большого ТД потенциала:

$$\Omega = \pm\theta \sum_p \ln \left(1 \mp e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \right) \Rightarrow \frac{4\pi V g}{(2\pi\hbar)^3} (\pm\theta) \int_0^\infty p^2 \ln \left(1 \mp e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \right) dp \quad (15.23)$$

Будем интегрировать по частям, но сначала определим зависимость ε_p , чтобы определить производные в явном виде. Так как частицы нерелятивистские, то $\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m}$

$$\Omega = \frac{4\pi V g}{(2\pi\hbar)^3} (\pm\theta) \left\{ \frac{p^3}{3} \ln \left(1 \mp e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \right) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \frac{p^3}{3} \frac{\mp e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}}}{1 \mp e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}}} \left(\frac{-1}{\theta} \right) \frac{p}{m} dp \right\} \quad (15.24)$$

Рассмотри внеинтегральное слагаемое $\frac{p^3}{3} \ln \left(1 \mp e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \right) \Big|_0^\infty$. На нижнем пределе она равно нулю, так как первый множитель $\frac{p^3}{3}$, очевидно, равен нулю. Второй множитель является конечным числом, так как для фермионов под логарифмом $1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}}$ всегда число большее единицы (значит логарифм положительный и конечный), а для бозонов мы потребовали выполнение условия 15.13, что делает показатель экспоненты всегда отрицательным числом и логарифм становится отрицательным, но конечным. При подстановке верхнего предела отрицательная экспонента стремится к нулю быстрее, чем степенная функция p^3 успевает расти. Таким образом, внеинтегральное слагаемое всегда равно нулю.

Теперь перепишем большой ТД потенциал, учитывая знаки \mp и \pm

$$\Omega = - \frac{4\pi V g}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{p^2}{2m} \frac{2}{3} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{\theta}} \mp 1} p^2 dp \quad (15.25)$$

Теперь сделаем обратный переход к сумме, чтобы понять сумму чего мы получаем:

$$\Omega = \sum_p - \frac{p^2}{2m} \frac{2}{3} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{\theta}} \mp 1} = - \frac{2}{3} \sum_p \varepsilon_p n_p \quad (15.26)$$

Тогда по известному равенству из ТД $\Omega = -pV$, где p является давлением, получаем:

$$\Omega = -\frac{2}{3} \sum_p \varepsilon_p n_p = -\frac{2}{3} \varepsilon = -pV \quad (15.27)$$

$$pV = \frac{2}{3} \varepsilon$$

Выражение 15.27 является универсальным для любого (Ферми или Бозе) идеального газа.

Замечание: на семинарах будет разбираться задача для ультрарелятивистских частиц $\varepsilon_p = pc$, где c – скорость света. Метод получения термического уравнения для давления тот же самый, конечный результат будет $pV = \frac{1}{3} \varepsilon$. Это соотношение нами использовалось в 5-ой лекции (уравнение 5.15)

Основное состояние идеального ферми-газа

Начнём с того, что напишем, как выглядит среднее число заполнения:

$$n_p = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{\theta}} + 1} \quad (15.28)$$

Рассмотрим зависимость $n_p(\varepsilon_p)$, при температурах $\theta \rightarrow +0$ стремящихся к нулю
Рис. 15.2. Обозначим, что $\mu(\theta \rightarrow 0, v) \equiv \mu_0(v)$.

- Если $\varepsilon_p > \mu_0$, тогда $e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{\theta}} \rightarrow +\infty$ и $n_p \rightarrow 0$
- Если $\varepsilon_p < \mu_0$, тогда $e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{\theta}} \rightarrow 0$ и $n_p \rightarrow 1$

Отметим, что при $\varepsilon_p = \mu_0$, значение $n_p \rightarrow \frac{1}{2}$. Тогда преобразуем среднее число заполнения в систему:

$$n_p = \begin{cases} 1, & \varepsilon_p < \mu_0 \\ 0, & \varepsilon_p > \mu_0 \end{cases} \quad (15.29)$$

Явно видно, что зависимость имеет форму ступеньки. Что приведёт к упрощённому подсчёту интегралов

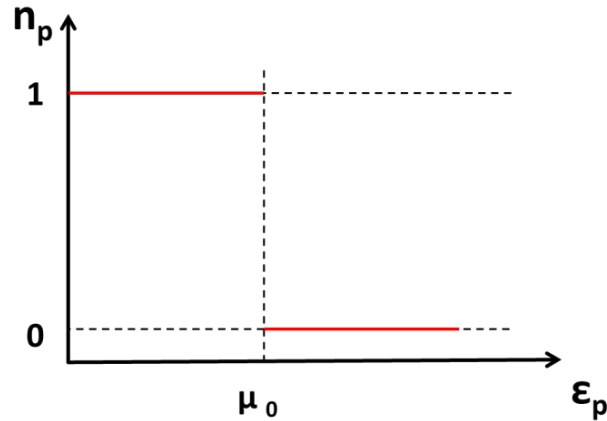


Рис. 15.2. График зависимости среднего числа заполнения от энергии частицы системы.

Существует условие на количество частиц в системе. Тогда выражение 15.29 приведём к интегралу:

$$N = \sum_p n_p \Rightarrow \frac{4\pi V g}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty n_p p^2 dp \quad (15.30)$$

Так как мы теперь имеем выражение 15.29, то знаем, что интеграл имеет ноль везде, кроме области $\epsilon_p < \mu_0$. Теперь необходимо обозначить, что химический потенциал – энергия Ферми. Энергия - выше, которой частицы не занимают уровни.

$$\mu_0 \equiv \epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} \quad (15.31)$$

Тогда учитывая выражение 15.31, преобразуем формулу 15.30:

$$N = \frac{4\pi V g}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty n_p p^2 dp = \frac{4\pi V g}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{4\pi V g}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p_F^3}{3} \quad (15.32)$$

Тогда **импульс и энергия Ферми**

$$p_F = \hbar \left(\frac{6\pi^2 N}{g V} \right)^{\frac{1}{3}}; \quad \epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 N}{g V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (15.33)$$

Для оценки величины энергии Ферми рассмотрим электронный газ в металле, например, медь. Для удобства будем считать (в системе «СИ»), что в каждом узле

решётки (атом меди) есть один электрон проводимости. Проводя все оценки, получаем следующую оценку:

$$\varepsilon_F \approx 10^{-18} \text{ Дж} \approx 6 \text{ эВ} \approx 70000 \text{ K} \quad (15.34)$$

За этой оценкой стоит важный результат. Для металлов комнатные температуры – почти абсолютный ноль.

Лекция 16. Идеальный ферми-газ

Основное состояние идеального ферми-газа (продолжение)

Напомним чему равно среднее число заполнения для фермионов:

$$n_p = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{\theta}} + 1}, \quad n_p|_{\theta \rightarrow +0} = \begin{cases} 1, & \varepsilon_p \leq \mu_0 = \varepsilon_F \\ 0, & \varepsilon_p > \mu_0 = \varepsilon_F \end{cases} \quad (16.1)$$

Энергия ферми при этом получена:

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 N}{g V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (16.2)$$

Электроны в кристаллической решётке, вообще говоря, взаимодействуют, и потенциал взаимодействия при этом дальнедействующий. Однако мы объявили, что электроны в металле являются идеальным газом. Необходимо связать эти два факта.

Рассмотрим потенциал взаимодействия двух электронов:

$$\Phi = \frac{ke^2}{r}, \quad \Rightarrow, \quad \bar{\Phi} = ke^2 \overline{\left(\frac{1}{r}\right)} \sim \frac{ke^2}{\bar{r}} = \frac{ke^2}{\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}} \quad (16.3)$$

Чтобы мы могли пренебречь энергией взаимодействия электронов посредством кулоновского потенциала, необходимо выполнение условия:

$$\bar{\Phi} = ke^2 \overline{\left(\frac{1}{r}\right)} \sim \frac{ke^2}{\bar{r}} = \frac{ke^2}{\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}} \ll \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 N}{g V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (16.4)$$

Преобразуем сильное неравенство к следующему виду:

$$\frac{2mke^2}{\hbar^2} \ll \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (16.5)$$

Видно, что сильное неравенство выполняется при большой концентрации частиц. Подставив значения всех констант, получим, что концентрация должна быть:

$$\frac{N}{V} \gg 5 \cdot 10^9 \text{ м}^{-3}; \quad \left(\frac{N}{V} \right)_{\text{медь}} \sim 10^{29} \text{ м}^{-3} \quad (16.6)$$

Как видно, электронный газ в металле является идеальным.

Энергия основного состояния

$$\begin{cases} F = E - \theta S \\ \lim_{\theta \rightarrow +0} S = 0 \end{cases} \Rightarrow, \quad \lim_{\theta \rightarrow +0} F = \lim_{\theta \rightarrow +0} E = \varepsilon_0 \quad (16.7)$$

Как видно в пределе и свободная и внутренняя энергия равны одному и тому же значению. Обратимся к формуле 15.10 и используем условие, что температура стремиться к нулю:

$$\varepsilon_0 = \sum_p \varepsilon_p n_p = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} \int \varepsilon_p n_p d^3 p d^3 q \quad (16.8)$$

Здесь перешли к интегрированию по фазовому пространству для одной частицы, поскольку рассматриваем суммирование по состояниям одночастичного гамильтониана. Зная, что частицы нерелятивистские $\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m}$ и пользуясь выводом прошлой из прошлой лекции (выражение 15.32)

$$\varepsilon_0 = \sum_p \varepsilon_p n_p = \frac{4\pi V g}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} \cdot 1 \cdot p^2 dp = \left[\frac{4\pi V g}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p_F^3}{3} \right] \frac{3}{5} \left(\frac{p_F^2}{2m} \right) = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \quad (16.9)$$

При комнатных температурах, которые для электронного газа в металлах являются близкими к абсолютному нулю, внутренняя энергия мало отличается от выражения 16.9. Вспоминая, что частицы нерелятивистские и газ идеальный, можем выразить давление (формула 15.27) через найденную внутреннюю энергию:

$$p_0 = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0}{V} = \frac{2}{5} \frac{N \varepsilon_F}{V} \sim \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \quad (16.10)$$

Используя предыдущие оценки 16.6 и 15.34 получаем, что давление порядка 10^{11} Па. Такое воздействие на границы системы сложно было бы не заметить, если бы в рассматриваемой модели существовали только электроны, но мы всё время не учитываем саму решётку (атомы, ядра в ней). Поэтому значение, полученное по формуле 16.10 принципиально невозможно измерить.

Вырожденный идеальный ферми-газ

Для того чтобы газ был вырожденным необходимо выполнение следующих условий:

$$\frac{\theta}{\varepsilon_F} \ll 1 \quad \left(\frac{\theta}{\mu_0} \ll 1 \right) \quad (16.11)$$

Теперь рассмотрим число частиц и внутреннюю энергию:

$$N = \sum_p n_p \Rightarrow \frac{4\pi V g}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty n_p p^2 dp = \frac{4\pi V g}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{\theta}} + 1} p^2 dp \quad (16.12)$$

Частицы всё ещё нерелятивистские и обозначим, что $\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m} = \varepsilon$, тогда делая замену переменной $p \rightarrow \varepsilon$, получаем

$$N = \frac{4\pi V g}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{\theta}} + 1} p^2 dp = \frac{4\pi V g}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{1}{2}} m \int_0^\infty \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} + 1} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \quad (16.13)$$

$$N = \sum_p n_p = gV \left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} + 1} d\varepsilon$$

На этом здесь остановимся и попробуем преобразовать выражение для внутренней энергии, используя уже полученное выражение 16.13:

$$E = \sum_p \varepsilon_p n_p \Rightarrow gV \left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} + 1} d\varepsilon \quad (16.14)$$

Интегралы 16.14 и 16.13 необходимо посчитать, для этого вводим:

$$I_\nu = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\nu-1}}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} + 1} d\varepsilon \quad (16.15)$$

В нашем случае для интегралов 16.14 и 16.13 $\nu = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$, соответственно. Такие интегралы называются **Фермиевские интегралы**. Взять их сейчас не представляется возможным, поэтому необходимо сделать ряд допущений (приближений), для этого снова обратимся к зависимости среднего числа заполнений от энергии (Рис. 16.1)

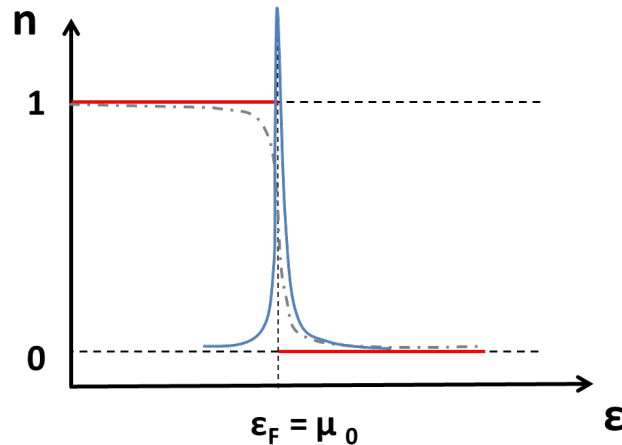


Рис. 16.1. График зависимости среднего числа заполнения от энергии частицы. Красным цветом показана зависимость при $\theta \rightarrow +0$, серым цветом при $\theta > 0$, синим - показана производная $\left(-\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}\right)$.

Видно, что производная $\left(-\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}\right)$ приближена к дельта-функции, этот факт необходимо использовать при взятии фейнмановских интегралов. Перепишем выражение 16.15 несколько в другом виде и проинтегрируем по частям:

$$I_\nu = \int_0^\infty \varepsilon^{\nu-1} n(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\varepsilon^\nu}{\nu} n(\varepsilon) \Big|_0^\infty + \frac{1}{\nu} \int_0^\infty \varepsilon^\nu \left(-\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon \quad (16.16)$$

Проанализируем внеинтегральное слагаемое: на нижнем пределе один из множителей $\varepsilon^\nu = 0$, второй $n(\varepsilon)$ – конечен, значит, оно обнуляется на нижнем пределе; на верхнем пределе $n(\varepsilon)$ убывает экспоненциально, а ε^ν возрастает пропорционально степени, значит, и это слагаемое обнуляется.

Объявим новой переменной показатель экспоненты $\frac{\varepsilon-\mu}{\theta} = x$, тогда

$$\begin{aligned} n(x) &= \frac{1}{e^x + 1}, \quad \left(-\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon = \left(-\frac{\partial n}{\partial x}\right) dx \\ -\frac{\partial n}{\partial x} &= \frac{1}{(e^x + 1)^2} e^x = \frac{1}{4ch^2 \left(\frac{x}{2}\right)} \end{aligned} \quad (16.17)$$

$$I_\nu = \frac{1}{\nu} \int_0^\infty \varepsilon^\nu \left(-\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon = \frac{1}{\nu} \int_{-\frac{\mu}{\theta}}^\infty (\mu + \theta x)^\nu \frac{dx}{4ch^2 \left(\frac{x}{2}\right)}$$

Далее вынесем химический потенциал μ за скобку и применим биномиальную формулу Ньютона:

$$\left(1 + \frac{\theta x}{\mu}\right)^v = 1 + v \frac{\theta x}{\mu} + \frac{v(v-1)}{2} \left(\frac{\theta x}{\mu}\right)^2 + \dots; \text{ при этом } \frac{\theta}{\mu} \ll 1 \quad (16.18)$$

Теперь используем это для взятия интеграла 16.17

$$I_v = \frac{\mu^v}{v} \int_{-\frac{\mu}{\theta}}^{\infty} \left(1 + v \frac{\theta x}{\mu} + \frac{v(v-1)}{2} \left(\frac{\theta x}{\mu}\right)^2 + \dots\right) \frac{dx}{4ch^2\left(\frac{x}{2}\right)} \quad (16.19)$$

Теперь проведём следующий анализ

1. $-\frac{\mu}{\theta} \rightarrow -\infty$, так как $\frac{\theta}{\mu} \ll 1$
2. $ch^2\left(\frac{x}{2}\right)$ – чётная функция, а сам интеграл оказывается в симметричных пределах
3. Интеграл от нечётной функции в симметричных пределах равен нулю, а произведение $v \frac{\theta x}{\mu} \cdot \frac{dx}{4ch^2\left(\frac{x}{2}\right)}$ является нечётной функцией (нечётная на чётную даёт нечётную)

Отметим, что следующий член разложения (третий) в формуле 16.18 является нечётным и его интеграл тоже занулился бы. А четвертый член квадратично меньше чем второй. Теперь окончательно подынтегральные функции принимают вид:

$$I_v = \int_{-\infty}^{\infty} \left(1 + \left(\frac{\theta x}{\mu}\right)^2\right) \frac{dx}{4ch^2\left(\frac{x}{2}\right)} = \frac{\mu^v}{v} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{4ch^2\left(\frac{x}{2}\right)} + \frac{v(v-1)}{2} \left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 dx}{4ch^2\left(\frac{x}{2}\right)} + \dots \right\} \quad (16.20)$$

Вспомним что подынтегральное выражение первого интеграла это производная $\left(-\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}\right)$, показанная на рис 16.1. Эта функция стремится к дельта-функции, тогда интеграл просто равен разности значений на ступеньке. А разность значений хорошо известна это 1.

Второй интеграл необходимо честно считать, заметим, что он сходится. Мы не будем считать, сказав, что это можно найти в специализированной литературе. Значение этого интеграла равно $\frac{\pi^2}{3}$.

$$I_\nu = \frac{\mu^\nu}{\nu} \left\{ 1 + \frac{\nu(\nu-1)}{2} \left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 \frac{\pi^2}{3} + O\left(\left(\frac{\theta}{\mu}\right)^4\right) \right\} \quad (16.21)$$

O – большое – погрешность наших приближений, оценим его как величину первого неучтённого члена. Наконец используем полученное значение фейнмановского интеграла для вычисления внутренней энергии (выражение 16.14):

$$E = gV \left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} I_{\frac{5}{2}} = gV \left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{2}{5} \mu^{\frac{5}{2}} \left\{ 1 + \frac{15}{24} \pi^2 \left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \dots \right\} \quad (16.22)$$

А число частиц:

$$N = gV \left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} I_{\frac{3}{2}} = gV \left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{2}{3} \mu^{\frac{3}{2}} \left\{ 1 + \frac{3}{24} \pi^2 \left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \dots \right\} \quad (16.23)$$

Посчитаем удельную внутреннюю энергию:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \mu \frac{1 + \frac{15}{24} \pi^2 \left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \dots}{1 + \frac{3}{24} \pi^2 \left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \dots} \quad (16.24)$$

Задача далека от ответа, так как неизвестен химический потенциал при ненулевой температуре. Поэтому рассмотрим следующий факт: число частиц не зависит от температуры, тогда получаем следующее равенство:

$$N(\theta = 0) = N(\theta > 0)$$

$$\mu_0^{\frac{3}{2}} = \mu^{\frac{3}{2}} \left\{ 1 + \frac{3}{24} \pi^2 \left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \dots \right\}, \quad \Rightarrow, \quad \mu = \frac{\mu_0}{\left\{ 1 + \frac{3}{24} \pi^2 \left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \dots \right\}^{\frac{2}{3}}} \quad (16.25)$$

Полагая, что температурное слагаемое в последних скобках мало и то, что $\frac{\theta}{\mu} \sim \frac{\theta}{\mu_0}$, получаем, что

$$\mu \cong \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\theta}{\mu_0}\right)^2 + \dots \right] \quad (16.26)$$

Здесь также применено разложение в ряд Тейлора.

Теперь применим те же приближения к формуле 16.24

$$\frac{E}{N} \cong \frac{3}{5} \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right] \frac{1 + \frac{15}{24} \pi^2 \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2}{1 + \frac{3}{24} \pi^2 \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 + \dots} \quad (16.27)$$

Как видно, формула состоит из произведения трёх биномиальных выражений, нам необходимо оставить только те, что не меньше $\left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2$:

$$\frac{E}{N} \cong \frac{3}{5} \mu_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right] \quad (16.27)$$

Теперь изобразим на графиках зависимости удельной энергии и химического потенциала (Рис. 16.2)

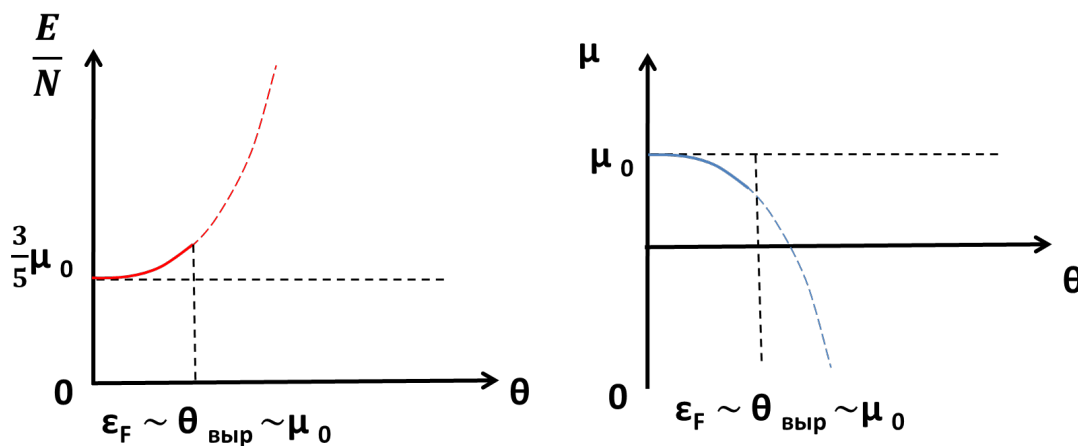


Рис. 16.2. Слева зависимость удельной энергии от температуры, справа – зависимость химического потенциала от температуры. Штриховыми линиями показана область, начиная с которой наши приближения неверны

Теперь посчитаем теплоёмкость, применяя знания из термодинамики:

$$\frac{C_{V,N}}{N} = c_v = \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{E}{N} \right) \right]_{V,N} = \frac{\pi^2}{2} \frac{\theta}{\mu_0} \left[1 + O \left(\left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 \right) \right] \quad (16.28)$$

Получена удельная теплоёмкость сильно вырожденного нерелятивистского идеального ферми-газа.

Сделаем несколько следствий с помощью термодинамики:

$$1. \quad c_v \sim \theta, \quad \Rightarrow, \quad c_p - c_v \sim \theta^3, \quad \Rightarrow, \quad c_p \approx c_v$$

2. Сама трёхмерная кристаллическая решётка при низких температурах имеет $c_v \sim \theta^3$. Значит электронная теплоёмкость «важнее» при низких температурах.

Заметим, что в обычном идеальном газе мы не учитывали именно электронную подсистему в теплоёмкости, а в идеальном ферми-газе при низких температурах мы не учитываем вклад именно ядерной подсистемы вместе с электронами остова. То есть верхние (малая часть) электроны – электроны проводимости вносят решающий вклад в теплоёмкость. Абсолютно обратный результат.

Лекция 17. Идеальный бозе-газ при низких температурах

Идеальный бозе-газ при низких температурах. Бозе-эйнштейновская конденсация

Пусть есть N частиц (материальных точек) – бозонов с целым спином. Выберем начальный спин $s = 0$ – тогда нет вырождения по направлению спина ($g = 1$). Частицы как и для газа-ферми нерелятивистские $\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m}$.

Основное состояние

Сразу отметим, что при решении уравнения Шрёдингера основное состояние имеет ненулевую энергию. Но при выполнении предельного статистического перехода энергия основного состояния становится асимптотически равной нулю. Но при этом полагать суммарную энергию всех частиц равной нулю нельзя, так как самих частиц много. Однако энергия в термодинамике является аддитивной величиной, и нам это известно, поэтому всё-таки скажем, что асимптотически энергия основного состояния равна нулю.

Запрета Паули для бозонов нет, значит, все частицы находятся в основном состоянии:

$$N_p = \begin{cases} N, & \vec{p} = 0 \\ 0, & \vec{p} \neq 0 \end{cases}, \quad n_p = \overline{N_p} = \begin{cases} N, & \vec{p} = 0 \\ 0, & \vec{p} \neq 0 \end{cases} \quad (17.1)$$

$$N = \sum_p N_p, \quad N = \sum_p n_p$$

Как и раньше внутренняя энергия равна свободной энергии, так как температура равна нулю в основном состоянии.

$$E = \sum_p \varepsilon_p n_p = 0 \quad (17.2)$$

Такое равенство обусловлено тем, что *все* частицы в основном состоянии имеют нулевой импульс (и кинетическую энергию). Заметим, что равенство, вообще говоря, асимптотическое. Частицы не имеют движения поэтому можно называть их конденсатом. *Здесь больше нечего написать, поэтому переходим дальше.*

Низкие температуры

Пока нельзя сказать в сравнении с какими температурами, рассматриваемые температуры низкие.

Теперь договоримся называть **конденсатом** – макроскопическое количество частиц находящихся в основном состоянии. Тогда договоримся, что мы рассматриваем такой диапазон температур, в котором продолжает существовать конденсат.

Рассмотрим для начала средние числа заполнения:

$$n_p = \begin{cases} n_0 = N\varphi(\theta, \nu), \vec{p} = 0 \\ \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_p - \mu}{\theta}} - 1}, \vec{p} \neq 0 \end{cases} \quad (17.3)$$

$\varphi(\theta, \nu)$ – некоторая аддитивная функция. Для среднего числа заполнений выбрано состояний с ненулевым импульсом (энергией) выбрано распределение газа бозонов (распределение Бозе-Эйнштейна). Однако n_0 должно подчиняться этому распределению:

$$n_0 = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_p - \mu}{\theta}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{-\mu}{\theta}} - 1} = N\varphi(\theta, \nu) \quad (17.4)$$

$$e^{\frac{-\mu}{\theta}} = 1 + \frac{1}{N\varphi(\theta, \nu)}$$

Так как в предельно статистическом переходе число частиц большое, то последняя дробь в выражении 17.4 стремится к нулю, тогда показатель экспоненты должен быть мал. Выполним асимптотическое разложение экспоненты и получим следующее выражение:

$$\begin{cases} \frac{-\mu}{\theta} \cong \frac{1}{N\varphi(\theta, \nu)} \\ \mu \sim N^0 \end{cases} \quad (17.5)$$

Последнее условие для химического потенциала взято из термодинамики (μ интенсивная величина). Тогда из системы 17.5 нам придётся потребовать, чтобы химический потенциал стремился к нулю, однако вспомним, что при подсчёте статистической суммы для газа бозонов (формула 15.13) мы потребовали, чтобы химический потенциал имел отрицательное значение:

$$\begin{cases} \mu \sim \frac{1}{N} \rightarrow 0 \\ \mu < 0 \end{cases} \quad (17.6)$$

Тогда скажем, что химический потенциал $\mu \rightarrow -0$ и этого нам будет достаточно.

Рассмотрим условие нормировки:

$$N = \sum_p n_p = n_0 + \sum_{p \neq 0} n_p \Rightarrow N\varphi(\theta, \nu) + \int n_p \frac{d^3p d^3r}{(2\pi\hbar)^3} \quad (17.7)$$

Основное состояние выделили как сингулярный член (аномальное слагаемое), так как его невозможно аккуратно проинтегрировать ($p^2 = 0$).

$$N = N\varphi(\theta, \nu) + \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{\theta}} - 1} p^2 dp \quad (17.8)$$

Вспомним, что химически потенциал мы положили равным нулю. Также можно объяснить равенство нулю химического потенциала тем, что интегрально слагаемое уже содержит аддитивную величину V , а значит, если далее один из сомножителей будет содержать какую либо зависимость от числа частиц N , то всё слагаемое перестанет быть аддитивным.

$$\begin{aligned} N &= N\varphi(\theta, \nu) + \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p}{\theta}} - 1} p^2 dp = \\ &= N\varphi(\theta, \nu) + \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{1}{2}} m \int_0^\infty \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{\theta}} - 1} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \end{aligned} \quad (17.9)$$

Выполнена замена переменных $\frac{p^2}{2m} = \varepsilon$. Теперь выполним ещё одну замену переменных $\frac{\varepsilon}{\theta} = x$, а также приведём предынтегральный сомножитель к удобному виду:

$$N = N\varphi(\theta, \nu) + V \left(\frac{m\theta}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{1}{e^x - 1} x^{\frac{1}{2}} dx \quad (17.10)$$

Заметим, что при подстановке нижнего предела знаменатель становится равным нулю, но учтём, что экспоненту при малом значении показателя можно разложить в ряд, тогда:

$$\frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^x - 1} \cong \frac{x^{\frac{1}{2}}}{(1 - x + \bar{o}(x^2)) - 1} \sim x^{-\frac{1}{2}} \quad (17.11)$$

Такая особая точка является интегрируемой. Таким образом, получен сходящийся интеграл, зависящий только от переменной x , а, следовательно, такой интеграл является просто числом. При этом интеграл можно представить в виде произведения двух спецфункций: гамма-функции Эйлера и дзета-функции Римана от одного и того же аргумента $z = \frac{3}{2}$.

$$\int_0^\infty \frac{1}{e^x - 1} x^{z-1} dx = \Gamma(z)\zeta(z) \quad (17.12)$$

Пока оставим подсчёт.

Границы области конденсата

1. Зафиксируем удельный объём $v = const$. А ещё в силу $\frac{-\mu}{\theta} \cong \frac{1}{N\varphi(\theta, v)}$ и температуры стремящейся к нулю $\varphi(\theta, v) = 0$. Тогда перепишем формулу 17.10, поделив на число частиц:

$$1 = \varphi(\theta, v) + v \left(\frac{m\theta}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{1}{e^x - 1} x^{\frac{1}{2}} dx \quad (17.13)$$

Тогда температура, при которой $\varphi(\theta, v)$ равняется нулю:

$$\theta_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2v\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (17.14)$$

При этом покажем, что температура вырождения является величиной порядка данной:

$$\theta_{\text{вырождения}} \sim \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{v} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (17.15)$$

Теперь укажем, чему равна гамма-функция Эйлера при таком параметре $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$, а дзета-функция Римана $\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2.61$.

$$\theta_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2v\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \right)^{\frac{2}{3}} \approx \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{1}{2.61v} \right)^{\frac{2}{3}} \approx \frac{\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{1}{v} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (17.14)$$

При температурах $0 \leq \theta \leq \theta_0$, наблюдается конденсат

2. Фиксируем температуру $\theta = const$, и также ищем удельный объём v_0 , при котором $\varphi(\theta, v)$ равняется нулю:

$$v_0 = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \theta^{-\frac{3}{2}} \quad (17.13)$$

Из данного выражения видно, что **удельный объём должен находиться в пределах $0 < v \leq v_0$, чтобы наблюдался конденсат**. То есть при фиксированной температуре конденсат появляется при достаточном сжатии системы.

Внутренняя энергия

Как и раньше строим внутреннюю энергию как свободную исходя из формул статистики:

$$E = \sum_p \varepsilon_p n_p = \varepsilon_0 n_0 + \sum_{p \neq 0} \varepsilon_p n_p \cong \sum_{p \neq 0} \varepsilon_p n_p \quad (17.14)$$

Первое слагаемое в силу асимптотического равенства нулю энергии основного состояния полагаем равным нулю. А также снова воспользуемся переход от суммы к интегралу, таким же способом, как и в формулах 17.9 и 17.10:

$$E = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{1}{2}} m \int_0^\infty \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{\theta}} - 1} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \theta^{\frac{5}{2}} \int_0^\infty \frac{1}{e^x - 1} x^{\frac{3}{2}} dx \quad (17.15)$$

Теперь интеграл можно представить в виде тех же спецфункций, но с другим аргументом:

$$E = V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \theta^{\frac{5}{2}} \int_0^\infty \frac{1}{e^x - 1} x^{\frac{3}{2}} dx = V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \theta^{\frac{5}{2}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \quad (17.16)$$

Далее запишем значения этих спецфункций $\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$, $\zeta\left(\frac{5}{2}\right) \approx 1.34$

$$E = V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \theta^{\frac{5}{2}} \int_0^\infty \frac{1}{e^x - 1} x^{\frac{3}{2}} dx = V \frac{3}{2} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \theta^{\frac{5}{2}} \quad (17.17)$$

Воспользуемся выражением для числа частиц 17.10 при температуре θ_0 :

$$N = V \left(\frac{m\theta_0}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{1}{e^x - 1} x^{\frac{1}{2}} dx \quad (17.18)$$

Для нахождения следующей величины (удельная внутренняя энергия):

$$\frac{E}{N} = \frac{\frac{3}{2} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \theta^{\frac{5}{2}}}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \theta_0^{\frac{3}{2}}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \cdot \frac{\theta^{\frac{5}{2}}}{\theta_0^{\frac{3}{2}}} \sim \theta^{\frac{5}{2}} \quad (17.19)$$

Тогда теперь легко находим удельную теплоёмкость – калорическое уравнение состояния:

$$\frac{C_{V,N}}{N} = c_v = \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{E}{N} \right) \right]_v = \frac{15}{4} \cdot \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (17.20)$$

Заметим одно важное отличие рассмотрения низких температур газа бозонов, от газа фермионов – здесь ведётся речь о конечном интервале температур, в отличие от малой окрестности для газа-ферми.

Теперь построим термическое уравнение состояния, аналогично формуле 16.10, так как газ идеальный:

$$pV = \frac{2}{3} E, \quad \Rightarrow, \quad p = \frac{2}{3} \frac{E}{Nv} = \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \cdot \frac{\theta^{\frac{5}{2}}}{v\theta_0^{\frac{3}{2}}} \quad (17.21)$$

Теперь рассмотрим ряд зависимостей:

- Зависимость давления от удельного объёма при постоянной температуре. Выражая температуру θ_0 из формулы 17.13 и подставляя в формулу 17.21 получаем, что давление от удельного объёма не зависит (Рис. 17.1). Получается, что изотерма совпадает с изобарой. При больших объёмах зависимость известна – это гипербола, однако как константа переходит в гиперболу – неясно, так как мы не рассматривали пограничные значения между классическими температурами и низкими.

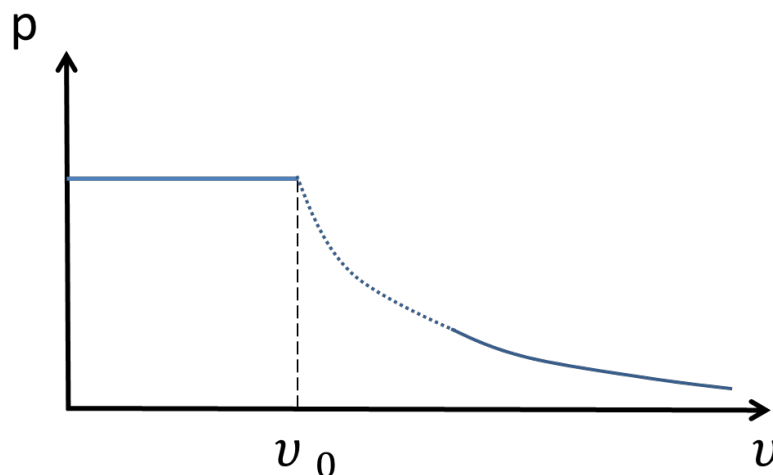


Рис. 17.1. Зависимость давления от удельного объёма. Константа в области низких температур, гиперболическая зависимость – классическая область, посередине переходная область.

- Зависимость удельной теплоёмкости от температуры выражена в явном виде в формуле 17.20. Причём мы можем посчитать точное значение

удельной теплоёмкости при $\theta = \theta_0$. $c_v(\theta_0) = \frac{15}{4} \cdot \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} \left(\frac{\theta_0}{\theta_0}\right)^{\frac{3}{2}} \approx 1.92$. При этом в классической области мы точно знаем, что удельная теплоёмкость при постоянном объёме $c_v = \frac{3}{2}$. Тогда график на рис 17.2 отражает наши данные

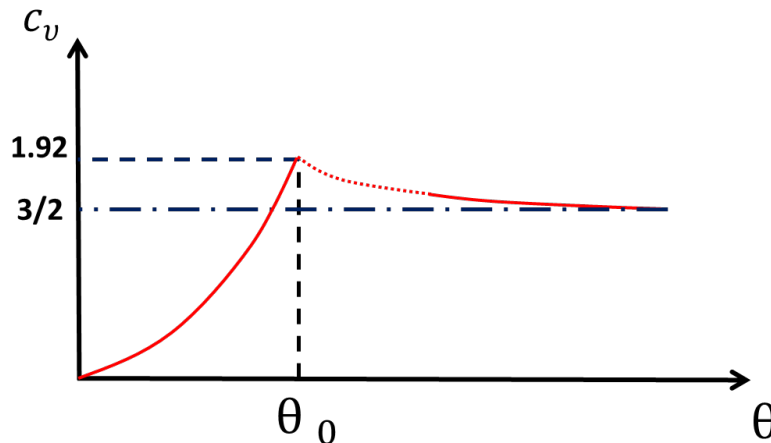


Рис. 17.2. Зависимость удельной теплоёмкости от температуры. Степенная зависимость порядка $\frac{3}{2}$ в области низких температур, асимптотическая сходимость к константе – классическая область, посередине переходная область

Однако в эксперименте удельная теплоёмкость пропорциональна температуре в степени $\frac{11}{2}$, а не $\frac{3}{2}$, как получилось в наших вычислениях. Ошибка кроется в том, что мы не оценили и не учли взаимодействие между частицами (которое в конденсированном состоянии может быть очень сильно). Однако в эксперименте для зависимости давления от удельного объёма наблюдается константа в области низких температур (пример: фотоны)

Теперь рассмотрим зависимость химического потенциала от температуры. Мы потребовали, исходя из условий количества частиц (выражение 17.6), чтобы $\mu \rightarrow -0$. А в области высоких температур химический потенциал уже имеет конечные отрицательные значения (вид зависимости известен из термодинамики $\sim -\theta \ln \theta$) (Рис. 17.3). Причём, при $\theta = \theta_0$, нет скачка, иначе это означало бы, что происходит фазовый переход первого рода, но у нас нигде нет теплоты в нашем рассмотрении. Переход второго рода требует скачка теплоёмкости при постоянном давлении, так как он связан со второй производной химического потенциала, но так как c_p и c_v связаны, а вид c_v явно не имеет скачков, то и переходом второго рода этот процесс быть не может. По экспериментальным данным этот переход, скорее всего, является переходом λ – типа.

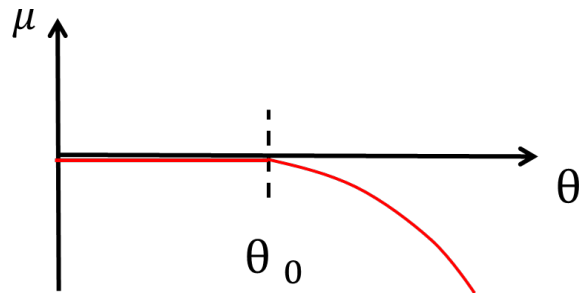


Рис. 17.3. Зависимость химического потенциала от температуры. Значение равно нулю в области низких температур и логарифмическая зависимость в классической области.

Идеальные квантовые газы при высоких температурах

Рассмотрим зависимость химического потенциала от температуры для бозонов и для фермионов на рис 17.4. Как видно асимптотика у двух графиков одна – классический идеальный газ.

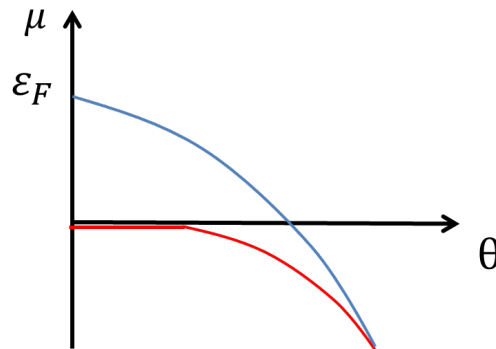


Рис. 17.3. Зависимость химического потенциала от температуры. Синим цветом показан график для ферми-газа, красным – для бозе-газа.

Теперь рассмотрим средние числа заполнения. Как и раньше верхний знак для бозонов, нижний для фермионов.

$$n_p = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{\theta}} \mp 1} \quad (17.22)$$

Если экспонента велика по сравнению с единицей, то знак в знаменателе теряет значимость, а значит и не будет разницы между распределениями:

$$\begin{cases} n_p = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{\theta}} \mp 1}, \\ e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{\theta}} \gg 1 \end{cases} \Rightarrow, \quad n_p \cong e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \ll 1 \quad (17.23)$$

Теперь представим n_p в следующем виде (без приближений):

$$n_p = e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \cdot \frac{1}{1 \mp e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}}} = e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} + e^{2\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \pm e^{3\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} + \dots \right) \quad (17.24)$$

Здесь мы представили дробь $\frac{1}{1 \mp e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}}}$ как сумму бесконечно убывающей геометрической прогрессии, так как рассматриваем случай $e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \ll 1$.

Рассмотрим худший вариант, когда $\varepsilon_p = 0$, тогда:

$$e^{\frac{\mu}{\theta}} \ll 1, \quad \Rightarrow, \quad \begin{cases} |\mu| \gg \theta \\ \mu < 0 \end{cases}$$

Теперь рассмотрим нормировку числа частиц в нашем одночастичном гамильтониане, используя выражение 17.23 для n_p :

$$N = \sum_p n_p \cong \sum_p e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} = e^{\frac{\mu}{\theta}} \sum_p e^{\frac{-\varepsilon_p}{\theta}} \quad (17.25)$$

Интересно, что $\sum_p e^{\frac{-\varepsilon_p}{\theta}}$ является статистической суммой для одной частицы, тогда:

$$N \cong z \cdot e^{\frac{\mu}{\theta}}; \quad z = \sum_p e^{\frac{-\varepsilon_p}{\theta}} = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{\frac{-p^2}{2m\theta}} d^3p d^3r \quad (17.26)$$

Перешли к интегралу по фазовому пространству, где g – кратность вырождения.

Лекция 18. Теплоемкость идеального газа

Идеальные квантовые газы при высоких температурах (продолжение)

Напомним, что мы получили для среднего чисел заполнения при высоких температурах:

$$n_p = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{\theta}} \mp 1} \cong e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} \ll 1 \quad (18.1)$$

Последнюю формулу мы назовём *распределением Больцмана*.

Теперь продолжим изучение условия нормировки, то есть числа частиц в квазиклассическом приближении:

$$N = \sum_p n_p \cong \sum_p e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} = e^{\frac{\mu}{\theta}} \sum_p e^{-\frac{\varepsilon_p}{\theta}} = z \cdot e^{\frac{\mu}{\theta}} \quad (18.2)$$

$$z = \sum_p e^{-\frac{\varepsilon_p}{\theta}} = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} d^3p d^3r = gV \frac{(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3} = gV \left(\frac{m\theta}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Теперь необходимо указать в каком диапазоне параметров два распределения перейдут в одно. Сопоставим оба выражения в системе 18.2 и используя сильное неравенство из выражения 18.1:

$$e^{\frac{\mu}{\theta}} = \frac{N}{z} = \frac{N}{gV} \cdot \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m\theta}\right)^{\frac{3}{2}} \ll 1 \quad (18.3)$$

Разрешим неравенство относительно температуры:

$$\theta \gg \frac{2\pi\hbar^2}{m} \cdot \left(\frac{N}{gV}\right)^{\frac{2}{3}} \sim \theta_{\text{вырождения}} \quad (18.4)$$

Эта температура сопоставима с энергией ферми и температурой, ниже которой у бозонов наблюдается конденсат.

Термодинамические величины

Начнём с большого ТД потенциала (формула 15.23):

$$\Omega = \pm \theta \sum_p \ln \left(1 \mp e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}}\right) \cong \pm \theta \sum_p \ln(1 \mp n_p) \quad (18.5)$$

В аргументе логарифма стоит экспонента, которая является средним числом заполнения, которое в свою очередь мало по сравнению с единицей. Тогда используем асимптотику логарифма $\ln(1+x)|_{|x| \rightarrow 0} \cong x$:

$$\Omega \cong \pm \theta \sum_p \mp e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{\theta}} = -\theta \sum_p n_p = -\mathcal{N}\theta \quad (18.6)$$

Но также большой ТД потенциал по определению всегда $\Omega = -pV$. Тогда мы получим не что иное, как уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \mathcal{N}\theta \quad (18.7)$$

Теперь посчитаем свободную энергию, а также для этого выразим химический потенциал из первого равенства 18.3:

$$\begin{cases} F = \Omega + \mu N \\ \mu = -\theta \ln\left(\frac{Z}{N}\right) \end{cases} \Rightarrow, \quad F = -\theta N - \theta N \ln\left(\frac{Z}{N}\right) = -\theta N \ln\left(\frac{Ze}{N}\right) \quad (18.8)$$

В последнем выражении стоит экспонента, появившаяся из-за суммы логарифмов. Теперь подставим статистическую сумму (выражение 18.2), положив, что $g = 1$.

$$F = -\theta N \ln\left(\frac{Ve}{N} \left(\frac{m\theta}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right) \quad (18.9)$$

Полученное выражение полностью совпадает с формулой 13.31 полученной при расчёте статистического интеграла и нахождении свободной энергии при описании системы с помощью одночастичного гамильтониана. *Такая ситуация является удовлетворительной, так как не возникло противоречий.*

Теперь построим калорическое и термическое уравнения, используя свободную энергию, для получения модели системы:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta, N} = \frac{\theta N}{V}, \quad \Rightarrow, \quad pV = \theta N \quad (18.10)$$

Теперь посчитаем внутреннюю энергию, используя уравнение Гиббса-Геймгольца для связи свободной и внутренней энергий системы (формула 5.8), получая при этом теплоёмкость при постоянном объёме, т.е. калорическое уравнение:

$$E = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left(-\frac{F}{\theta}\right)_{V, N} = \theta^2 N \frac{3}{2} \frac{1}{\theta} = \frac{3}{2} \theta N, \quad \Rightarrow, \quad C_{V, N} = \frac{3}{2} \quad (18.11)$$

Квантовые поправки к распределению Больцмана

Начнем с того, что запишем среднее число заполнений точно, а далее разложим в ряд, оставив все член разложения.

$$n_p = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_p - \mu}{\theta}} \mp 1} = e^{\frac{\mu - \epsilon_p}{\theta}} \cdot \frac{1}{1 \mp e^{\frac{\mu - \epsilon_p}{\theta}}} = e^{\frac{\mu - \epsilon_p}{\theta}} \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \epsilon_p}{\theta}} + e^{2\frac{\mu - \epsilon_p}{\theta}} \pm \dots \right) \quad (18.12)$$

Тогда внутренняя энергия принимает следующий вид:

$$E = \sum_p \epsilon_p n_p \Rightarrow \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} \int \epsilon_p n_p d^3p d^3r \quad (18.13)$$

Здесь использован предельный статистический переход, а далее учтём, что частицы нерелятивистские:

$$\begin{aligned} E &= \sum_p \epsilon_p n_p \Rightarrow \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{-p^2}{2m} n_p d^3p d^3r = \\ &= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{\frac{\mu - \epsilon_p}{2m\theta}} \frac{-p^2}{2m} d^3p \pm \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{2\frac{\mu - \epsilon_p}{2m\theta}} \frac{-p^2}{2m} d^3p + \dots = \\ &= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \left[e^{\frac{\mu}{\theta}} \int e^{\frac{-p^2}{2m\theta}} \frac{-p^2}{2m} d^3p \pm e^{\frac{2\mu}{\theta}} \int e^{\frac{-p^2}{m\theta}} \frac{-p^2}{2m} d^3p + \dots \right] \end{aligned} \quad (18.14)$$

Первый интеграл в последнем выражении является средней энергией теплового движения по распределению Максвелла $\frac{3}{2}\theta$, но не поделённый на нормировку распределения Максвелла $(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}$. Второй интеграл можно интерпретировать как среднюю энергию теплового движения по распределению Максвелла для частиц с половинной массой $\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}\theta$ а нормировочный коэффициент в этом случае $(\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}$.

$$E = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} e^{\frac{\mu}{\theta}} (2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2}\theta \left[1 \pm e^{\frac{\mu}{\theta}} \frac{1}{\frac{5}{2}} + \dots \right] \quad (18.15)$$

Теперь посчитаем число частиц:

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_p n_p \Rightarrow \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} \int n_p d^3p d^3r = \\
 &= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{2m\theta}} d^3p \pm \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{2\frac{\mu - \varepsilon_p}{2m\theta}} d^3p + \dots = \\
 &= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} e^{\frac{\mu}{\theta}} \left[(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}} \pm e^{\frac{\mu}{\theta}} (\pi m\theta)^{\frac{3}{2}} \dots \right] = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} e^{\frac{\mu}{\theta}} (2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}} \left[1 \pm e^{\frac{\mu}{\theta}} \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} + \dots \right]
 \end{aligned} \tag{18.16}$$

Теперь посчитаем удельную энергию одной частицы:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} \theta \frac{\left[1 \pm e^{\frac{\mu}{\theta}} \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} + \dots \right]}{\left[1 \pm e^{\frac{\mu}{\theta}} \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} + \dots \right]} \tag{18.17}$$

Так как мы делим бином на бином, где каждый последующий член меньше предыдущего, так как $e^{\frac{\mu}{\theta}} \ll 1$, то запишем асимптотически точное равенство:

$$\frac{E}{N} \cong \frac{3}{2} \theta \left[1 \mp e^{\frac{\mu}{\theta}} \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} + \dots \right] \tag{18.18}$$

Теперь распишем экспоненту, используя формулу 18.3, однако это формула получена при учете только первых членов разложения среднего числа заполнений. Но так как экспонента находится в поправке, то будем считать, что это достаточная точность.

$$\frac{E}{N} \cong \frac{3}{2} \theta \left[1 \mp \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{gv} \left(\frac{\pi\hbar^2}{m\theta} \right)^{\frac{3}{2}} + \dots \right] \tag{18.19}$$

Посчитаем удельную теплоёмкость:

$$c_v = \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{E}{N} \right) \right]_v = \frac{3}{2} \pm \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{gv} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\pi\hbar^2}{m\theta} \right)^{\frac{3}{2}} + \dots = \frac{3}{2} \left(1 \pm \frac{3}{4gv} \left(\frac{\pi\hbar^2}{m\theta} \right)^{\frac{3}{2}} + \dots \right) \tag{18.20}$$

Калорическое уравнение получено, выведем термическое уравнение:

$$pV = E \frac{2}{3}, \quad \Rightarrow, \quad p = \frac{2}{3} \frac{1}{v} \left(\frac{E}{N} \right) = \frac{\theta}{v} \left[1 \mp \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{gv} \left(\frac{\pi\hbar^2}{m\theta} \right)^{\frac{3}{2}} + \dots \right] \tag{18.21}$$

Таким образом, полностью построена ТД модель системы.

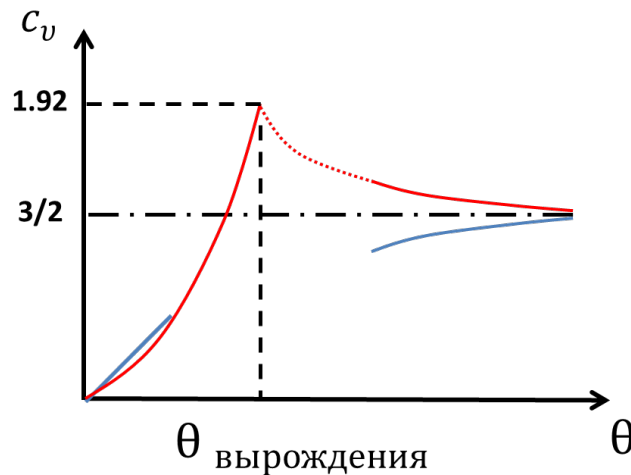


Рис. 18.1. График зависимости удельной теплоёмкости при постоянном объёме от температуры для бозонов (красный), для фермионов (синий).

На рис 18.1 зависимость удельной теплоёмкости для бозонов построена более полно, так как это позволяли наши приближения, для фермионов же расчёт касался температур значительно меньше температуры вырождения. На рис 18.2 зависимость величины $\frac{pv}{\theta}$ от температуры выбрана таким образом, чтобы график представлял функцию, содержащуюся в скобках формулы 18.21. Для фермионов зависимость этой величины в области низких температур будет представлять сложную гиперболическую функцию, поэтому она не изображена.

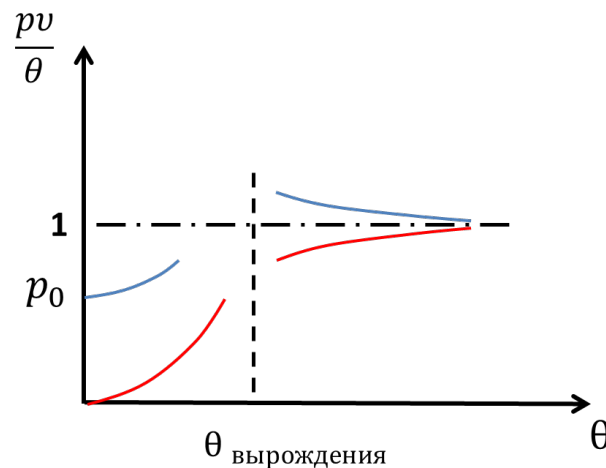


Рис. 18.2. Зависимость величины $\frac{pv}{\theta}$ от температуры для бозонов (красный), для фермионов (синий).

Итогом этих рассуждений и демонстрацией зависимостей является тот факт, что мы можем даже при высоких температурах отличить фермионы от бозонов.

Теплоемкость одноатомного идеального газа

Рассмотрим внутреннюю энергию молекулы с учётом трансляционного движения и внутренней структуры:

$$\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m} + \varepsilon'_k \quad (18.22)$$

Величина ε'_k обусловлена для молекул

- одноатомной - структурой электронной оболочки
- двухатомной - внутренней структурой электронных оболочек, а также более значительными вкладами от двух моментов инерции и одной колебательной моды

Поступательное движение считаем классическим, значит, существует условие на температуры $\theta_{\text{вырождения}} \ll \theta \ll \theta_{\text{ионизации}}$. Ограничение сверху обусловлено тем, что молекула в процессе не преобразуется в другую систему (например имеющую заряд). $\theta_{\text{ионизации}} \sim 1 \text{ эВ}, \Rightarrow T_{\text{ионизации}} \approx 10^4 \text{ К}$. Теперь учтём, как меняется статистическая сумма при таком выражении для внутренней энергии

$$z = \sum_p e^{\frac{-\varepsilon_p}{\theta}} \Rightarrow \sum_{\vec{p}, k} e^{\frac{-p^2}{2m\theta}} \cdot e^{\frac{-\varepsilon'_k}{\theta}} = z_{\text{пост}} \cdot z_{\text{эл}} \quad (18.23)$$

$$z_{\text{эл}} = \sum_k e^{\frac{-\varepsilon'_k}{\theta}}$$

Рассмотрим энергии уровней электронных состояний (Рис. 18.3)

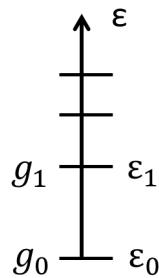


Рис. 18.3. Схема энергетической диаграммы электронной подсистемы

Но нам известно, что разницы энергий между основным состоянием первым возбуждённым таковы, что

$$\begin{cases} \varepsilon_1 - \varepsilon_0 \sim \theta_{\text{иониз}} \\ \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\theta} \gg 1 \end{cases} \quad (18.24)$$

Теперь переходим к суммированию по уровням, то есть распишем сумму в формуле 18.23, учитывая условие 18.24:

$$z_{эл} = \sum_k e^{-\frac{\varepsilon'_k}{\theta}} = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{\theta}} + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta}} + \dots =$$

$$= g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{\theta}} \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{\theta}} + \dots \right) \cong g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{\theta}} \quad (18.25)$$

Тогда видно, что экспонента в получившихся скобках представляет собой значение много меньше единицы. Всё сводится только к основному состоянию. Посчитаем теперь свободную энергию:

$$F = -\theta N \ln \left(\frac{ze}{N} \right) = -\theta N \ln \left(\frac{z_{пост} e}{N} \right) - \theta N \ln(z_{эл}) = F_{\text{класс. ид.газ}} - \theta N \ln \left(g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{\theta}} \right) \quad (18.26)$$

Также рассмотрим внутреннюю энергию, пользуясь формулой Гиббса-Геймгольца

$$E = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left(-\frac{F}{\theta} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} \theta N + \theta^2 N \cdot \frac{\varepsilon_0}{\theta^2} = \frac{3}{2} \theta N + N \cdot \varepsilon_0 \quad (18.27)$$

И тогда окончательно считаем теплоёмкость при постоянном объёме и давлении:

$$c_v = \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{E}{N} \right) \right]_{V,N} = \frac{3}{2}$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\theta,N} = - \left(\frac{\partial \left(F_{\text{класс. ид.газ}} - \theta N \ln \left(g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{\theta}} \right) \right)}{\partial V} \right)_{\theta,N} = - \left(\frac{\partial F_{\text{класс. ид.газ}}}{\partial V} \right)_{\theta,N} \quad (18.28)$$

Таким образом, энергия электронной оболочки не влияет на измеряемые ТД величины. То есть учёт этой энергии можно нивелировать за счёт перенормировки значения нулевой энергии.

Теплоемкость двухатомного идеального газа

Обозначим условие для температуры $\theta_{\text{вырождения}} \ll \theta \ll \theta_{\text{диссоциации}}$, при этом температура диссоциации также $T_{\text{ионизации}} \approx 10^4 \text{ K}$.

Тогда рассмотрим энергию частицы:

$$\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m} + \varepsilon'_{k \text{ внутр}} = \frac{p^2}{2m} + \varepsilon_{\text{эл.об}} + \varepsilon_{\text{rot}} + \varepsilon_{\text{osc}} \quad (18.29)$$

Энергии в последнем выражении являются ε_{rot} вращательной и ε_{osc} колебательной. При этом

$$\begin{cases} \varepsilon_{\text{эл.об}} = \varepsilon_0 \\ \varepsilon_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \\ \varepsilon_{\text{osc}} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \end{cases} \quad (18.30)$$

Тогда квантовые числа молекулы теперь $p = (\vec{p}, 0, l, m, n)$

Лекция 19. Теплоемкость двухатомного идеального газа

Теплоемкость двухатомного идеального газа (продолжение)

Продолжая вывод ТД свойств такой системы, будем опираться на свободную энергию, которая, исходя из статистического описания, выглядит следующим образом:

$$F = -\theta N \ln\left(\frac{ze}{N}\right) \quad (19.1)$$

При этом z – статистическая сумма одной частицы, которая в нашем случае выглядит как произведение $z = z_{\text{пост}} \cdot z_{\text{внутр}}$. Где «внутренняя» статистическая сумма обусловлена внутренними степенями свободы, связанными с вращением и колебаниями, а также с энергией электронов. Тогда свободную энергию представим в виде:

$$F = -\theta N \ln\left(\frac{z_{\text{пост}}e}{N}\right) - \theta N \ln(z_{\text{внутр}}) = F_0 + F_{\text{внутр}} \quad (19.1)$$

Ранее (выражение 18.2) было получено и использовано следующее выражение для статистической суммы поступательного движения: $z_{\text{пост}} = gV \left(\frac{m\theta}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$. Статистическая сумма внутренних степеней свободы в свою очередь также является произведением следующих слагаемых:

$$z_{\text{внутр}} = z_{el} z_{rot} z_{osc} \quad (19.2)$$

Произведение статистических сумм от разных степеней свободы, говорит о том, что мы полагаем независимыми (неинтерферирующими) данные типы движения. *Вообще говоря, если подразумеваются колебания и вращения одновременно, в таком случае колебания должны происходить с переменным значением момента инерции, а это необходимо учитывать. Если мы не учитываем, то автоматически делаем приближение, что отсутствует один из видов этих движений, либо эффект интерференции мал.*

Теперь сконцентрируемся на слагаемом свободной энергии обусловленным внутренним движением молекулы:

$$F_{\text{внутр}} = -\theta N \ln(z_{\text{внутр}}) = -\theta N \ln(z_{el}) - \theta N \ln(z_{rot}) - \theta N \ln(z_{osc}) \quad (19.3)$$

Тогда в соответствии с формулой Гиббса-Геймгольца внутренняя энергия системы, обусловленная внутренними степенями свободы, выражается следующей формулой:

$$E_{\text{внутр}} = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left(-\frac{F}{\theta}\right)_{V,N} = N\theta^2 \frac{\partial \ln(z_{el})}{\partial \theta} + N\theta^2 \frac{\partial \ln(z_{rot})}{\partial \theta} + N\theta^2 \frac{\partial \ln(z_{osc})}{\partial \theta} = \quad (19.4)$$

$$= N(\varepsilon_{el} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{osc}) = E_{el} + E_{rot} + E_{osc}$$

Тогда поправка к теплоёмкости при постоянном объёме будет вычисляться по следующей формуле:

$$(C_V)_{\text{внутр}} = \left[\frac{\partial}{\partial \theta} (E_{\text{внутр}}) \right]_{V,N} = C_{el} + C_{rot} + C_{osc} = N(c_{el} + c_{rot} + c_{osc}) \quad (19.5)$$

Электронная оболочка

Так как энергия поступательного движения на несколько порядков ниже энергии возбуждения электронной оболочки, то статистическая сумма этой степени свободы строится на одном (первом) слагаемом. Тогда сразу посчитаем удельную внутреннюю энергию теплоёмкость

$$z_{эл} \cong g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{\theta}}, \quad \Rightarrow, \quad \begin{cases} \frac{1}{N} E_{el} = \theta^2 \frac{\partial \ln(z_{el})}{\partial \theta} = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\ln g_0 - \frac{\varepsilon_0}{\theta} \right) = \varepsilon_0 \\ \frac{1}{N} C_{el} = 0 \end{cases} \quad (19.6)$$

Учёт колебаний

Запишем спектр собственных значений энергии, а также статистическую сумму этого движения:

$$\varepsilon_{osc} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad \Rightarrow, \quad z_{osc} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega(n+\frac{1}{2})}{\theta}} \quad (19.7)$$

Как и раньше заметим, что перед нами сумму бесконечно убывающей геометрической прогрессии, тогда:

$$z_{osc} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2\theta}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}}} \quad (19.8)$$

Тогда добавка внутренней энергии одной молекулы колебательного движения:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} E_{osc} &= \theta^2 \frac{\partial \ln(z_{osc})}{\partial \theta} = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ -\frac{\hbar\omega}{2\theta} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}} \right) \right\} = \frac{\hbar\omega}{2} - \theta^2 \frac{-e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}}} \frac{\hbar\omega}{\theta^2} \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} \end{aligned} \quad (19.9)$$

Интересно, что второе слагаемое является фрагментом формулы Планка для равновесного излучения. Этот факт связан с тем, что равновесное излучение можно интерпретировать как систему осцилляторов

Теперь посчитаем теплоёмкость при постоянном объёме в расчёте на одну частицу:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} C_{osc} &= \frac{\partial}{\partial \theta} (E_{osc}) = \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{\theta}} - 1} \right) = \frac{\hbar \omega}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{\theta}} - 1 \right)^2} e^{\frac{\hbar \omega}{\theta}} \frac{\hbar \omega}{\theta^2} = \\ &= \left(\frac{\hbar \omega}{\theta} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{\theta}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{\theta}} - 1 \right)^2} \end{aligned} \quad (19.10)$$

Рассмотрим предельные случаи:

- а) Низкие температуры $\frac{\hbar \omega}{\theta} \gg 1$. Удельная внутренняя энергия и теплоёмкость принимаю следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{1}{N} E_{osc} = \frac{\hbar \omega}{2} + \hbar \omega e^{-\frac{\hbar \omega}{\theta}} \\ \frac{1}{N} C_{osc} = \left(\frac{\hbar \omega}{\theta} \right)^2 e^{-\frac{\hbar \omega}{\theta}} \rightarrow 0, \text{ при } \theta \rightarrow 0 \end{cases} \quad (19.11)$$

Видно, что поведение теплоёмкости полученной в нашей модели соответствует III началу термодинамики. Также заметим, что производная от внутренней энергии и равна теплоёмкости, то есть асимптотика определена с большой точностью.

- б) Высокие температуры $\frac{\hbar \omega}{\theta} \ll 1$. Раскладываем в ряд экспоненту знаменателя в выражении 19.9 с большой точностью

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} E_{osc} &= \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{\left(1 + \frac{\hbar \omega}{\theta} + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar \omega}{\theta} \right)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\hbar \omega}{\theta} \right)^3 + \dots \right) - 1} = \\ &= \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{1 + \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega}{\theta} + \frac{1}{6} \left(\frac{\hbar \omega}{\theta} \right)^2 + \dots} \end{aligned} \quad (19.12)$$

Необходимо заметить, что последнюю дробь можно представить как сумму геометрической прогрессии $\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$, тогда дробь в выражении 19.12 будет преобразовано с точностью до второго порядка разложения:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} E_{osc} &= \frac{\hbar\omega}{2} + \theta \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega}{\theta} - \frac{1}{6} \left(\frac{\hbar\omega}{\theta} \right)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{\hbar\omega}{\theta} \right)^2 \right\} = \\ &= \theta \left[1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar\omega}{\theta} \right)^2 + o\left(\left(\frac{\hbar\omega}{\theta} \right)^4 \right) \right] \end{aligned} \quad (19.13)$$

Так как в предыдущем рассмотрении получилось так, что теплоёмкость является производной от свободной энергии, хотя мы рассматриваем асимптотические выражения, то сейчас будем считать именно этим способом:

$$\frac{1}{N} C_{osc} = 1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar\omega}{\theta} \right)^2 + \left(\left(\frac{\hbar\omega}{\theta} \right)^4 \right) \quad (19.14)$$

Теперь обобщим результаты двух диапазонов на графиках (Рис. 19.1).

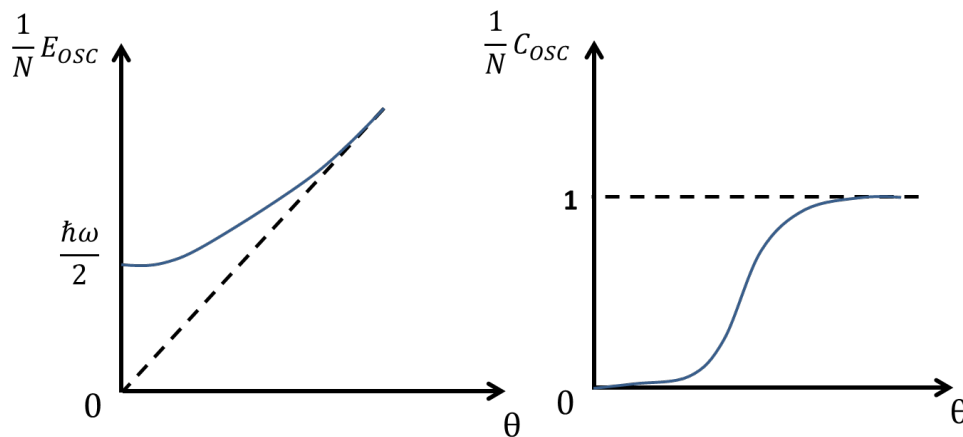


Рис. 19.1. Слева график зависимости добавки к удельной энергии частицы от температуры, справа график зависимости добавки к удельной теплоёмкости при постоянном объёме от температуры, обусловленных колебательным движением.

Средние температуры для наших зависимостей для реальных двухатомных молекул (азот, кислород, водород и т.д.) это температуры порядка 1000К, это говорит о том, что комнатные температуры являются низкими.

Учёт вращений

Начнём с внутренней энергии и напишем, как выглядит статистическая сумма, обусловленная вращательным движением:

$$\varepsilon_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad \Rightarrow, \quad z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I\theta}} \quad (19.15)$$

Здесь мы учитываем, что каждый уровень с квантовым числом l вырожден по магнитному квантовому числу m . Тогда далее преобразуем статистическую сумму к следующему виду:

$$z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I\theta}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I\theta}} \quad (19.16)$$

Используем приближения, так как нет возможности посчитать эту сумму в известных функциях.

а) Низкие температуры $\frac{\hbar^2}{2I\theta} \gg 1$:

$$z_{rot} = 1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{I\theta}} + \dots \quad (19.17)$$

Остановимся на втором члене суммы, дальнейшие члены мы сможем учитывать, понимая, как построен второй. Тогда строим удельную внутреннюю энергию:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} E_{rot} &= \theta^2 \frac{\partial \ln(z_{rot})}{\partial \theta} = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \ln \left(1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{I\theta}} + \dots \right) \cong \theta^2 \frac{3e^{-\frac{\hbar^2}{I\theta}}}{1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{I\theta}}} \cdot \frac{\hbar^2}{I\theta^2} \cong \\ &\cong 3 \frac{\hbar^2}{I} e^{-\frac{\hbar^2}{I\theta}} \end{aligned} \quad (19.18)$$

Здесь мы использовали асимптотики разложения, при которой в знаменателе $e^{-\frac{\hbar^2}{I\theta}} = 0$. Теперь посчитаем теплоёмкость, как производную от внутренней энергии:

$$\frac{1}{N} C_{rot} = \frac{\partial}{\partial \theta} \left[3 \frac{\hbar^2}{I} e^{-\frac{\hbar^2}{I\theta}} \right] = 3 \frac{\hbar^2}{I} e^{-\frac{\hbar^2}{I\theta}} \frac{\hbar^2}{I\theta^2} = 3 \left(\frac{\hbar^2}{I\theta} \right)^2 e^{-\frac{\hbar^2}{I\theta}} \rightarrow 0, \text{ при } \theta \rightarrow 0 \quad (19.19)$$

Как видно III начало термодинамики выполняется

б) Область высоких температур $\frac{\hbar^2}{2I\theta} \ll 1$. Теперь мы не можем пренебречь ни одним членом суммы в формуле 19.16, так как они все порядка одной величины, тогда таким образом перейдём от суммирования к интегрированию.

$$z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I\theta}} \cong \int_0^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I\theta}} dl \quad (19.20)$$

Введём новую переменную $x = l(l + 1)$, тогда интеграл представляется в следующем виде:

$$z_{rot} \cong \int_0^{\infty} e^{-\frac{\hbar^2}{2I\theta}x} dx = \frac{2I\theta}{\hbar^2} \quad (19.21)$$

Переходим к расчёту удельной внутренней энергии:

$$\frac{1}{N} E_{rot} = \theta^2 \frac{\partial \ln(z_{rot})}{\partial \theta} = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \ln\left(\frac{2I\theta}{\hbar^2}\right) = \theta^2 \frac{1}{\theta} = \theta \quad (19.22)$$

Мы получили главное слагаемое, однако при таком вычислении мы потеряли информацию об остальных членах разложения.

Также получаем удельную теплоёмкость

$$\frac{1}{N} C_{rot} = \frac{\partial E_{rot}}{\partial \theta} = 1 \quad (19.23)$$

Теперь также изобразим наши результаты, полученные в рассмотрении области как высоких, так и низких температур на графиках (Рис. 19.2) добавочной теплоёмкости и свободной энтальпии.

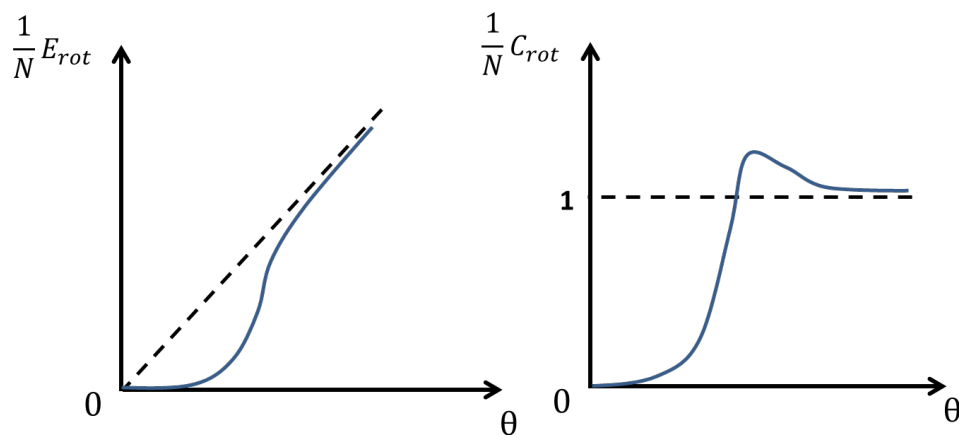


Рис. 19.2. Слева график зависимости добавки к удельной энергии частицы от температуры, справа график зависимости добавки к удельной теплоёмкости при постоянном объёме от температуры, обусловленных вращательным движением.

Комнатные температуры являются высокими для вращательных степеней свободы, так как при условии $\frac{\hbar^2}{2I\theta} \sim 1$, температура $T = 100\text{K}$. Тогда окончательно имеем внутреннюю энергию и теплоёмкость в расчёте на одну молекулу:

$$\begin{cases} \varepsilon(T \approx 300K) = \left(\frac{3}{2}\theta\right)_{tr} + (\theta)_{rot} + (0)_{osc} \\ c_v = \frac{3}{2} + 1 + 0 \end{cases} \quad (19.24)$$

Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными

Система независимых гармонических осцилляторов

Количество осцилляторов в данной задаче произвольно, но пока рассматриваем один.

Осциллятор одномерный

$$\varepsilon_k = \hbar\omega_k \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (19.25)$$

ω_k – частота отдельного осциллятора в системе множества осцилляторов. Если осцилляторы связаны, то частоты у них разные. Так как система жёстко связана, то нельзя посчитать энергию как сумму произведений числа частиц и постоянной энергии соответствующего уровня. В пример подобной системы можно привести два связанных пружиной математических маятника, где колебания зависят от начальных условий. Однако из теоретической механики известно, что гамильтониан такой системы можно диагонализировать, что вообще говоря, в конечном усреднении уже получившихся квадратичных форм (не являющимися отдельно импульсами и отдельно координатами) позволит сказать, что каждый осциллятор совершает три независимых колебания, но частоты у каждого будут свои.

Квантовое число k должно описывать любую стоячую волну, которая может существовать в системе ($k = \vec{k}, \sigma$). σ – поляризация волны (продольная или поперечная волна).

Обозначим энергию определенного состояния как суммарное количество квантов возбуждения в этой моде N_k :

$$\varepsilon_k = \hbar\omega_k \left(N_k + \frac{1}{2}\right) \quad (19.26)$$

Тогда энергия всей системы (которая фигурирует в каноническом распределении), можно записать в следующем виде:

$$E_n = \sum_k \varepsilon_k = \sum_k \hbar\omega_k \left(N_k + \frac{1}{2}\right) \quad (19.27)$$

Теперь запишем вероятность такого состояния, исходя из канонического распределения:

$$\omega_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{\theta}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{\theta}}}; \quad n = \{N_k\} \quad (19.28)$$

$n = \{N_k\}$ – то есть набор различных, количество осцилляторов с данным типом возбуждения (с таким номером уровня).

$$\omega_n = \frac{e^{-\frac{\sum_k \hbar \omega_k (N_k + \frac{1}{2})}{\theta}}}{\sum_{\{N_k\}} \prod_k e^{-\frac{\hbar \omega_k (N_k + \frac{1}{2})}{\theta}}} \Rightarrow \omega_{\{N_k\}} = \frac{\prod_k e^{-\frac{\hbar \omega_k (N_k + \frac{1}{2})}{\theta}}}{\sum_{\{N_k\}} \prod_k e^{-\frac{\hbar \omega_k (N_k + \frac{1}{2})}{\theta}}} \quad (19.29)$$

С такой конструкцией $\sum_{\{N_k\}} \prod_k e^{-\frac{\hbar \omega_k (N_k + \frac{1}{2})}{\theta}}$, мы уже встречались в лекции 15, когда вычисляли сумму по числам заполнения (формулы 15.1 – 15.3). Мы имеем право поменять порядок операций в знаменателе, но при этом необходимо учесть, что суммирование будет идти не по наборам, а по элементам набора. Тогда 19.29 преобразуем к следующему виду:

$$\omega_{\{N_k\}} = \frac{\prod_k e^{-\frac{\hbar \omega_k (N_k + \frac{1}{2})}{\theta}}}{\prod_k \sum_{N_k} e^{-\frac{\hbar \omega_k (N_k + \frac{1}{2})}{\theta}}} = \prod_k \frac{e^{-\frac{\hbar \omega_k (N_k + \frac{1}{2})}{\theta}}}{\sum_{N_k} e^{-\frac{\hbar \omega_k (N_k + \frac{1}{2})}{\theta}}} = \prod_k \omega_k(N_k) \quad (19.30)$$

Тогда результат можно интерпретировать следующим образом: для системы независимых осцилляторов вероятность обнаружить их комбинацию - это произведение вероятностей для каждого осциллятора оказаться в том состоянии, которое должно попасть в набор.

Лекция 20. Равновесное излучение

Система независимых гармонических осцилляторов (продолжение)

Главным результатом предыдущих выкладок было следующее соотношение:

$$\omega_n \equiv \omega_{\{N_k\}} = \prod_k \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_k(N_k+\frac{1}{2})}{\theta}}}{\sum_{N_k} e^{-\frac{\hbar\omega_k(N_k+\frac{1}{2})}{\theta}}} = \prod_k \omega_k(N_k) \quad (20.1)$$

Тогда для одного осциллятора имеем:

$$\omega_k(N_k) = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_k(N_k+\frac{1}{2})}{\theta}}}{\sum_{N_k} e^{-\frac{\hbar\omega_k(N_k+\frac{1}{2})}{\theta}}} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_k N_k}{\theta}}}{\sum_{N_k} e^{-\frac{\hbar\omega_k N_k}{\theta}}} \quad (20.2)$$

Теперь найдём среднее число заполнения (возбуждения) $\bar{N}_k = n_k$:

$$\begin{aligned} \bar{N}_k = n_k &= \sum_k N_k \omega_k(N_k) = \frac{\sum_{N_k} N_k e^{-\frac{\hbar\omega_k N_k}{\theta}}}{\sum_{N_k} e^{-\frac{\hbar\omega_k N_k}{\theta}}} = \frac{\sum_{N_k} \frac{\partial}{\partial (-\hbar\omega_k/\theta)} \left[e^{-\frac{\hbar\omega_k N_k}{\theta}} \right]}{\sum_{N_k} e^{-\frac{\hbar\omega_k N_k}{\theta}}} \\ &= \frac{\frac{\partial}{\partial (-\hbar\omega_k/\theta)} \sum_{N_k} e^{-\frac{\hbar\omega_k N_k}{\theta}}}{\sum_{N_k} e^{-\frac{\hbar\omega_k N_k}{\theta}}} = \frac{\partial}{\partial (-\hbar\omega_k/\theta)} \ln \sum_{N_k} e^{-\frac{\hbar\omega_k N_k}{\theta}} \end{aligned} \quad (20.3)$$

Как и раньше воспользовались преобразованием с вынесением производной за знак суммы, а в последнем выражении заметим сумму геометрической прогрессии.

$$\sum_{N_k=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega_k N_k}{\theta}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_k}{\theta}}} \quad (20.4)$$

Сделаем замену переменной $x = \hbar\omega_k/\theta$ и преобразуем выражение 20.3, используя её и формулу 20.4:

$$\bar{N}_k = n_k = \frac{\partial}{\partial (-x)} \ln \frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{\partial}{\partial (x)} \ln(1 - e^{-x}) = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{e^x - 1} \quad (20.5)$$

$$\bar{N}_k = n_k = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{\theta}} - 1}$$

Таким образом, мы получаем выражение для статистики Бозе с нулевым химическим потенциалом.

Посчитаем статистическую сумму для этой системы осцилляторов:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_n e^{\frac{-E_n}{\theta}} = \sum_{\{N_k\}} e^{\frac{-\sum_k \hbar\omega_k (N_k + \frac{1}{2})}{\theta}} = \\ &= \sum_{\{N_k\}} \prod_k e^{\frac{-\hbar\omega_k (N_k + \frac{1}{2})}{\theta}} = \prod_k \sum_{N_k} e^{\frac{-\hbar\omega_k (N_k + \frac{1}{2})}{\theta}} = \prod_k z_k \quad (20.6) \\ (z_k)_{osc} &= \sum_{N_k=0}^{\infty} e^{\frac{-\hbar\omega_k (N_k + \frac{1}{2})}{\theta}} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_k}{2\theta}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_k}{\theta}}} \end{aligned}$$

Также воспользовались суммой геометрической прогрессии. *Отличие этой формулы от выражения 20.4 в числителе обусловлено другим первым членом прогрессии.* Перейдём к полной статистической сумме, используя выражение для $(z_k)_{osc}$, и сразу посчитаем свободную энергию:

$$\begin{aligned} F &= -\theta \ln Z = -\theta \sum_k \ln z_k = -\theta \sum_k \ln \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_k}{2\theta}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_k}{\theta}}} = \\ &= \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{2} + \theta \sum_k \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_k}{\theta}} \right) \quad (20.7) \end{aligned}$$

Первая сумма в данном выражении это суммарная энергия всех осцилляторов в основном состоянии. При том, что основное состояние реализуется при нулевой температуре, то в силу III начала термодинамики и определения свободной энергии, получаем следующее обозначение:

$$\left\{ \begin{array}{l} F = E - \theta S \\ \theta \rightarrow +0, \Rightarrow, S \rightarrow +0' \end{array} \right. \Rightarrow, F_0 = E_0 - 0 \quad (20.8)$$

Тогда первая сумма в выражении 20.7 – это энергия нулевых колебаний (и внутренняя и свободная, так как они равны). Если осцилляторов (степеней свободы) конечное число, то и энергия нулевых колебаний конечна. Однако, если степеней свободы бесконечное число (например, равновесное излучение), то и слагаемое будет бесконечно большим.

Теперь снова используем соотношение Гиббса-Геймгольца для получения внутренней энергии из свободной:

$$E = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left(-\frac{F}{\theta} \right)_{V,N} = \sum_k \frac{\hbar \omega_k}{2} - \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_k \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_k}{\theta}} \right) =$$

$$= \sum_k \frac{\hbar \omega_k}{2} - \theta^2 \sum_k \frac{e^{-\frac{\hbar \omega_k}{2\theta}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega_k}{\theta}}} \left(-\frac{\hbar \omega_k}{\theta^2} \right) = \sum_k \frac{\hbar \omega_k}{2} + \sum_k \frac{\hbar \omega_k}{e^{\frac{\hbar \omega_k}{\theta}} - 1}$$
(20.9)

Теперь обратимся к выражению 20.5 и получим окончательно следующее выражение для внутренней энергии:

$$E = \sum_k \frac{\hbar \omega_k}{2} + \sum_k \hbar \omega_k n_k$$
(20.10)

Заметим, что такой же результат получается и при подсчёте средней энергии по определению:

$$\overline{E}_N = E = \sum_k \overline{\frac{\hbar \omega_k}{\theta} \left(N_k + \frac{1}{2} \right)} = \sum_k \frac{\hbar \omega_k}{\theta} \left(n_k + \frac{1}{2} \right)$$
(20.11)

Равновесное излучение. Формула Планка

Речь будет идти о равновесном тепловом электромагнитном излучении. Тепловое - по происхождению. Электромагнитное - по природе. Эту систем будем рассматривать как совокупность осцилляторов. Осцилляции электромагнитного поля – волны.

Выберем объём в термостате. Пусть существуют волны с волновым вектором \vec{k} и поляризацией σ . Будем интерпретировать волну как поток фотонов, тогда импульс и энергия фотонов выражается следующим образом:

$$\begin{cases} \vec{p} = \vec{k} \hbar \\ \varepsilon_p = pc = \hbar \omega \end{cases}$$
(20.12)

Дисперсионное соотношение $\omega = kc$.

Необходимо посчитать число состояний на интервале $d\Gamma(\omega)$, при том, что $0 < \omega < \infty$:

$$d\Gamma(\vec{p}, \vec{r}) = g \frac{d^3 p d^3 r}{(2\pi \hbar)^3}$$
(20.13)

Причём для фотонов в вакууме вариантов поляризации существует два, следовательно, $g = 2$. При этом частота связана только с модулем импульса, тогда выражение 20.13 приходит к следующему виду:

$$\begin{cases} d\Gamma(p) = 2 \frac{4\pi V p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} \\ p = \frac{\hbar\omega}{c} \end{cases}, \quad \Rightarrow, \quad d\Gamma(\omega) = 2 \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\hbar^3}{c^3} \omega^2 d\omega \quad (20.14)$$

Тогда окончательно имеем:

$$d\Gamma(\omega) = \frac{V}{\pi^3 c^3} \omega^2 d\omega \quad (20.15)$$

Заметим, что результат получен с помощью квантовой механики, но при этом выглядит абсолютно классическим, так как не содержит постоянную Планка.

Используем формулу 20.9 для внутренней энергии, переходя к интегрированию и заменяя квантовое число k модулем импульса:

$$E = \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{2} + \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{\theta}} - 1} \Rightarrow \int_0^\infty \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} \right) \frac{V}{\pi^3 c^3} \omega^2 d\omega \quad (20.16)$$

Первое слагаемое даёт расходящийся интеграл $E_0 = \frac{V}{\pi^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{2} \omega^2 d\omega$. Если рассмотреть две взаимодействующие системы, которые привели в тепловой контакт, то это первое слагаемое, являясь неинтенсивной величиной, будет незамеченным при любых измерениях. Произведём сдвиг $E \Rightarrow E - E_0$. Тогда теперь энергия равна:

$$E = \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} \frac{V}{\pi^3 c^3} \omega^2 d\omega = \frac{V}{\pi^3 c^3} \hbar \frac{\theta^4}{\hbar^4} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (20.17)$$

Здесь ввели переменную $x = \frac{\hbar\omega}{\theta}$. Видно, что похожий интеграл был в 17 лекции про бозоны. Это табличный интеграл:

$$\int_0^\infty \frac{1}{e^x - 1} x^{z-1} dx = \Gamma(z)\zeta(z) \quad (20.18)$$

В нашем случае $z = 4$. Важно, что сам интеграл является всего лишь числом, а сама функциональная зависимость энергии от ТД параметров (только температура) уже известна.

$$E = \frac{V}{\pi^3 c^3} \frac{\theta^4}{\hbar^4} \Gamma(4) \zeta(4) = \frac{V}{\pi^3 c^3} \frac{\theta^4 \pi^4}{\hbar^4 15} = \frac{\pi^2 V \theta^4}{15 \hbar^3 c^3} \sim V \theta^4 \quad (20.19)$$

Перед нами закон Стефана-Больцмана.

Посчитаем теплоёмкость при постоянном химическом потенциале и объёме, поведение остальных ТД параметров неизвестно.

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial \theta} \right) = \frac{4\pi^2 V \theta^3}{15 \hbar^3 c^3} \quad (20.20)$$

Перейдём к нахождению свободной энергии. Для системы осцилляторов она выражается по формуле 20.7 и также необходимо перейти к интегрированию:

$$F = \sum_k \frac{\hbar \omega_k}{2} + \theta \sum_k \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_k}{\theta}} \right) \Rightarrow \int_0^\infty \left(\frac{\hbar \omega}{2} + \theta \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{\theta}} \right) \right) \frac{V}{\pi^3 c^3} \omega^2 d\omega \quad (20.21)$$

Снова результат интегрирования первого слагаемого расходится, поэтому и свободную энергию считаем смещённой.

$$F = \int_0^\infty \theta \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{\theta}} \right) \frac{V}{\pi^3 c^3} \omega^2 d\omega = \theta \frac{V}{\pi^3 c^3} \int_0^\infty \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{\theta}} \right) \omega^2 d\omega \quad (20.22)$$

Проинтегрируем по частям:

$$F = \frac{V\theta}{\pi^3 c^3} \left\{ \frac{\omega^3}{3} \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{\theta}} \right) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \frac{\omega^3}{3} \frac{-e^{-\frac{\hbar \omega}{\theta}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{\theta}}} \left(-\frac{\hbar}{\theta} \right) d\omega \right\} \quad (20.23)$$

Внеинтегральное слагаемое на нижнем пределе равно нулю, так как $e^{-\frac{\hbar \omega}{\theta}} \rightarrow 1$, тогда $\ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{\theta}} \right) \rightarrow -\infty$, но всё же медленнее степенного убывания ω^3 . На верхнем пределе также ноль, так как $\ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{\theta}} \right) \cong 1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{\theta}}$ убывание $e^{-\frac{\hbar \omega}{\theta}}$ идёт быстрее, чем степенной рост. Значит всё слагаемое равно нулю. Далее получаем следующее выражение для свободной энергии:

$$F = -\frac{V}{\pi^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\hbar \omega}{3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{\theta}} - 1} \omega^2 d\omega \Rightarrow -\frac{1}{3} \sum_p \varepsilon_p n_p = -\frac{1}{3} E = -\frac{\pi^2 V \theta^4}{45 \hbar^3 c^3} \quad (20.24)$$

Тогда теперь можем найти давление

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_\theta = \frac{\pi^2 \theta^4}{45 \hbar^3 c^3} = \frac{1}{3} \frac{E}{V} \quad (20.25)$$

Также получаем следствие, что

$$\begin{cases} \Omega = F - \mu N \\ F = -pV \end{cases}, \quad \Rightarrow, \quad \mu N = 0, \quad \Rightarrow, \quad \mu = 0 \quad (20.26)$$

Таким образом, ещё раз доказали, что химический потенциал у фотонов равен нулю, а они сами в силу своего распределения являются бозонами:

$$n_p = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{\theta}} - 1}, \quad \Rightarrow \quad n(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{\theta}} - 1} \quad (20.27)$$

Найдём энтропию:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_V = \frac{4\pi^2 V \theta^3}{45 \hbar^3 c^3} = \frac{1}{3} C_V \quad (20.28)$$

Формула Планка

Запишем энергию равновесного излучения в виде интеграла:

$$E = \int_0^\infty \hbar\omega \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} \frac{V}{\pi^3 c^3} \omega^2 d\omega = V \int_0^\infty \rho(\omega, \theta) d\omega \quad (20.29)$$

Внутри интеграла оказалась функция, которая выражается в следующем виде:

$$\rho(\omega, \theta) d\omega = \hbar\omega \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^3 c^3} \quad (20.30)$$

Функция разбита на произведение трёх сомножителей:

- $\hbar\omega$ – энергия одного фотона
- $\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1}$ - среднее число заполнения
- $\frac{\omega^2 d\omega}{\pi^3 c^3}$ - число осцилляторов в некотором ($d\omega$) диапазоне частот

Рассмотрим асимптотики этой формулы:

- а) $\frac{\hbar\omega}{\theta} \gg 1$ - высокие частоты при заданной температуре:

$$\rho(\omega, \theta) d\omega \cong \hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}} \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^3 c^3} \quad (20.31)$$

Формула Рэля-Джинса.

b) $\frac{\hbar\omega}{\theta} \ll 1$ – низкие температуры при заданной частоте

$$\rho(\omega, \theta)d\omega \cong \theta \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^3 c^3} = \theta \frac{d\Gamma}{V} \quad (20.32)$$

Тогда интеграл по энергии для такой функции $\rho(\omega, \theta)d\omega$ расходиться

$$E = V \int_0^{\infty} \theta \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^3 c^3} \quad (20.33)$$

Ультрафиолетовая катастрофа

Лекция 21. Теплоемкость твердого тела

Равновесное излучение (продолжение)

Сначала напомним (кратко), что было сделано:

$$E = \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{2} + \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{\theta}} - 1} \Rightarrow \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{\theta}} - 1} \quad (21.1)$$

Первое слагаемое посчитали «невидимым» в термодинамики и стали отсчитывать энергию от него. В числителе дроби выражения 21.1 стоит энергия одного возбуждения:

$$E = \sum_k \varepsilon_k n_k \Rightarrow V \int_0^\infty \hbar\omega \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^3 c^3} \quad (21.2)$$

Найдём *среднее число фотонов равновесного излучения при заданной температуре*

$$\bar{N} = \sum_k n_k \Rightarrow V \int_0^\infty \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^3 c^3} = \frac{V}{\pi^3 c^3} \frac{\theta^3}{\hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \quad (21.3)$$

Здесь ввели переменную $x = \frac{\hbar\omega}{\theta}$. Тогда последний интеграл является табличным (формула 20.18), как и в прошлой лекции. В нашем случае $z = 3$. Окончательно имеем среднее число фотонов в полости с температурой θ и объёмом V :

$$\bar{N} \sim V\theta^3 \quad (21.4)$$

Теплоемкость твердого тела

Обозначим условия рассмотрения:

- 1) $\theta \ll \theta_{\text{плавления}}$. Из этого также следует, что из рассмотрения исключён вопрос образования монокристалла из жидкости (или газа)
- 2) Не рассматриваем переходы второго рода и модификации решётки в процессе
- 3) Рассматриваем гармонические колебания узлов решётки (*принципиально возможно включение в расчёты ангармонизма*)

Классическая теория

N материальных точек, значит $3N$ степеней свободы: 3 – поступательных, 3 – вращательных $3N - 6$ – колебательных. Тогда энергия системы

$$E = 3 \frac{\theta}{2} + 3 \frac{\theta}{2} + (3N - 6) \frac{\theta}{2} = 3\theta(N - 1) = 3N\theta \left(1 - \frac{1}{N}\right) \cong 3N\theta \quad (21.5)$$

Тогда теплоёмкость:

$$c_v = \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{E}{N} \right) = 3 \quad (21.6)$$

Исходя из классической теории, для любых кристаллов удельная теплоёмкость равна 3. Хотя это часто и наблюдается на практике, это далеко не всегда так, поэтому стоит ограничить классическое описание более строго по температуре $\theta_0 \ll \theta \ll \theta_{\text{плавления}}$. Причём, температура θ_0 для каждого кристалла своя и вполне возможно что, $\theta_0 \sim \theta_{\text{плавления}}$, следовательно, классическая теория практически не будет применима для описания некоторых кристаллов.

Теория Эйнштейна

Для улучшения предыдущей теории можно рассмотреть осциллятор с точки зрения квантовой механики.

$$E_n = \hbar \omega_k \left(N_k + \frac{1}{2} \right) \quad (21.7)$$

Но при этом мы знаем среднюю энергию, приходящуюся на каждую степень свободы (формула 21.1). Тогда энергия системы может быть представлена, как

$$E = 3N \left(\frac{\hbar \omega_E}{2} + \frac{\hbar \omega_E}{e^{\frac{\hbar \omega_E}{\theta}} - 1} \right) \quad (21.8)$$

При этом частота осциллятора ω_E определяется его внутренним устройством. Тогда посчитаем удельную теплоёмкость при постоянном объёме.

$$c_v = \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{E}{N} \right) \right]_{V,N} = 3 \left(\frac{\hbar \omega_E}{\theta} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega_E}{\theta}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega_E}{\theta}} - 1 \right)^2} \quad (21.9)$$

Рассмотрим теплоёмкость в области низких температур $\frac{\hbar \omega_E}{\theta} \gg 1$:

$$c_v|_{\theta \rightarrow 0} \cong 3 \left(\frac{\hbar \omega_E}{\theta} \right)^2 e^{-\frac{\hbar \omega_E}{\theta}} \rightarrow 0 \quad (21.10)$$

Этот результат согласуется с III началом термодинамики, однако не согласуется с экспериментальными данными.

Рассмотрим высокие температуры $\frac{\hbar \omega_E}{\theta} \ll 1$, тогда

$$c_v \Big|_{\frac{\hbar\omega_E}{\theta} \ll 1} \cong 3 \left(\frac{\hbar\omega_E}{\theta} \right)^2 \frac{1 + \frac{\hbar\omega_E}{\theta}}{\left(1 + \frac{\hbar\omega_E}{\theta} + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar\omega_E}{\theta} \right)^2 + \dots - 1 \right)^2} =$$

$$= 3 \frac{1 + \frac{\hbar\omega_E}{\theta}}{\left(1 + \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_E}{\theta} + \dots \right)^2} \cong 3 \quad (21.11)$$

В грубом приближении на асимптотике получен классический результат. Однако так как теория не сходится с экспериментом в области низких температур, в более точном рассмотрении нет смысла.

Теория Дебая

Дополним рассмотрение следующими условиями:

- 1) **Узлы решётки – связанные осцилляторы.** В таком случае при диагонализации гамильтониана можно получить новые независимые переменные движения (*уже не импульс и координата*), но частоты при этом у осцилляторов будут разные

Рассмотрим модель одномерного кристалла (Рис. 21.1 сверху). При этом допустим, что каждый чётный атом движется влево, а каждый нечётный вправо, в начальный момент времени. Биений наблюдаться не будет. Осциллятором является не отдельный узел, а вся цепочка – **коллективный эффект**. Можно рассмотреть другой коллективный эффект (Рис. 21.1 снизу), где каждый чётный шарик стоит на месте, а каждый первый нечётный движется вправо, каждый второй нечётный влево. Также не возникает биений, но колебания происходят с другой частотой. Можно придумать и поперечные колебания, которые тоже будут иметь отличную от других частоту.

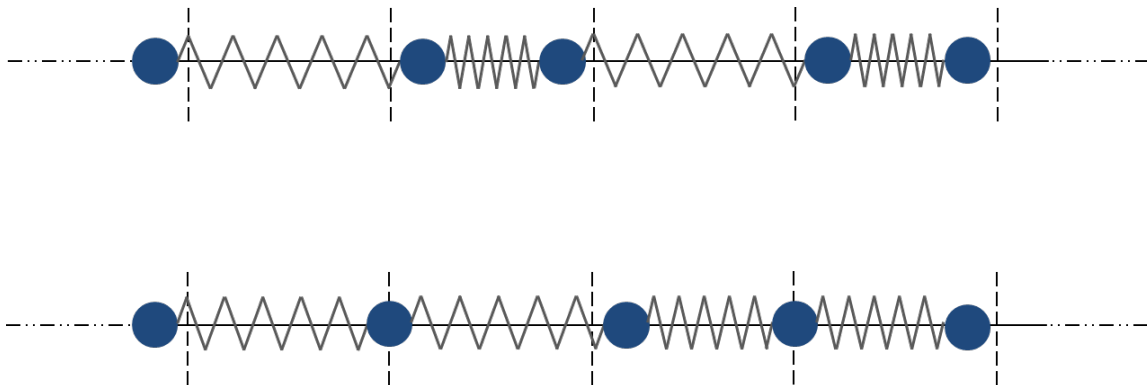


Рис. 21.1. Схемы возможных устойчивых коллективных колебаний.

- 2) **Кристалл однороден и изотропен.** Отсюда следствие, что ω спектр непрерывен.

Рассмотрим равновесное излучение, для которого число осцилляторов на интервале $d\omega$ известно $d\Gamma(\omega) = V \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}$. c – скорость распространения волны. Теперь рассмотрим волновые вектора. В вакууме их всего два. В кристаллической сплошной среде существует два типа колебаний поперечные и продольные. Причём, продольная одна (значит половина от $d\Gamma(\omega)$ в вакууме), а поперечных две, но они совпадают по скорости распространения. Тогда окончательно имеем:

$$d\Gamma(\omega) = \frac{1}{2} V \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c_{\parallel}^3} + V \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c_{\perp}^3} \quad (21.12)$$

Введены обозначения: c_{\parallel} - скорость волны, при распространении которой колебания среды совпадают с направлением распространения, c_{\perp} - скорость волны, при распространении которой колебания среды перпендикулярны распространению. Введем переобозначение для упрощения:

$$\frac{2}{c_{\perp}^3} + \frac{1}{c_{\parallel}^3} = \frac{3}{c^3}, \quad \Rightarrow, \quad d\Gamma(\omega) = \frac{3}{2} V \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \quad (21.13)$$

Новая скорость является конструкцией из скоростей и не совпадает ни с одной из предыдущих.

- 3) **Число степеней свободы известно и конечно.** Пусть есть N материальных точек образующих кристалл, тогда число степеней свободы $3N$.

$$3N = \int_0^{\omega_D} d\Gamma(\omega) = \int_0^{\omega_D} \frac{3}{2} V \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \quad (21.14)$$

Такие пределы интегрирования выбраны в силу того, что модель Дебая рассматривая коллективные эффекты, может быть справедлива только для больших длин волн (низкие частоты). А верхний предел выбран уже в силу того, что мы фиксируем частоты, при которой нормировка будет выполнена (интеграл равен $3N$), так как интеграл расходящийся. *Можно было предположить, что область интегрирования не односвязная, но для этого нет оснований.*

Тогда считаем интеграл:

$$3N = \int_0^{\omega_D} \frac{3}{2} V \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} = \frac{3}{2} V \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\omega_D^3}{3} \quad (21.15)$$

Тогда посчитаем Дебаевскую частоту:

$$\omega_D = c \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (21.16)$$

Тогда соответствующий спектр таких колебаний можно представить на графике (Рис. 21.2) и в виде системы:

$$\frac{d\Gamma}{d\omega} = \begin{cases} \frac{3}{2} V \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}, & \omega \leq \omega_D \\ 0, & \omega > \omega_D \end{cases} \quad (21.17)$$

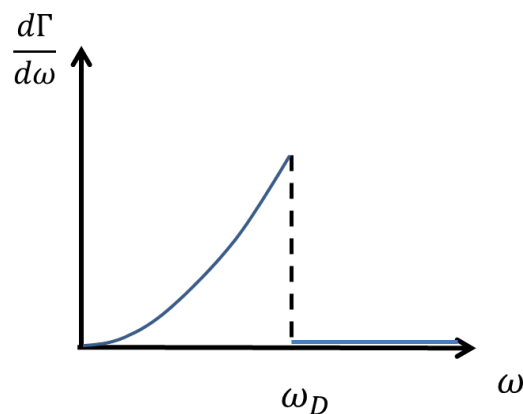


Рис. 21.2. Спектр плотности осцилляторов по частотам

Вычислим длину волны соответствующую Дебаевской частоте:

$$\lambda_{min} = \frac{2\pi c}{\omega_D} = \left(\frac{4\pi V}{3 N} \right)^{\frac{1}{3}} \approx 1.6a, \quad a = \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (21.18)$$

a – постоянная решётки. То есть минимальная длина волны в теории Дебая примерно в полтора раза больше чем расстояние между соседними атомами.

Посчитаем внутреннюю энергию системы в такой модели:

$$\begin{aligned} E &= \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{2} + \frac{\hbar\omega_k}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{\theta}} - 1} \Rightarrow \int \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} \right) d\Gamma(\omega) = \\ &= \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} \right) \frac{3}{2} V \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \end{aligned} \quad (21.19)$$

На этот раз мы можем посчитать первое слагаемое, которое ранее расходилось, при этом мы не можем его исключить из рассмотрения как раньше, потому что при подстановке верхний предел содержит ТД параметры системы (формула 21.6).

Рассмотрим следующую конструкцию:

$$\frac{9N}{\omega_D^3} = \frac{9NV}{6\pi^2 c^3 N} = \frac{3}{2} \frac{V}{\pi^2 c^3} \quad (21.20)$$

Тогда располагая этим равенством, преобразуем выражение для внутренней энергии:

$$\begin{aligned} E &= \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} \right) \omega^2 d\omega = \frac{9N}{\omega_D^3} \frac{\hbar\omega_D^4}{2 \cdot 4} + \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1} \omega^2 d\omega = \\ &= \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + \frac{9N}{\omega_D^3} \frac{\hbar^4}{\hbar^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{\theta}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{9}{8} N \theta_D + 3N\theta \frac{\theta_D^3}{\theta^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{\theta}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \end{aligned} \quad (21.21)$$

Последний интеграл это спецфункция называемая функцией Дебая.

$$D(\alpha) = \alpha^3 \int_0^{\alpha} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad \frac{\theta_D}{\theta} = \alpha \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \quad (21.22)$$

Её значение можно найти в справочниках. Но мы будем рассматривать только асимптотики.

Низкие температуры $\frac{\theta_D}{\theta} \gg 1$, в таком приближении можно считать, что $\frac{\theta_D}{\theta} \rightarrow \infty$, далее преобразуем интеграл 21.22:

$$\int_0^{\frac{\theta_D}{\theta}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \cong \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \Gamma(4)\zeta(4) = \frac{\pi^4}{15} \quad (21.23)$$

Тогда внутренняя энергия принимает вид:

$$E|_{\frac{\theta_D}{\theta} \gg 1} \cong \frac{9}{8} N \theta_D + \frac{3N\pi^4 \theta^4}{15\theta_D^3} \quad (21.24)$$

Теперь вычислим удельную теплоёмкость при постоянном объёме:

$$c_v = \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{E}{N} \right) \right]_{V,N} = \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{\theta}{\theta_D} \right)^3 \sim \theta^3 \quad (21.25)$$

В области высоких температур $\frac{\theta_D}{\theta} \ll 1$, можно выразить экспоненту через разложение в ряд с точностью до линейного члена разложения:

$$\int_0^{\frac{\theta_D}{\theta}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \cong \int_0^{\frac{\theta_D}{\theta}} x^2 dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{\theta} \right)^3 \quad (21.26)$$

Внутренняя энергия тогда будет выражена как

$$E|_{\theta \gg \theta_D} \cong \frac{9}{8} N \theta_D + \frac{3N\theta^4}{\theta_D^3} \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{\theta} \right)^3 \cong 3N\theta \quad (21.27)$$

Теплоёмкость при таком выражении внутренней энергии равна классической.

Лекция 22. Классический неидеальный газ

Классический неидеальный газ и равновесные корреляционные функции

Рассмотрим систему с температурой, объёмом и количеством частиц в роли внешних параметров (θ, V, N) . Чтобы найти энергию такой системы необходимо построить гамильтониан.

$$H(p, q) = T(p) + U(q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N U(\vec{r}_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \sum_{i=1}^N \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (22.1)$$

Система состоит из нерелятивистских частиц, а взаимодействие между частицами ограничивается только парным, центральным взаимодействием. Следствием такого ограничения взаимодействия является принцип суперпозиции (суммарное взаимодействие равно сумме взаимодействий).

Сначала скажем, что $U(\vec{r}) \equiv 0$, но в дальнейшем (на этапе построения термодинамики) вернём за счёт отношения потенциального поля и химического потенциала $U(\vec{r}) + \mu = const$ (лекции 6 и 7 выражение 7.7.). Однако такая замена вернёт только слабые поля с малым градиентом. Это утверждение вызвано ограничением: внешняя сила слабо меняется на длине свободного пробега частицы.

Далее нужно отметить, что от набора квантовых чисел нужно переходить к точке в фазовом пространстве задающей координату и импульс, а от суммирования любой функции к интегрированию:

$$\sum_n \varphi(E_n) \Rightarrow \int \varphi(p, q) \frac{dpdq}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \quad (22.2)$$

Построим статистическую сумму по заданному гамильтониану:

$$\begin{aligned} Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{\theta}} &\Rightarrow Z_{\text{кл}}(\theta, V, N) = \int \frac{e^{-\frac{H(p,q)}{\theta}}}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} dpdq = \\ &= V^N \int \frac{e^{-\frac{T(p)}{\theta}}}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} dp \cdot \frac{1}{V^N} \int_{(V)} e^{-\frac{U(q)}{\theta}} dq \end{aligned} \quad (22.3)$$

Не станем задавать стенки как силовые поля, а просто будем всегда интегрировать лишь по объёму системы. Заметим, что первый интеграл выражения 22.3 является статистическим интегралом классического идеального газа, без какого бы то ни было взаимодействия и внутренней структуры молекул:

$$Z_0 = Z_{\text{кл.ид.газа}} = V^N \int_{\text{мат.точек}} \frac{e^{-\frac{T(p)}{\theta}}}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} dp \quad (22.4)$$

Второй интеграл обозначим и распишем подробнее:

$$Q = \frac{1}{V^N} \int_{(V)} e^{-\frac{U(q)}{\theta}} dq = \int_{(V)} e^{-\frac{U(q)}{\theta}} \frac{dr_1 \dots dr_N}{V^N} \quad (22.5)$$

Заметим, что он безразмерен (на самом деле $dr_1 = d^3r_1$), и назовём такую конструкцию – **конфигурационный интеграл**.

Следующим шагом вычислим внутреннюю энергию:

$$F = -\theta \ln Z = -\theta \ln(Z_0 Q) = -\theta \ln Z_0 - \theta \ln Q = F_{\text{ид}} + \Delta F \quad (22.6)$$

То есть за неидеальность системы отвечает аддитивная величина – ещё одно слагаемое в свободной энергии. Всё это следствие устройства гамильтониана, где в разных слагаемых находятся поля, взаимодействие и кинетическая энергия.

Посчитаем статистический интеграл для классического идеального газа:

$$Z_0 = V^N \frac{(2m\pi\theta)^{\frac{3}{2}n}}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \quad (22.7)$$

Необходимо будет выполнить предельный статистический переход, пользуясь формулой Стирлинга для факториала числа частиц $N!$. Теперь нужно построить вероятность:

$$\begin{aligned} \omega_n &= \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{\theta}} \\ \omega(p, q) dp dq &= \frac{e^{-\frac{H(p, q)}{\theta}} \frac{dp dq}{N! (2\pi\hbar)^{3N}}}{Z_0 Q} = \frac{e^{-\frac{T(p)}{\theta}} dp}{\int e^{-\frac{T(p)}{\theta}} dp} \cdot \frac{V^N e^{-\frac{U(q)}{\theta}}}{V^N \int_{(V)} e^{-\frac{U(q)}{\theta}} dq} \\ &= \omega(p) dp \cdot \omega(q) dq \end{aligned} \quad (22.8)$$

Как видно перед нами произведение двух функций распределения: по импульсам и по координатам. Введём обозначение для функции распределения по координатам:

$$\omega(q) dq = D_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \frac{e^{-\frac{U(q)}{\theta}}}{Q V^N} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (22.9)$$

Важным свойством этой функции является условие нормировки:

$$\int D_N(q) dq = 1 \quad (22.10)$$

Также функция $D_N(q)$, является инвариантной относительно перестановки частиц:

$$D_N(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = D_N(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (22.11)$$

Равновесные корреляционные функции

Невозможно вычислить функцию D_N так как число переменных в ней порядка числа Авогадро, необходимо построить функции с малым количеством переменных. Удается построить функции с количеством переменных кратным трём.

Одночастичная корреляционная функция:

$$F_1(\vec{r}_1) \equiv V \int_{(V)} D_N(q) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = \frac{1}{Q} \int_{(V)} \frac{e^{-\frac{U(q)}{\theta}}}{V^{N-1}} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (22.12)$$

Из определения корреляционной функции следует, что $\frac{F_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1}{V}$ – вероятность.

При этом видно, что должно быть выполнено условие нормировки для этой конструкции в следующем виде:

$$\int_{(V)} F_1(\vec{r}_1) \frac{d\vec{r}_1}{V} = 1 \quad (22.13)$$

Также можно найти концентрацию:

$$n(\vec{r}) = \frac{N}{V} F_1(\vec{r}_1) \quad (22.14)$$

Двухчастичная корреляционная функция:

$$F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv V^2 \int_{(V)} D_N(q) d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N = \frac{1}{Q} \int_{(V)} \frac{e^{-\frac{U(q)}{\theta}}}{V^{N-2}} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \quad (22.15)$$

Вероятность в данном случае будет выражена как $\frac{F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{V^2}$. Вероятность того что в равновесной системе первая частица находится около точки r_1 , а вторая около точки r_2 .

Аналогично напишем условие нормировки

$$\int_{(V)} F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{V^2} = 1 \quad (22.16)$$

s-частичная корреляционная функция:

$$F_s(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_s) \equiv V^s \int_{(V)} D_N(q) d\vec{r}_{s+1} \dots d\vec{r}_N \quad (22.17)$$

Вероятность будет вычисляться по аналогичной формуле, а также будет выполнено условие нормировки в следующем виде:

$$\frac{F_s(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_s) d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_s}{V^s}; \int_{(V)} F_2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_s) \frac{d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_s}{V^s} = 1 \quad (22.18)$$

Условие ослабления корреляций

Рассмотрим случай бесконечно большого расстояния между двумя частицами. Их вероятность будет описываться с помощью двучастичной корреляционной функции. При этом сделаем два предположения:

1. Корреляция между частицами существует, потому что частицы взаимодействуют
2. Силы взаимодействия убывают к нулю, когда расстояние между частицами растёт к бесконечности.

Тогда будет верно следующее соотношение:

$$\lim_{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty} \frac{F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{V^2} = \frac{F_2(\vec{r}_2) d\vec{r}_2}{V} \cdot \frac{F_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1}{V} \quad (22.19)$$

$$\lim_{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty} F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = F_1(\vec{r}_2) \cdot F_1(\vec{r}_1)$$

Ослабление можно провести не всегда, так как не все взаимодействия устроены по принципу уменьшения к нулю с расстоянием. Примером является взаимодействие между кварками. Ослабление корреляции для *s*-частиц:

$$\lim_{|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \rightarrow \infty} F_s(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_s) = F_1(\vec{r}_1) \cdot \dots \cdot F_1(\vec{r}_s) \quad (22.20)$$

Необходимо понять, на что повлияло выключение «внешнего» поля. Это приводит к пространственной однородности и изотропности (возможности смещения начала отсчёта в любую точку, так как все они равноправные):

$$\begin{cases} U(\vec{r}_i) \equiv 0 \\ \Phi_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \end{cases} \Rightarrow, \quad F_1(\vec{r}_1) = F_1(\vec{r}_1 - \vec{r}_1) = F_1(0) = const \quad (22.21)$$

При этом из условия нормировки следует, что

$$\int_{(V)} const \frac{d\vec{r}_1}{V} = 1, \quad \Rightarrow, \quad const = 1 \quad (22.22)$$

В таком случае можно сделать следующие выводы:

$$\begin{cases} F_1(\vec{r}_1) = const \\ F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = F_2(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = F_2(R) \end{cases} \quad (22.23)$$

Получилось, что корреляционная функция $F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, зависящая раньше от 6 скалярных величин координат, стала зависеть только от одной – расстояния между частицами.

ТД-величины классического неидеального газа

Ранее для получения всех ТД величин необходимо было построить свободную энергию, однако сейчас начнём с построения внутренней энергии.

$$\begin{aligned} E(\theta, V, N) &= \overline{H(p, q)} = \overline{T(p)} + \overline{U(q)} \\ H(p, q) &= T(p) + U(q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \end{aligned} \quad (22.24)$$

Среднюю энергию кинетического движения мы получали давно. Можно воспользоваться теоремой о равном распределении энергии по квадратичным степеням свободы $\overline{T(p)} = \frac{3}{2} N\theta$. Осталось посчитать среднюю энергию взаимодействия:

$$\overline{U(q)} = \int_{(V)} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(R) D_N(q) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (22.25)$$

Пользуясь выражением 22.23, можем вычислить сумму:

$$\overline{U(q)} = \frac{N(N-1)}{2V^2} \int_{(V)} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \left(V^2 \int_{(V)} D_N(q) d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (22.26)$$

В круглых скобках сейчас находится двухчастичная функция корреляции. Предынтегральный множитель содержит выражение $N - 1$, очевидно, что при большом количестве частиц 1 на фоне N не имеет значения. Тогда заметим, что образуется удельный объём:

$$\overline{U(q)} = \frac{1}{2v^2} \int \Phi(R) F_2(R) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (22.27)$$

Сделаем замену переменных и укажем якобиан перехода:

$$\begin{cases} \vec{R} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, \\ \vec{r} = \vec{r}_2 \end{cases}, \quad \Rightarrow \cdot \left| \frac{\partial(\vec{R}, \vec{r})}{\partial(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} \right| = 1 \quad (22.28)$$

Окончательно интегрируемое выражение выглядит следующим образом:

$$\overline{U(q)} = \frac{1}{2v^2} \int \Phi(R) F_2(R) d\vec{R} d\vec{r} = \frac{V}{2v^2} \int \Phi(R) F_2(R) d\vec{R} = \frac{N}{2v} \int \Phi(R) F_2(R) d^3R \quad (22.29)$$

Здесь проинтегрировали по переменной \vec{r} . Последнее интегрирование проводится не по всему объёму, так как переменной является расстояние между частицами, образующее совершенно другую геометрическую фигуру. Но при этом мы вольны проинтегрировать по углам:

$$\overline{U(q)} = \frac{N}{2v} \int \Phi(R) F_2(R) d^3R = \frac{N}{2v} \int_0^\infty \Phi(R) F_2(R) 4\pi R^2 dR \quad (22.30)$$

Можно привести ряд примеров: потенциал Ленарда-Джонсона или кулоновский потенциал, они оба не ограничены расстоянием по взаимодействию, но убывают. В любом случае радиус взаимодействия ограничен как минимум макроскопическим расстоянием, что для молекул является бесконечным расстоянием. Единственно, что необходимо задать условие на любой потенциал для сходимости интеграла:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} R^3 \Phi(R) = 0 \quad (22.31)$$

Далее построим свободную энергию $F(\theta, V, N)$. Для этого применим искусственный приём для построения гамильтониана с параметром включения $0 \leq g \leq 1$. Если **параметр включения** равен нулю, значит, мы рассматриваем идеальны газ без

взаимодействия между частицами, если единице - полностью учитываем взаимодействие.

$$H_g(p, q) = T(p) + gU(q) \quad (22.32)$$

Переобозначим статистический интеграл и свободную энергию с учётом параметра включения:

$$Z_g = \int \frac{e^{-\frac{H_g(p,q)}{\theta}}}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} dpdq; \quad F_g = -\theta \ln Z_g \quad (22.33)$$

Теперь возьмём производную по параметру включения от свободной энергии используя явный вид статистического интеграла:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_g}{\partial g} &= -\frac{\theta}{2Z_g} \frac{\partial Z_g}{\partial g} = -\frac{\theta}{2Z_g} \int e^{-\frac{H_g(p,q)}{\theta}} \left(-\frac{1}{\theta} U(q) \right) \frac{dpdq}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} = \\ &= \frac{\int U(q) e^{-\frac{H_g(p,q)}{\theta}} dpdq}{\int e^{-\frac{H_g(p,q)}{\theta}} dpdq} \end{aligned} \quad (22.34)$$

Заметим, что под интегралом нет функций зависящих от импульса, тогда в числителе и знаменателе можно проинтегрировать по импульсу и получить одно и то же.

$$\frac{\partial F_g}{\partial g} = \frac{\int U(q) e^{-\frac{H_g(p,q)}{\theta}} dq}{\int e^{-\frac{H_g(p,q)}{\theta}} dq} = \overline{U(q)}^{(g)} \quad (22.35)$$

Интеграл является средним по каноническому распределению. Тогда рассмотрим добавку к свободной энергии:

$$\Delta F = F - F_0 = F(g = 1) - F(g = 0) = \int_0^1 \frac{\partial F_g}{\partial g} dg \quad (22.36)$$

Здесь мы пользуемся формулой Ньютона-Лейбница (*пользуемся в обратном направлении*). Тогда окончательно, имеем формулу для свободной энергии, учитывая, что двухчастичная корреляционная функция также зависит от параметра включения. Используем формулы 22.35 и 22.30:

$$\Delta F = \int_0^1 \frac{\partial F_g}{\partial g} dg = \int_0^1 \overline{U(q)^{(g)}} dg = \frac{N}{2\nu} \int \Phi(R) \int_0^1 F_2^{(g)}(R) dg d^3R \quad (22.37)$$

Лекция 23. Цепочка уравнений Боголюбова

Цепочка уравнений Боголюбова для равновесных корреляционных функций

Вспомним про функцию $D_N(q)$ и то что внешние поля «выключены»:

$$D_N(q) = D_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{e^{-\frac{U(q)}{\theta}}}{QV^N}, \quad U(q) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (23.1)$$

А также запишем, как выглядят функции корреляции в однородном изотропном случае:

$$\begin{cases} F_1 = 1 \\ F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = F_2(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = F_2(R) \end{cases} \quad (23.2)$$

Тогда запишем, как в таком случае выглядит условие ослабления корреляции:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} F_2(R) = F_1(R) \cdot F_1(R) = 1 \quad (23.3)$$

Возьмём производную от функции $D_N(q)$, по некоторой координате:

$$\frac{\partial D_N}{\partial r_i^\alpha} = \frac{1}{QV^N} e^{-\frac{U(q)}{\theta}} \left(-\frac{1}{\theta} \right) \frac{\partial U}{\partial r_i^\alpha} = -\frac{D_N}{\theta} \frac{\partial U}{\partial r_i^\alpha} \quad (23.4)$$

Тогда напишем уравнение:

$$\frac{\partial D_N}{\partial r_i^\alpha} + \frac{D_N}{\theta} \frac{\partial U}{\partial r_i^\alpha} = 0 \quad (23.5)$$

Теперь будем строить уравнение для двухчастичной корреляционной функции с помощью интегрирования по $\vec{r}_3 \cdot \dots \cdot \vec{r}_N$, а также домножения уравнения 23.5 на квадрат объёма. Тогда выражение получается следующее:

$$\frac{\partial}{\partial r_i^\alpha} V^2 \int D_N(q) d\vec{r}_3 \cdot \dots \cdot d\vec{r}_N + \frac{1}{\theta} V^2 \int D_N(q) \sum_{j=2}^N \frac{\partial \Phi_{1j}}{\partial r_1^\alpha} d\vec{r}_3 \cdot \dots \cdot d\vec{r}_N = 0 \quad (23.6)$$

В последней сумме есть переменная, по которой нет интегрирования. Поэтому преобразуем сумму к следующему виду:

$$\sum_{j=2}^N \frac{\partial \Phi_{1j}}{\partial r_1^\alpha} = \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial r_1^\alpha} + \sum_{j=3}^N \frac{\partial \Phi_{1j}}{\partial r_1^\alpha} \quad (23.7)$$

Заметим, что первый интеграл является двухчастичной корреляционной функцией. Также вспомним, что функция $D_N(q)$ симметрична (выражение 22.11) по перестановке переменных: заменим $j \rightarrow 3$. Тогда применим все эти факты для преобразования выражения 23.6.

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_2}{\partial r_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial r_1^\alpha} V^2 \int D_N(q) d\vec{r}_3 \cdot \dots \cdot d\vec{r}_N + \\ + \frac{1}{\theta} V^2 \sum_{j=3}^N \int d\vec{r}_3 D_N(q) \frac{\partial \Phi_{13}}{\partial r_1^\alpha} d\vec{r}_4 \cdot \dots \cdot d\vec{r}_N = 0 \end{aligned} \quad (23.8)$$

Первый интеграл является двухчастичной корреляционной функцией. Далее преобразуем последнее слагаемое, понимая, что подынтегральные слагаемые все равны и разделим по порядку интегрирования:

$$\frac{\partial F_2}{\partial r_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial r_1^\alpha} F_2 + \frac{N-2}{\theta V} \int d\vec{r}_3 \frac{\partial \Phi_{13}}{\partial r_1^\alpha} V^3 \int D_N(q) d\vec{r}_4 \cdot \dots \cdot d\vec{r}_N = 0 \quad (23.9)$$

По определению последний интеграл является трёхчастичной корреляционной функцией. А множитель $N-2$ с помощью предельного статистического перехода меняем на N .

$$\frac{\partial F_2(R)}{\partial r_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial r_1^\alpha} F_2(R) + \frac{1}{\theta V} \int \frac{\partial \Phi_{13}}{\partial r_1^\alpha} F_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3 = 0 \quad (23.10)$$

В трёхчастичной корреляционной функции также можно поменять вектора частиц на соответствующие модули расстояний между ними. Полученное выражение называется **1-е уравнение цепочки Боголюбова**.

Чтобы найти $F_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$, придётся проделать аналогичные преобразования (домножение на V^3 и интегрирование по $\vec{r}_4 \cdot \dots \cdot \vec{r}_N$) и получить в итоге **2-е уравнение цепочки Боголюбова**.

$$\frac{\partial F_3(R)}{\partial r_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial}{\partial r_1^\alpha} (\Phi_{12} + \Phi_{13} + \Phi_{23}) F_3(R) + \frac{1}{\theta V} \int \frac{\partial \Phi_{14}}{\partial r_1^\alpha} F_4(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4) d\vec{r}_4 = 0 \quad (23.11)$$

Но в нём фигурирует F_4 . Таким образом, в этой цепочке чисто математически мы не можем остановиться ни на одном уравнении. Поэтому для решения и получения уравнений для корреляционных функций необходимо обнулить последнее слагаемое, за счёт большого значения v или малого значения F_3 .

Слабый неидеальный газ с короткодействием

Рассмотрим классический газ с таким потенциалом и концентрацией, что радиус действия потенциала много меньше среднего расстояния между частицами. Изобразим на графике (Рис. 23.1) классический потенциал с отталкиванием на близком расстоянии и притяжением на большом.

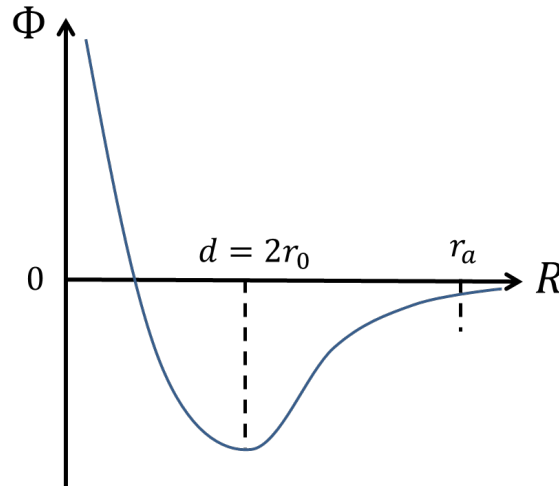


Рис. 23.1. График зависимости величины потенциала межчастичного взаимодействия от расстояния между центрами масс частиц. На графике указаны минимум величины взаимодействия и радиус активации

Максимум взаимодействия реализуется при расстоянии между центрами масс частиц равному удвоенному радиусу частицы (то есть нулевым расстоянием между «поверхностями» частиц). Напишем сильное неравенство для радиуса активации:

$$r_a \ll \bar{r}, \quad \Rightarrow, \quad \frac{r_a^3}{\bar{r}^3} \ll 1, \quad \Rightarrow, \quad \frac{r_a^3}{v} \ll 1 \quad (23.12)$$

Радиус активации не является ТД величиной, поэтому придётся выполнять условие $\frac{1}{v} \ll 1$, хотя у этих условий и не совпадают размерности. Так $\frac{1}{v}$ представляет собой малый параметр, тогда F_2 и F_3 можно разложить в ряд по степеням этого параметра, где индекс функции будет определять степень, в которую возводится параметр:

$$\begin{cases} F_2 = F_2^{(0)} + \frac{1}{v} F_2^{(1)} + \frac{1}{v^2} F_2^{(2)} + \dots \\ F_3 = F_3^{(0)} + \frac{1}{v} F_3^{(1)} + \dots \\ F_4 = F_4^{(0)} + \dots \end{cases} \quad (23.13)$$

Система 23.13 написана таким образом, что под каждым порядком разложения младшей корреляционной функции написаны старшие порядки корреляционных функций с соответствующими степенями разложения, которые нужны для вычисления

требуемой точности. Например, чтобы найти F_2 с точностью до первого порядка малости $\frac{1}{V}F_2^{(1)}$, необходимо найти (знать) F_3 в нулевом приближении.

Найдём двухчастичную корреляционную функцию в нулевом приближении. Это значит, что последний член в уравнении 23.10 равен нулю (равен нулю предынтегральный множитель). Тогда получаем:

$$\frac{\partial F_2^{(0)}(R)}{\partial r_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi}{\partial r_1^\alpha} F_2^{(0)}(R) = 0 \quad (23.14)$$

Так как расстояние между частицами $R = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, то переходим к новому уравнению

$$\frac{\partial F_2^{(0)}(R)}{\partial R} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi}{\partial R} F_2^{(0)}(R) = 0 \quad (23.15)$$

Это линейное дифференциальное уравнение, его решение – экспоненциальная зависимость:

$$F_2^{(0)}(R) = C e^{-\frac{\Phi(R)}{\theta}} \quad (23.16)$$

Чтобы определить константу C , необходимо использовать условие ослабления корреляции (уравнение 23.3) в следующем виде:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} F_2^{(0)}(R) = C = 1 \quad (23.17)$$

Используем условие нормировки 22.16 и получаем следующее уравнение:

$$\frac{1}{V} \int_{(V)} F_2^{(0)}(R) d^3R = \frac{1}{V} \int_{(V)} d^3R + \frac{1}{V} \int_{(V)} (F_2^{(0)}(R) - 1) d^3R = 1 + \frac{1}{V} \beta_1(\theta) \quad (23.18)$$

Ввели замену, которая называется *1-й неприводимый интеграл Майера*

$$\beta_1(\theta) = \int_{(V)} \left(e^{-\frac{\Phi(R)}{\theta}} - 1 \right) d^3R \quad (23.19)$$

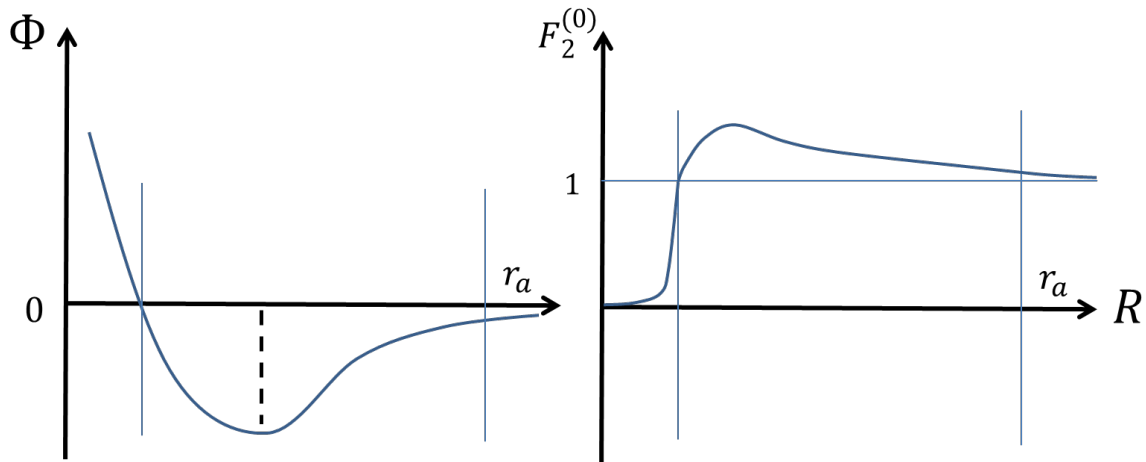


Рис. 23.2 Сопоставление графиков зависимости величины взаимодействия между частицами и двухчастичной корреляционной функции в нулевом приближении от расстояния между частицами.

Из графиков 23.2 видно, что при вычислении первого неприводимого интеграла Майера получаемая функция будет зависеть только от температуры, так как в интеграле есть явная зависимость от температуры. Но зависимость от объёма, который определяет пределы интегрирования, является «мнимой», так как интегрирование за пределами объёма определяемого радиусом активации будет давать одну и ту же величину.

В выражении 23.18 может показаться, что не выполнена нормировка, однако, при выполнении предельного статистического перехода $V \rightarrow \infty$ и соответствующий член устремится к нулю.

Далее необходимо найти свободную энергию. Воспользуемся формулой 22.37

$$F = F_0 + \Delta F \cong F_0 + \frac{N}{2\nu} \int \Phi(R) \int_0^1 4\pi R^2 F_2^{(g)}(R, g) dg dR \quad (23.20)$$

Вычислим последний интеграл:

$$\int_0^1 e^{-\frac{g\Phi(R)}{\theta}} dg = -\frac{\theta}{\Phi(R)} \left(e^{-\frac{\Phi(R)}{\theta}} - 1 \right) \quad (23.21)$$

Тогда подставим это в выражение 23.20:

$$F \cong F_0 - \frac{N\theta}{2\nu} \int \left(e^{-\frac{\Phi(R)}{\theta}} - 1 \right) 4\pi R^2 dR \quad (23.22)$$

Как видно выражение 23.22 практически совпадает с последним членом выражения 23.19. Тогда перепишем выражение для свободной энергии в следующем виде:

$$F \cong F_0 - \frac{N\theta}{2v} \beta_1(\theta) \quad (23.23)$$

Конструкция $e^{-\frac{\Phi(R)}{\theta}} - 1$ называется *функцией Майера*.

Теперь найдём давление:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\theta, v} \cong \frac{\theta}{v} + \frac{N\theta}{2v^2} \beta_1(\theta) \frac{1}{N} = \frac{\theta}{v} \left[1 + \frac{1}{2v} \beta_1(\theta) \right] \quad (23.24)$$

То, что собой представляет выражение 23.23, является начальным отрезком *вириального разложения*

Чтобы посчитать поправки к теплоёмкости необходимо брать производные по температуре, а для этого нужно знать явный вид потенциала.



ФИЗИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ