



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ТЕОРЕТИЧНА ФІЗИКА
**Статистична фізика та термодинаміка. Основні
принципи статистики та термодинаміки**

Навчальний посібник

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра за освітньою
програмою «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»
спеціальності 104 «Фізика та астрономія»*

Укладачі:

С.О. Решетняк, В.Ф. Русаков

Електронне мережне навчальне видання

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2022

Рецензент *Савченко Д.В.*, д-р. фіз.-мат. наук, доцент кафедри загальної фізики та моделювання фізичних процесів КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Відповідальний редактор *Лінчевський І.В.*, доктор фізико-математичних наук, професор.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 3 від 27.01.2022 р.)
за поданням Вченої ради фізико-математичного факультету
(протокол № 01 від 18.01.2022 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

Укладачі:

Решетняк Сергій Олександрович, д-р. фіз.-мат. наук
Русаків Володимир Федорович, д-р. фіз.-мат. наук

ТЕОРЕТИЧНА ФІЗИКА

Статистична фізика та термодинаміка. Основні принципи статистики та термодинаміки

Решетняк С. О. Теоретична фізика. Статистична фізика та термодинаміка. Основні принципи статистики та термодинаміки [Електронний ресурс]: навч. посіб. для здобувачів ступеня бакалавра за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» / С. О. Решетняк, В. Ф. Русаків. – Електронні текстові дані (1 файл: 1,8 Мбайт). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 136 с.

Навчальний посібник містить теоретичний матеріал з дисципліни «Теоретична фізика. Статистична фізика та термодинаміка. Основні принципи статистики та термодинаміки». Метою посібника є ознайомлення студентів з загальними принципами і методами статистичної фізики і термодинаміки. Викладання матеріалу базується на класичному курсі теоретичної фізики Л.Д. Ландау і Є.М. Ліфшиця і відповідає вимогам силабусу відповідного кредитного модуля освітньої програми «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів», спеціальності 104 «Фізика та астрономія». Найбільш складні питання детально пояснені.

Навчальний посібник буде корисним також для студентів фізичних та технічних спеціальностей під час вивчення курсу теоретичної фізики.

Реєстр. № НП 21/22-301. Обсяг 7,6 авт. арк.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
проспект Перемоги, 37, м. Київ, 03056
<https://kpi.ua>

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців, виготовлювачів і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 5354 від 25.05.2017 р.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022

ВСТУП

Дисципліна «Статистична фізика та термодинаміка» вивчає найбільш загальні теплові властивості макроскопічних систем і закономірності перетворення енергії. Вона є заключним розділом загального курсу теоретичної фізики, який вивчають студенти фізичних спеціальностей. Тому статистична фізика та термодинаміка займає особливе місце у системі фізичної освіти взагалі. На наш погляд, найбільш переконливо про важливість вивчення цього розділу свого часу сказав А. Ейнштейн. «Теорія справляє тим більше враження, чим простіше її вихідні припущення, чим різноманітніше ті факти, між якими вона встановлює взаємозв'язок, і що ширше простягається область її застосовності. Саме тому класична термодинаміка справила на мене сильне враження. Це єдина фізична теорія універсального змісту, щодо якої я переконаний, що в рамках застосування її основних принципів вона ніколи не буде відкинута» [1].

Можна навести ще один вислів про термодинаміку, який належить Р. Коксу: «Класична термодинаміка — дивовижна наука, яка скромна й приносить втіху здоровому глузду. Величини, з якими вона має справу, потрапляють під масштаб звичайних вимірів. Закони, на яких вона ґрунтується, підтверджуються звичайними дослідженнями. Як логічна система, термодинаміка дивовижна за економією її засобів. Її поняття та принципи не містять нічого зайвого. Межі її застосування чітко сформульовані, і в цих межах вона є досконалою. У термодинаміці нічого не пропущено і нічого не відкладено убік» [2].

На наш погляд, ці вислови повною мірою доводять важливість статистичної фізики і термодинаміки, як необхідної складової освіти фахівця-фізика.

Посібник, що пропонується, містить матеріал лекцій, які читаються у першому з двох семестрів, відведених для опанування дисципліни студентами спеціальності 104 «Фізика та астрономія» на фізико-математичному факультеті КПІ ім. Ігоря Сікорського. Матеріал, представлений у посібнику,

фактично повністю заснований на фундаментальних підручниках [3-6], зокрема на класичному курсі Л.Д. Ландау і Є.М. Ліфшиця [3]. У посібнику реалізовано принцип викладання термодинаміки у симбіозі зі статистичною фізикою. Укладачам належить відбір матеріалу, детальні пояснення найбільш складних питань і переклад українською мовою. Крім того, додано обговорення окремих питань, що становлять значний інтерес.

Посібник може бути використаний студентами як фізичних, так і технічних спеціальностей, які вивчають статистичну фізику та термодинаміку.

РОЗДІЛ І

Основні статистичні поняття і співвідношення

§ 1.1 Функція статистичного розподілу

Предметом *статистичної фізики*, або, як кажуть для лаконічності, просто *статфізики*, є вивчення особливого виду закономірностей, яким підпорядковуються поведінка й властивості макроскопічних тіл, тобто тіл, що складаються з величезної кількості окремих частинок – атомів і молекул. У статфізиці число частинок N вважається великим, якщо $\ln N \gg 1$.

Загальний характер цих закономірностей значною мірою не залежить від того, якою механікою описується рух окремих частинок тіла – класичною чи квантовою. Проте, в цих двох випадках їх обґрунтування потребує різних міркувань; для зручності викладення на початку ми будемо проводити усі міркування, вважаючи, що застосування класичної механіки є коректним.

Складаючи рівняння руху механічної системи у кількості, яка дорівнює числу ступенів свободи, і інтегруючи їх, ми принципово можемо отримати повні відомості про рух системи. Однак, якщо доводиться мати справу з системою, яка хоч і підкорюється законам класичної механіки, але має колосальне число ступенів свободи, то при практичному застосуванні методів механіки ми стикаємося з необхідністю скласти і вирішити таке ж число диференціальних рівнянь, що є, взагалі кажучи, практично неможливим. Слід підкреслити, що якби і можна було проінтегрувати в загальному вигляді ці рівняння, то абсолютно неможливо було б підставити в загальний розв'язок початкові умови для швидкостей і координат усіх частинок.

На перший погляд звідси можна було б зробити висновок, що зі зростанням числа частинок повинні неймовірно зростати складність та заплутаність властивостей механічної системи та що в поведінці макроскопічного тіла ми не зможемо знайти навіть слідів будь-якої закономірності. І тим не менш, це не так, і ми побачимо далі, що при вельми великому числі частинок з'являються своєрідні закономірності.

Ці – так звані *статистичні* – закономірності, обумовленні наявністю великого числа частинок, з яких складається тіло, жодною мірою не можуть бути зведені до чисто механічних закономірностей. Їх специфічність проявляється в тому, що вони втрачають будь-який зміст при переході до механічних систем з невеликим числом ступенів свободи. Таким чином, хоч рух систем з величезним числом ступенів свободи і підпорядковується тим же законам механіки, що й рух систем з невеликим числом частинок, наявність великого числа ступенів свободи приводить до якісно нових закономірностей. Значення статистичної фізики в ряду інших розділів теоретичної фізики визначається тим, що в природі ми постійно зустрічаємося з макроскопічними тілами, поведінка яких за вказаними вище причинами не може бути цілковито описана чисто механічними методами та які підпорядковуються статистичним закономірностям.

Переходячи до формулювання основного завдання класичної статистики, насамперед введемо поняття *фазового простору*, яким надалі доведеться постійно користуватися.

Нехай макроскопічна механічна система, що розглядається, має s ступенів свободи. Іншими словами, положення точок цієї системи у просторі характеризується s координатами, які ми будемо позначати літерами q_i , де індекс i пробігає значення $1, 2, \dots, s$. Тоді стан цієї системи в даний момент буде визначатися значеннями в той же момент s координат q_i і s відповідних їм швидкостей \dot{q}_i . В статистиці прийнято користуватися для характеристик системи її координатами й імпульсами p_i , а не швидкостями, оскільки це дає ряд суттєвих переваг. Різні стани системи можна математично подати у вигляді точок у так званому *фазовому просторі* (який, звісно, є чисто математичним поняттям); на координатних осях цього простору відкладаються значення координат та імпульсів даної системи. При цьому кожна система має свій власний фазовий простір, число вимірів якого дорівнює подвоєному числу її ступенів свободи. Будь-яка точка фазового простору, що відповідає певним значенням координат системи q_i і її імпульсів

p_i , відображає певний стан цієї системи. З плином часу стан системи змінюється, і точка фазового простору, що відображає стан системи (далі будемо казати просто «*фазова точка системи*»), відповідно, описуватиме в ньому деяку лінію, яку називають *фазовою траєкторією*.

Тепер розглянемо будь-яке макроскопічне тіло або систему тіл. Припустимо, що система є *замкнутою*, тобто не взаємодіє з іншими тілами. Подумки виділимо з цієї системи деяку частину, достатньо малу порівняно з усією системою, але в той же час макроскопічну; зрозуміло, що при достатньо великій кількості частинок в усій системі, кількість частинок у її малій частині може бути дуже великою. Такі, відносно малі, але макроскопічні частини будемо називати *підсистемами*. Підсистема знову є механічною системою, але вже ніяк не замкнутою, а, навпаки, такою, що відчуває всілякий вплив з боку інших частин системи. Завдяки величезному числу ступенів свободи цих інших частин, ці взаємодії будуть мати досить складний і заплутаний характер. Тому і стан даної підсистеми буде змінюватись з часом досить складним і заплутаним чином. Точний розв'язок задачі про поведінку підсистеми можливий лише шляхом розв'язання задачі механіки для усієї замкнутої системи, тобто шляхом складання і розв'язку усіх диференціальних рівнянь руху при заданих початкових умовах, що, як вже зазначалося, являє собою задачу, яку неможливо вирішити. Але, на щастя, саме той надзвичайно складний хід зміни стану підсистем, який робить методи механіки непридатними до використання, дає можливість підійти до вирішення проблеми з іншого боку.

Основою для цього підходу є та обставина, що, у силу надзвичайної складності та заплутаності зовнішніх впливів зі сторони інших частин, за достатньо великий проміжок часу виділена нами підсистема побуває досить багато разів в усіх можливих своїх станах. Точніше, цю обставину можна сформулювати наступним чином. Позначимо за допомогою $\Delta p \Delta q$ деяку малу ділянку «об'єму» фазового простору підсистеми, що відповідає значенням її координат q_i та імпульсів p_i , які лежать в деяких малих інтервалах Δq_i і Δp_i .

Можна стверджувати, що за достатньо великий проміжок часу T надзвичайно заплутана фазова траєкторія багато разів пройде крізь будь-яку ділянку фазового простору. Нехай Δt є та частина повного часу T , протягом якого підсистема «знаходилась» в даному об'ємі фазового простору $\Delta p \Delta q$. При необмеженому збільшенні повного часу T відношення $\frac{\Delta t}{T}$ буде наближатися до деякої границі

$$w = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T}. \quad (0.0.1)$$

Цю величину можна розглядати як ймовірність того, що при спостереженні підсистеми в деякий довільний момент часу виявимо, що вона знаходиться у даному об'ємі $\Delta p \Delta q$ фазового простору.

Переходячи до нескінченно малого елемента фазового об'єму

$$dq dp = dq_1 dq_2 \dots dq_s dp_1 dp_2 \dots dp_s, \quad (0.0.2)$$

можемо ввести ймовірність dw станів, що відображаються точками в цьому елементі, тобто ймовірність координатам q_i та імпульсам p_i мати значення, що лежать у даних нескінченно малих інтервалах між q_i, p_i та $q_i + dq_i, p_i + dp_i$.

Цю ймовірність dw можна записати у наступному вигляді

$$dw = \rho(p_1, \dots, p_s, q_1, \dots, q_s) dp dq, \quad (0.0.3)$$

де $\rho(p_1, \dots, p_s, q_1, \dots, q_s)$ – це функція усіх координат та імпульсів (будемо записувати скорочено $\rho(p, q)$ або навіть просто ρ). Функцію ρ , яка відіграє роль «густини» розподілу ймовірності у фазовому просторі, називають *функцією статистичного розподілу* (або просто *функцією розподілу*) даного тіла. Функція розподілу, очевидно, повинна задовольняти умові нормування

$$\int \rho dp dq = 1 \quad (0.0.4)$$

(інтеграл береться по всьому фазовому простору), що виражає собою просто той факт, що сума ймовірностей усіх можливих станів повинна дорівнювати одиниці.

Надзвичайно важливою для статистики є така обставина: статистичний розподіл даної підсистеми не залежить від початкового стану будь-якої іншої малої частини тієї ж системи, оскільки вплив цього початкового стану буде

впродовж достатньо великого проміжку часу цілковито витіснений впливом інших, більших частин системи. Також він не залежить від початкового стану самої малої виділеної частини, оскільки вона з плином часу проходить крізь усі можливі стани, і кожен з них може бути обрано в якості початкового.

Тому статистичний розподіл для малих частин системи можливо знайти, не розв'язуючи задач механіки для цієї системи з урахуванням початкових умов.

Знаходження статистичного розподілу для будь-якої підсистеми і є основним завданням статистики.

Кажучи про «малі частини» замкнутої системи, слід мати на увазі, що макроскопічні тіла, з якими доводиться мати справу, зазвичай вже самі по собі є такими «малими частинами» великої замкнутої системи, що складається з цих тіл разом з зовнішнім середовищем, в яке вони занурені.

Якщо вказана задача розв'язана, і статистичний розподіл даної підсистеми відомий, то можна обчислити ймовірності різних значень будь-яких фізичних величин, що залежать від стану цієї підсистеми (тобто від значень її координат q та імпульсів p). Також можемо обчислити середнє значення будь-якої такої величини $f(p, q)$, що отримується шляхом множення її можливих значень на відповідні ймовірності і інтегрування по усім станам. Позначимо усереднення рискою над літерою, і запишемо формулу

$$\bar{f} = \int f(p, q)\rho(p, q)dpdq, \quad (0.0.5)$$

якою обчислюється середнє значення різних величин за допомогою функції статистичного розподілу.

Усереднення за допомогою функції розподілу (або, як кажуть, *статистичне усереднення*) звільняє від необхідності слідкувати за зміною істинного значення фізичної величини $f(p, q)$ з плином часу, щоб визначити її середнє значення. В той же час очевидно, що саме через визначення поняття ймовірності згідно (0.0.1), статистичне усереднення повністю еквівалентне усередненню за часом. Останнє свідчило б, що, слідкуючи за перебігом зміни

величини з часом, ми повинні були б побудувати функцію $f = f(t)$, після чого шукане середнє значення визначилося б як

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt.$$

З викладеного зрозуміло, що висновки й передбачення про поведінку макроскопічних тіл, які дозволяє робити статистика, мають ймовірнісний характер. Цим статистика відрізняється від класичної механіки, висновки якої мають доволі однозначний характер. Однак, слід підкреслити, що ймовірнісний характер результатів класичної статистики сам по собі аж ніяк не належить до самої природи об'єктів, які вона розглядає, а пов'язаний лише з тим, що ці результати ґрунтуються на основі значно меншої кількості даних, ніж потрібно для повного механічного опису (не потрібні початкові значення усіх координат та імпульсів).

Проте, на практиці при застосуванні статистики до макроскопічних тіл її ймовірнісний характер зазвичай зовсім не проявляється. Справа в тому, що якщо спостерігати будь-яке макроскопічне тіло (що знаходиться у стаціонарних, тобто незалежних від часу зовнішніх умовах) впродовж достатньо великого проміжку часу, то виявиться, що усі фізичні величини, які характеризують це тіло, є практично постійними (які дорівнюють своїм середнім значенням) і порівняно рідко відчують будь-які помітні відхилення; при цьому зрозуміло, що мова йде про *макроскопічні* величини, які характеризують тіло в цілому або ж його окремі макроскопічні частини, але не окремі частинки. Ця основна для статистики обставина впливає з достатньо загальних міркувань (викладених в наступному параграфі), і вона є тим більш справедливою, чим складніше і більше тіло, яке розглядається. В термінах статистичного розподілу можна сказати, що якщо за допомогою функції $\rho(p, q)$ побудувати функцію розподілу ймовірностей різних значень величини $f(p, q)$, то ця функція буде мати надзвичайно різкий максимум при $f = \bar{f}$, при цьому вона буде хоч трохи відмінною від нуля лише в безпосередній близькості до точки максимуму.

Таким чином, даючи можливість обчислювати середні значення величин, що характеризують макроскопічні тіла, статистика тим самим дозволяє робити припущення, що виправдовуються з достатньо великою точністю для переважної частини будь-якого проміжку часу, настільки великого, щоб повністю нівелювати вплив початкового стану тіла. В цьому сенсі передбачення статистики набувають практично визначений, а не ймовірнісний характер. Маючи все це на увазі, в подальшому при вживанні середніх значень макроскопічних величин майже ніколи не будемо писати ризики над літерами.

Якщо замкнута макроскопічна система знаходиться у такому стані, в якому для будь-якої її частини, що сама по собі є макроскопічним тілом, макроскопічні фізичні величини з великою відносною точністю дорівнюють своїм середнім значенням, то кажуть, що система знаходиться у стані *статистичної рівноваги* (про нього говорять також як про *термодинамічну* або *теплову* рівновагу).

З попереднього твердження можна бачити, що якщо замкнута макроскопічна система спостерігається впродовж достатньо великого проміжку часу, то переважну частину цього проміжку вона проводить у стані статистичної рівноваги. Якщо в будь-який початковий момент часу замкнута макроскопічна система не знаходилась у стані статистичної рівноваги (наприклад, була штучно виведена з такого стану зовнішнім впливом, після чого була знову залишена самій собі, тобто знов стала замкнутою системою), то надалі вона обов'язково перейде у стан рівноваги. Проміжок часу, впродовж якого повинен обов'язково статися перехід до статистичної рівноваги, називають *часом релаксації*. Говорячи вище про «достатньо великі» проміжки часу, ми по суті мали на увазі часи, більші у порівнянні з часом релаксації.

Теорію процесів, пов'язаних з переходом у стан рівноваги, називають *кінетикою*; вона не розглядається власне статистикою, що вивчає системи, які знаходяться у стані статистичної рівноваги.

§ 1.2 Статистична незалежність

Підсистеми, про які йшла мова у § 1.1, не є самі по собі замкнутими. Навпаки, вони піддаються безперервному впливу з боку інших частин системи. Але завдяки тому, що ці частини, малі у порівнянні з усією великою системою, є самі по собі теж макроскопічними тілами, ми все ж можемо вважати, що протягом не дуже великих проміжків часу вони поведуться приблизно як замкнуті системи. Справді, у взаємодії підсистеми з навколишніми частинами беруть участь переважно ті частинки, які знаходяться поблизу її поверхні. Але відносна кількість цих частинок у порівнянні з повним числом частинок в підсистемі швидко падає при збільшенні розмірів останньої, і при достатній величині підсистеми енергія її взаємодії з оточуючими частинами буде мала у порівнянні з її внутрішньою енергією. Таким чином, можна сказати, що підсистеми є *квазізамкнутими*. Підкреслимо ще раз, що квазізамкнутість підсистем має місце лише протягом не дуже тривалих проміжків часу. Протягом досить великого проміжку часу вплив взаємодії підсистем – який би він не був слабкий – все одно проявиться. Більше того, саме ця порівняно слабка взаємодія і призводить в решті решт до встановлення статистичної рівноваги.

Той факт, що різні підсистеми можна вважати такими, що слабо взаємодіють одна з одною, призводить до того, що їх можна вважати незалежними також і в статистичному сенсі. *Статистична незалежність* означає, що стан, в якому знаходиться одна з підсистем, ніяк не впливає на ймовірності різних станів інших підсистем.

Розглянемо будь-які дві підсистеми, і нехай $dp^{(1)}dq^{(1)}$ і $dp^{(2)}dq^{(2)}$ – елементи об'єму їх фазових просторів. Якщо розглядати сукупність обох підсистем як одну складену підсистему, то з математичної точки зору статистична незалежність підсистем означає, що ймовірність складеної підсистеми перебувати в елементі її фазового об'єму $dp^{(12)}dq^{(12)} = dp^{(1)}dq^{(1)} \cdot dp^{(2)}dq^{(2)}$ розбивається на добуток ймовірностей знаходження

кожної з підсистем відповідно в $dp^{(1)}dq^{(1)}$ і $dp^{(2)}dq^{(2)}$, причому кожна з цих ймовірностей залежить тільки від координат і імпульсів даної підсистеми. Таким чином, можна записати:

$$\rho_{12}dp^{(12)}dq^{(12)} = \rho_1dp^{(1)}dq^{(1)} \cdot \rho_2dp^{(2)}dq^{(2)},$$

або

$$\rho_{12} = \rho_1\rho_2, \quad (0.0.6)$$

де ρ_{12} – функція статистичного розподілу складеної підсистеми, а ρ_1, ρ_2 – функції розподілу окремих підсистем; аналогічне співвідношення можна записати і для сукупності декількох підсистем.

Можна також стверджувати і навпаки: якщо розподіл ймовірностей для деякої складної системи розкладається на добуток множників, кожний з яких залежить лише від величин, що описують одну з частин системи, то це означає, що ці частини статистично незалежні, причому кожен з множників пропорційний ймовірності станів відповідної частини.

Якщо f_1 і f_2 – дві фізичні величини, що відносяться до двох різних підсистем, то з (0.0.6) і визначення середніх значень згідно (0.0.5) безпосередньо випливає, що середнє значення добутку f_1f_2 дорівнює добутку середніх значень кожної з величин f_1 і f_2 окремо:

$$\overline{f_1f_2} = \overline{f_1} \cdot \overline{f_2}. \quad (0.0.7)$$

Розглянемо будь-яку величину f , що відноситься до деякого макроскопічного тіла або його окремої частини. З плином часу ця величина змінюється, коливаючись навколо свого середнього значення. Введемо величину, що характеризує в середньому ширину інтервалу цієї зміни. В якості такої характеристики не можна взяти середнє значення різниці $\Delta f = f - \overline{f}$, оскільки величина f відхиляється від свого середнього значення як в ту, так і в іншу сторону, і середнє значення різниці $f - \overline{f}$, що буває поперемінно додатною та від'ємною, буде дорівнювати нулю незалежно від того, наскільки часто f відчувала значні відхилення від середнього значення. В якості шуканої характеристики зручно взяти середнє значення квадрата цієї різниці. Оскільки

величина $(\Delta f)^2$ завжди додатна, то її середнє значення прямує до нуля лише якщо вона сама прямує до нуля; іншими словами, воно виявиться малим тільки тоді, коли значні відхилення f від \bar{f} мають малу ймовірність. Величину $\langle(\Delta f)^2\rangle^{1/2}$ називають *середньою квадратичною флуктуацією* величини f .

Розкривши квадрат $(f - \bar{f})^2$, знайдемо, що

$$\langle(\Delta f)^2\rangle = \overline{f^2} - \bar{f}^2, \quad (0.0.8)$$

тобто середня квадратична флуктуація визначається різницею між середнім квадратом величини і квадратом її середнього значення.

Відношення $\frac{\langle(\Delta f)^2\rangle^{1/2}}{\bar{f}}$ називають *відносною флуктуацією* величини f .

Чим це відношення менше, тим більш мізерну частину часу тіло проводить в таких станах, в яких відхилення величини f від її середнього значення становить помітну частину останнього.

Покажемо, що відносна флуктуація фізичних величин швидко зменшується при збільшенні розмірів (числа частинок) тіл, до яких вони належать. Для цього зауважимо попередньо, що більшість величин, які становлять фізичний інтерес, є адитивними; ця обставина – наслідок квазізамкнутості окремих частин тіла і полягає в тому, що значення такої величини для всього тіла дорівнює сумі значень цієї величини для окремих його (макроскопічних) частин. Дійсно, оскільки, наприклад, внутрішні енергії цих частин, відповідно до сказаного вище, великі у порівнянні з енергіями їх взаємодії, то енергію всього тіла можна з достатньою точністю вважати рівною сумі енергій його частин.

Для адитивних величин є справедливою наступна теорема:

Якщо система складається з N незалежних частин, то відносна флуктуація будь-якої адитивної функції стану f обернено пропорційна кореню квадратному з числа частинок N .

Нехай f – така адитивна величина. Розіб'ємо подумки тіло, що розглядається, на велику кількість N приблизно однакових малих частин. Тоді

$$\bar{f} = \sum_{i=1}^N \bar{f}_i,$$

де величини f_i відносяться до окремих частин тіла.

Зрозуміло, що зі збільшенням розмірів тіла \bar{f} зростає приблизно пропорційно N . Далі, визначимо середню квадратичну флуктуацію величини f . Маємо:

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \langle (\sum_i \Delta f_i)^2 \rangle.$$

Але в силу статистичної незалежності різних частин тіла середні значення добутків

$$\overline{\Delta f_i \Delta f_k} = \overline{\Delta f_i} \cdot \overline{\Delta f_k} = 0 \quad (i \neq k) \quad (1.2.4a)$$

(оскільки кожне $\overline{\Delta f_i} = 0$). Отже,

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta f_i)^2 \rangle. \quad (0.0.9)$$

(Для доведення співвідношення (1.2.4) розглянемо найпростішу систему, яка складається з двох частин. Тоді:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta f)^2 \rangle &= \left\langle \left(\sum_i \Delta f_i \right)^2 \right\rangle = \langle (\Delta f_1 + \Delta f_2)^2 \rangle = \langle \Delta f_1^2 + 2\Delta f_1 \Delta f_2 + \Delta f_2^2 \rangle \\ &= \langle \Delta f_1^2 \rangle + \langle \Delta f_2^2 \rangle, \end{aligned}$$

що і доводить (1.2.4)).

Звідси випливає, що при збільшенні N середній квадрат $\langle (\Delta f)^2 \rangle$ теж буде зростати пропорційно N . Відносна флуктуація при цьому буде обернено пропорційною до \sqrt{N} ;

$$\frac{\langle (\Delta f)^2 \rangle^{1/2}}{\bar{f}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (0.0.10)$$

З іншого боку, якщо домовитися розділяти однорідне тіло на ділянки певної малої величини, то зрозуміло, що число таких частин буде пропорційним повному числу частинок (молекул) в тілі. Тому отриманий результат можна сформулювати, сказавши, що відносна флуктуація будь-якої адитивної величини f зменшується обернено пропорційно квадратному кореню з числа частинок макроскопічного тіла, а тому при їх достатньо великій кількості сама величина f може вважатися практично постійною в

часі і рівною своєму середньому значенню. Цей висновок вже був використаний в попередньому розділі.

Наприклад, при $N \sim 10^{22}$ частинок, $N^{-0,5} \sim 10^{-11}$, тобто, відносна флуктуація – зникаюче мала величина, і значення величини f практично не відрізняється від її середнього значення.

§ 1.3 Теорема Ліувілля

Повернемося до подальшого вивчення властивостей функції статистичного розподілу.

Припустимо, що ми спостерігаємо протягом досить тривалого проміжку часу деяку підсистему. Розділимо цей проміжок часу на дуже велику (в границі – нескінченну) кількість однакових малих інтервалів, розділених моментами часу t_1, t_2, \dots . В кожен з цих моментів підсистема, що розглядається, відобразиться в її фазовому просторі точкою (назвемо ці точки A_1, A_2, A_3, \dots). Сукупність отриманих точок розподілиться у фазовому просторі з густиною, в границі пропорційною у кожному даному місці значенням функції розподілу $\rho(p, q)$, за самим змістом останньої, що визначає ймовірності різних станів підсистеми.

Замість того, щоб розглядати точки, що зображують стани однієї підсистеми у різні моменти часу t_1, t_2, \dots , можна формально ввести в розгляд одночасно дуже велике (в границі – нескінченне) число абсолютно так само влаштованих підсистем, які знаходяться в певний момент часу (скажімо, $t = 0$) у станах, що зображуються точками A_1, A_2, \dots (ця ідея була запропонована Гиббсом).

Будемо тепер стежити за подальшим переміщенням фазових точок, що зображують стани цих підсистем, протягом не надто великого проміжку часу – такого, щоб квазізамкнуту підсистему можна було з достатньою точністю розглядати як замкнуту. Тоді переміщення фазових точок буде відбуватися відповідно до рівнянь механіки, що містять координати й імпульси тільки частинок підсистеми.

Зрозуміло, що в кожен момент часу t так само, як і в момент $t = 0$, усі ці точки будуть розподілені у фазовому просторі згідно з тією ж функцією розподілу $\rho(p, q)$. Іншими словами, переміщуючись з плином часу, фазові точки залишаються розподіленими з незмінною в кожному місці густиною, пропорційною відповідному значенню ρ .

Суто формально це пересування фазових точок можна розглядати як стаціонарний потік «газу» у $2s$ -вимірному фазовому просторі і застосовувати до нього відоме рівняння неперервності, що являє собою незмінність загального числа «частинок» (в даному випадку – фазових точок) газу. Звичайне рівняння неперервності має вигляд

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0$$

(ρ – густина, \mathbf{v} – швидкість газу), а для стаціонарного потоку

$$\text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0.$$

Узагальнення останнього співвідношення на випадок $2s$ -вимірного простору:

$$\sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) = 0.$$

В даному випадку, «координатами» x_i є координати q та імпульси p , а «швидкостями» $v_i = \dot{x}_i$ – похідні за часом \dot{q} та \dot{p} , що визначаються рівняннями механіки. Таким чином, маємо:

$$\sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right] = 0.$$

Розкриваючи похідні, пишемо:

$$\sum_{i=1}^s \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] + \rho \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0. \quad (0.0.11)$$

Написавши рівняння механіки у формі Гамільтона

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},$$

де $H = H(p, q)$ – функція Гамільтона даної підсистеми, бачимо, що

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}.$$

Тому другий член в (0.0.11) тотожно перетворюється на нуль. Перший член є ні що інше, як повна похідна від функції розподілу за часом. Таким чином, маємо:

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0. \quad (0.0.12)$$

Отже, ми приходимо, до суттєвого висновку, що *функція розподілу є постійною уздовж фазових траєкторій підсистеми* (так звана *теорема Ліувілля*). Іншими словами, мова йде про збереження величини фазового об'єму під час руху утворюючих його фазових точок. Нагадаємо, що оскільки ми говоримо про квазізамкнуті підсистеми, то отриманий результат справедливий лише для не дуже великих проміжків часу, протягом яких підсистема з достатньою точністю поводитья як замкнута.

§ 1.4 Інтеграли руху Е, Р, М

З теореми Ліувілля безпосередньо випливає, що функція розподілу повинна виражатися лише через такі комбінації змінних p, q , які при русі підсистеми як замкнутої залишаються постійними. Це так звані *механічні інваріанти* або *інтеграли руху*, які, як відомо, є першими інтегралами рівнянь руху. Отже, можна сказати, що функція розподілу, яка є функцією механічних інваріантів, також є інтегралом руху.

Виявляється можливим надзвичайно звузити число інтегралів руху, від яких може залежати функція розподілу. Для цього треба врахувати, що розподіл ρ_{12} для сукупності двох підсистем дорівнює добутку функцій розподілу ρ_1 та ρ_2 цих підсистем окремо: $\rho_{12} = \rho_1 \rho_2$. Тому

$$\ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2, \quad (0.0.13)$$

тобто логарифм функції розподілу є величиною адитивною. Отже, ми приходимо до висновку, що логарифм функції розподілу повинен бути не просто інтегралом руху, але й адитивним інтегралом руху.

Як відомо з механіки, існує всього сім незалежних адитивних інтегралів руху: енергія, три компоненти вектора імпульсу і три компоненти вектора

моменту імпульсу. Позначимо ці величини для a -ї підсистеми (як функції координат та імпульсів її частинок) відповідно за допомогою $E_a(p, q)$, $P_a(p, q)$, $M_a(p, q)$. Єдина ж адитивна комбінація цих величин є лінійною комбінацією виду

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q) + \gamma P_a(p, q) + \delta M_a(p, q) \quad (0.0.14)$$

з постійними коефіцієнтами α_a , β , γ , δ , причому β , γ , δ повинні бути однаковими для всіх підсистем даної замкнутої системи (наслідок адитивності інтегралів руху).

До докладного вивчення розподілу (0.0.14) повернемося в подальшому. Тут для нас важлива лише наступна обставина. Коефіцієнт α_a , є просто нормувальною сталою, що визначається умовою $\int \rho_a dp^{(a)} dq^{(a)} = 1$. Сталі β , γ , δ – всього сім незалежних величин – можуть бути визначені за сімома сталими значеннями адитивних інтегралів руху всієї замкнутої системи.

Таким чином, ми приходимо до найважливішого для статистики висновку: *значення адитивних інтегралів руху – енергії, імпульсу й моменту – повністю визначають статистичні властивості замкнутої системи, тобто статистичні розподіли будь-яких її підсистем, а з ними і середні значення будь-яких їх фізичних величин. Ці сім адитивних інтегралів руху замінюють собою усю неймовірну безліч даних (початкових умов), які були б потрібні при механічному підході.*

Викладені міркування безпосередньо дозволяють скласти для замкнутої системи просту функцію розподілу для опису її статистичних властивостей. Тобто, можна скористатися будь-якою функцією ρ , яка залежить тільки від значень адитивних інтегралів руху системи і задовольняє теорему Ліувілля. Найпростішою такою функцією є функція, що дорівнює $\rho = const$ для всіх точок фазового простору, які відповідають заданим постійним значенням енергії (E_0), імпульсу (P_0) і моменту (M_0) системи (незалежно від значень неадитивних інтегралів), і $\rho = 0$ для всіх інших точок. Зрозуміло, що

визначена таким чином функція у всякому разі залишається постійною уздовж фазової траєкторії системи, тобто задовольняє теорему Ліувілля.

Дане формулювання не зовсім точне. Справа в тому, що точки, які визначаються рівняннями

$$E(p, q) = E_0, \mathbf{P}(p, q) = \mathbf{P}_0, \mathbf{M}(p, q) = \mathbf{M}_0, \quad (0.0.15)$$

утворюють певне різноманіття всього $2s - 7$ вимірів (а не $2s$ вимірів, як фазовий об'єм). Тому, для того щоб інтеграл $\int \rho dpdq$ був відмінний від нуля, функція $\rho(p, q)$ повинна перетворюватися в цих точках у нескінченність. Правильний запис функції розподілу замкнутої системи такий:

$$\rho = const \cdot \delta(E - E_0)\delta(\mathbf{P} - \mathbf{P}_0)\delta(\mathbf{M} - \mathbf{M}_0). \quad (0.0.16)$$

Наявність δ -функцій забезпечує перетворення ρ у нуль в усіх точках фазового простору, в яких хоча б одна з величин $E, \mathbf{P}, \mathbf{M}$ не дорівнює своєму заданому значенню $E_0, \mathbf{P}_0, \mathbf{M}_0$. Інтеграл від ρ по кожному фазовому об'єму, який включає в себе хоча б частину зазначеного вище різноманіття точок, скінченний. Розподіл (0.0.16) називається *мікроканонічним*.

Імпульс і момент замкнутої системи пов'язані з її рухом як цілого – рівномірним поступальним рухом і рівномірним обертанням. Тому можна сказати, що статистичний стан системи, що здійснює заданий рух, залежить тільки від її енергії. Завдяки цьому енергія набуває в статистиці абсолютно виняткову роль.

Для того щоб в подальшому зовсім виключити з розгляду момент і імпульс, можна застосувати наступний прийом: будемо уявляти собі систему укладеною в твердий «ящик» і користуватися системою координат, в якій «ящик» знаходиться у стані спокою. В таких умовах момент і імпульс взагалі вже не будуть інтегралами руху, і єдиним адитивним інтегралом руху залишиться енергія; в той же час на статистичні властивості малих частин системи (підсистем) наявність «ящика», очевидно, взагалі не вплине. Тому для логарифмів функцій розподілу підсистем матимемо замість (0.0.14) ще більш прості вирази

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q). \quad (0.0.17)$$

Мікроканонічний розподіл для всієї системи запишеться у вигляді

$$\rho = \text{const} \cdot \delta(E - E_0). \quad (0.0.18)$$

До цього часу припускалось, що вся замкнута система знаходиться у стані статистичної рівноваги. Іншими словами, ми розглядали її протягом часу, доволі довгого у порівнянні з часом її релаксації. На практиці виникає необхідність розглядати систему протягом часів, порівняних чи навіть малих у порівнянні з часом релаксації. Для великих систем це виявляється можливим завдяки існуванню поряд з повною статистичною рівновагою всієї замкнутої системи так званих *неповних (або часткових) станів рівноваги*.

Справа в тому, що час релаксації зростає зі збільшенням розмірів системи. Таким чином, окремі малі частини системи самі по собі приходять у рівноважний стан значно швидше, ніж відбувається встановлення рівноваги між різними малими частинами. Це означає, що кожна мала частина системи описується своєю функцією розподілу виду (0.0.14), але значення параметрів розподілу β , γ , δ є різними для різних частин. У такому випадку говорять, що система знаходиться у стані *неповної рівноваги*. З плином часу неповна рівновага поступово переходить у повну, причому параметри β , γ , δ для кожної малої частини, повільно змінюючись з часом, в решті решт стають однаковими уздовж всієї замкнутої системи.

Часто доводиться також мати справу з неповними рівновагами й іншого типу. Це – неповні рівноваги, походження яких пов'язане не з великою різницею в тривалості часів релаксації для всієї системи і її малих частин, а з різницею в швидкостях різноманітних процесів, що проходять у всій системі. Наочним прикладом може бути неповна рівновага в суміші декількох речовин, між якими йде хімічна реакція. Завдяки порівняно повільному протіканню хімічних реакцій, рівновага по відношенню до руху молекул встановлюється значно швидше, ніж рівновага по відношенню до взаємних перетворень молекул, тобто по відношенню до складу суміші. Ця обставина дає можливість розглядати неповні рівноваги суміші як рівноваги при заданому (насправді нерівноважному) її хімічному складі.

Наявність неповних рівноваг дозволяє ввести поняття про *макроскопічні стани* системи. Саме, на відміну від механічного мікроскопічного опису (тобто задання координат і імпульсів всіх частинок системи), макроскопічним називається опис системи заданням середніх значень фізичних величин, що визначають ту чи іншу її неповну рівновагу. Наприклад, це можуть бути середні значення величин, що характеризують окремі достатньо малі, але макроскопічні частини системи, кожен з яких можна вважати такою, що знаходиться в деякій своїй рівновазі.

§ 1.5 Густина рівнів енергетичного спектру макроскопічної системи. Властивості статистичної матриці

Розглядаючи питання про особливості квантової статистики, перш за все, варто відзначити, що застосування чисто механічного підходу для визначення поведінки макроскопічного тіла у квантовій механіці є настільки ж безнадійним, як і в класичній механіці. Застосовуючи даний підхід, ми б мали розв'язати рівняння Шредінгера для системи, що складається з усіх частинок тіла. На фоні даного завдання, інтегрування класичних рівнянь руху здається більш простим методом. Але навіть якщо б якимось чином нам вдалося знайти загальний розв'язок рівняння Шредінгера, то було б абсолютно неможливим обрати і записати такий частинний розв'язок даної задачі, який буде задовольняти даним конкретним умовам задачі та характеризуватися певними значеннями грандіозного числа різних квантових чисел. Крім того, пізніше буде з'ясовано, що для макроскопічного тіла поняття «стаціонарний стан» взагалі стає умовним.

Тепер перейдемо до з'ясування деяких особливостей, які характеризують з чисто квантово-механічної точки зору макроскопічні тіла у порівнянні з системами, що складаються з порівняно невеликої кількості частинок.

Ці особливості зводяться до надзвичайної густини розподілу рівнів у спектрі власних значень енергії макроскопічного тіла. Причину такої густини легко зрозуміти, якщо зауважити, що завдяки колосальному числу частинок в

тілі будь-яка енергія може бути «розподілена» між різними частинками незліченною кількістю способів. Зв'язок цієї обставини з густиною рівнів стає особливо яким, якщо перейти до розгляду макроскопічного тіла, що являє собою «газ» з N зовсім невзаємодіючих частинок, які знаходяться в деякому об'ємі. Рівні енергії такої системи можна легко представити у вигляді звичайної суми енергій окремих частинок. Слід зауважити, що енергія кожної частинки пробігає нескінченний ряд дискретних значень, а інтервали між сусідніми рівнями енергії окремої частки обернено пропорційні квадрату лінійних розмірів L об'єму, в якому вона укладена ($\sim \frac{\hbar^2}{mL^2}$). Ясно, що, обираючи усіма різними способами значення N членів цієї суми, ми отримаємо у довільній нескінченно малій ділянці спектра величезне число можливих значень енергії системи, які, як наслідок, будуть розташовані дуже близько одне до одного.

Пізніше буде показано (1.6.24), що насправді число рівнів в заданому кінцевому інтервалі енергетичного спектра макроскопічного тіла зростає зі збільшенням числа частинок, що містяться в ньому, за експоненціальним законом, а відстані між рівнями виражаються числами виду 10^{-N} , де N – число, яке показує порядок величини числа частинок в тілі. Більше того, не важливо, в яких одиницях це число буде вираженим, оскільки різниця між різними одиницями енергії абсолютно несуттєва для настільки малого числа. Проте, викладені міркування не стосуються початкової ділянки енергетичного спектра: *відстані між першими рівнями енергії макроскопічного тіла можуть навіть виявитися незалежними від розмірів тіла, як, наприклад, в електронному спектрі діелектрика.*

Внаслідок надзвичайної густини рівнів макроскопічне тіло ніколи не може фактично знаходитися у суворо стаціонарному стані. Це можна вважати наслідком того, що значення енергії системи в будь-якому разі буде відрізнятися на величину порядку енергії взаємодії системи з оточуючими тілами. Остання величина є незмірно великою у порівнянні з відстанями між

рівнями, причому не тільки для «квазізамкнених» підсистем, але і для систем, які ми з будь-якої іншої точки зору могли б вважати суворо замкнутими. Очевидно, що в природі не існують повністю замкнуті системи, взаємодія яких з будь-яким іншим тілом дорівнює в точності нулю. Все одно залишатиметься взаємодія, яка може бути навіть настільки малою, що ніяким чином не проявлятиметься на інших властивостях системи, проте вона буде все ще надзвичайно великою у порівнянні зі зникаюче малими інтервалами її енергетичного спектра.

Проте існує інша вагома причина, через яку макроскопічне тіло не може фактично перебувати в стаціонарному стані. Як відомо з квантової механіки: *стан системи, що описується деякою хвильовою функцією, виникає в результаті деякого процесу взаємодії цієї системи з іншою системою, яка з достатньою точністю підпорядковується класичній механіці.* Особливі властивості при цьому має виникнення стаціонарного стану. Тут необхідно розрізняти значення енергії системи до взаємодії E і енергію E' стану системи після взаємодії. Як відомо, відхилення ΔE і $\Delta E'$ величин E і E' пов'язані з тривалістю Δt процесу взаємодії співвідношенням:

$$|\Delta E' - \Delta E| \sim \frac{\hbar}{\Delta t}. \quad (1.5.1)$$

Це так зване співвідношення невизначеності для енергії. Тут обидві похибки, ΔE і $\Delta E'$, взагалі кажучи, однакового порядку величини, і аналіз показує, що неможливо досягти, щоб $\Delta E' \ll \Delta E$. Тому можна стверджувати, що і $\Delta E' \sim \hbar/\Delta t$. Але для того, аби стан можна було розглядати як стаціонарний, відхилення $\Delta E'$ повинно у будь-якому разі бути малим у порівнянні з відстанями до сусідніх рівнів. В силу надзвичайної малості останніх ми бачимо, що для того, аби привести макроскопічні тіла в якийсь певний стаціонарний стан, треба було б незмірно великий час $\Delta t \sim \hbar/\Delta E'$. Таким чином, ми знову переконуємося у неможливості здійснення суворих стаціонарних станів макроскопічного тіла.

А. Статистична матриця. Чисті і змішані стани

Взагалі описання стану макроскопічного тіла за допомогою хвильової функції є неможливою задачею. Це відбувається через те, що фактично можливий запас даних про стан такого тіла не відповідає повному набору даних, який є необхідним для побудови його хвильової функції. Насправді, дана ситуація аналогічна до класичної статистики: *неможливість обліку початкових умов для всіх частинок тіла призводить до неможливості точного механічного опису його поведінки*. Аналогію не можна вважати повною, оскільки неможливість повного квантовомеханічного опису і відсутність хвильової функції, яка описує макроскопічне тіло, можуть, як ми вже з'ясували, мати більш суттєві підстави.

Квантовомеханічний опис, заснований на неповному наборі даних про систему, здійснюється, як відомо з квантової механіки, за допомогою так званої *матриці густини* $\rho(x, x')$. З її допомогою ми можемо легко обчислювати середнє значення будь-якої величини, що характеризує систему, а також ймовірності різних значень цих величин. Неповнота опису полягає при цьому в тому, що результати різного роду вимірів, які можна передбачити на підставі знання матриці густини з деякою часткою ймовірності, могли б бути передбачені з більшою або навіть повною достовірністю на підставі повного набору відомостей про систему, достатнього для побудови її хвильової функції.

Далі ми не будемо використовувати матрицю густини в координатному представленні ($\rho(x, x') = \int \Psi(q, x)\Psi^*(q, x') dq$), оскільки це уявлення практично не застосовується в статистиці. Натомість ми будемо говорити про енергетичне представлення даної матриці. Дане представлення є необхідним для статистичних застосувань, в подальшому ми будемо користуватися саме ним.

Тепер перейдемо до розгляду деякої підсистеми. Введемо поняття про її «*стаціонарні стани*» як про стани, які утворюються при повному нехтуванні всіма взаємодіями даної підсистеми з оточуючими частинами замкнутої

системи. Нехай $\psi_n(q)$ будуть нормовані хвильові функції цих станів (без часового множника), де q умовно позначає сукупність усіх координат підсистеми, а індекс n – сукупність усіх квантових чисел, що відрізняють різні стаціонарні стани. Енергії цих станів будемо позначати через E_n .

Припустимо, що в даний момент часу підсистема знаходиться в деякому повністю описаному стані з хвильовою функцією ψ . Останню можна розкласти по утворюючим повну систему функціям $\psi_n(q)$. Напишемо це розкладання у вигляді:

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n, \quad (1.5.2)$$

Середнє значення будь-якої величини f в даному стані може бути, як відомо, обчислено за коефіцієнтами c_n за допомогою формули

$$\bar{f} = \int \psi^* \hat{f} \psi dq = \sum_{nm} c_n^* c_m \int \psi_n^* \hat{f} \psi_m dq$$

тоді

$$\bar{f} = \sum_{nm} c_n^* c_m f_{nm}, \quad (1.5.3)$$

де

$$f_{nm} = \int \psi_n^* \hat{f} \psi_m dq \quad (1.5.4)$$

– матричні елементи величини f (\hat{f} – відповідний їй оператор).

Перехід від повного до неповного квантовомеханічного опису підсистеми можна розглядати в певному сенсі як усереднення по її різним ψ -станам. В результаті такого усереднення добутки з $c_n^* c_m$ будуть давати подвійний (за двома індексами) набір деяких величин, які ми позначимо через w_{mn} і які не можуть бути виражені як добуток будь-яких величин, що утворюють одинарний набір. Середнє значення величини f виразиться тепер формулою виду:

$$\bar{f} = \sum_{mn} w_{mn} f_{nm}. \quad (1.5.5)$$

Сукупність величин w_{mn} (в загальному випадку функцій часу) і являє собою матрицю густини в енергетичному представленні. В статистиці її називають *статистичною матрицею*.

Якщо розглядати w_{mn} як матричні елементи деякого *статистичного оператора* \hat{w} , то сума $\sum_n w_{mn} f_{nm}$ буде діагональним матричним елементом добутку операторів $\hat{w}\hat{f}$, а середнє значення \bar{f} буде написано у вигляді сліду (суми діагональних елементів) цього оператора:

$$\bar{f} = \sum_n (\hat{w}\hat{f})_{nn} = Sp(\hat{w}\hat{f}). \quad (1.5.6)$$

Така форма запису має ту перевагу, що дає можливість виконувати обчислення за допомогою довільного повного набору взаємно ортогональних і нормованих хвильових функцій: *слід оператора не залежить від вибору системи функцій, по відношенню до яких визначаються матричні елементи.*

Аналогічним чином видозмінюються і інші квантові вирази, в які входять величини c_n : *щоразу добутки з $c_n^*c_m$ повинні замінюватися на «усереднені значення» w_{mn} :*

$$c_n^*c_m \rightarrow w_{mn}. \quad (1.5.7)$$

Таким чином, ймовірність того, що підсистема знаходиться в n -му стані, дорівнюватиме відповідному діагональному елементу w_{nn} матриці густини (замість квадрата модуля $c_n^*c_n$). Очевидно, що ці елементи, які ми будемо позначати нижче через w_n , завжди позитивні (ймовірність позитивна величина)

$$w_n = w_{nn} > 0 \quad (1.5.8)$$

і задовольняють умові нормування

$$Sp\hat{w} = \sum_n w_n = 1. \quad (1.5.9)$$

Дана умова повністю відповідає умові:

$$\sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (1.5.10)$$

Слід підкреслити, що *усереднення по різних ψ -станах, які введені з метою зробити наочним перехід від повного квантовомеханічного опису до неповного, має лише досить умовний сенс.* Зокрема, було б абсолютно неправильним вважати, що опис за допомогою матриці густини відповідає тому, що підсистема може з різними ймовірностями перебувати у різних ψ -станах, а отримане усереднення є усередненням по цих ймовірностях. Таке

твердження взагалі суперечило б основним принципам квантової механіки. Стани квантової системи, що описуються хвильовими функціями, іноді називають *чистими станами*. На відміну від *змішаних станів*, які описуються матрицею густини. Проте, слід застерегти від неправильного розуміння останніх в зазначеному вище сенсі.

Усереднення за допомогою статистичної матриці, яке визначається формулою (1.5.5) ($\bar{f} = \sum_{mn} w_{mn} f_{nm}$), має подвійну природу: воно включає в себе як усереднення, пов'язане з ймовірнісним характером квантового опису самого по собі, – навіть найбільш повного – так і статистичне усереднення, необхідність в якому виникає в результаті неповноти наших відомостей про даний об'єкт. У разі чистого стану залишається лише перше усереднення. В статистичних же випадках завжди присутні обидва елементи усереднення.

Необхідно, проте, мати на увазі, що ці елементи аж ніяк не можуть бути відокремлені один від одного: *все усереднення проводиться єдиним чином, і його неможливо уявити як результат послідовно зроблених чисто квантового і чисто статистичного усереднень*.

Статистична матриця замінює у квантовій статистиці функцію розподілу класичної статистики. Усе сказане раніше стосовно класичної статистики з приводу практично визначеного характеру зроблених нею передбачень, повністю відноситься і до квантової статистики. Тому, як і раніше можна вважати, що значення макроскопічних величин практично дорівнюють своїм середнім значенням.

У класичній статистиці функція розподілу $\rho(p, q)$ безпосередньо дає розподіл ймовірностей різних значень координат і імпульсів частинок тіла. У квантовій статистиці це не так: *величини w_n дають лише ймовірності знайти тіло в тому чи іншому квантовому стані, без будь-якої безпосередньої вказівки на значення координат або імпульсів частинок*.

В силу самої природи квантової механіки, в заснованій на ній статистиці мова може йти лише про знаходження розподілу ймовірностей для координат або імпульсів окремо, а не тих і інших разом, оскільки координати і імпульси

частинки взагалі не можуть одночасно мати визначені значення. Шукані розподіли ймовірностей повинні враховувати як статистичну невизначеність, так і невизначеність, притаманну квантовомеханічному опису самому по собі. Для знаходження цих розподілів знову скористаємося застосованим вище способом міркувань. Припустимо спочатку, що тіло знаходиться у чистому квантовому стані з хвильової функцією (1.5.2). Розподіл ймовірностей для координат визначається при цьому квадратом модуля:

$$|\psi|^2 = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m, \quad (1.5.11)$$

так що ймовірність координатам мати значення в даному інтервалі $dq = dq_1 dq_2 \dots dq_s$ дорівнює $d\omega_q = |\psi|^2 dq$. Перехід до змішаного стану проводиться шляхом заміни добутоків з $c_n^* c_m$ елементами w_{mn} статистичної матриці. В результаті цього $|\psi|^2$ переходить у суму:

$$\sum_n \sum_m w_{mn} \psi_n^* \psi_m. \quad (1.5.12)$$

Але за визначенням матричних елементів можна написати:

$$\sum_m w_{mn} \psi_m = \hat{w} \psi_n. \quad (1.5.13)$$

Тому

$$\sum_n \sum_m w_{mn} \psi_n^* \psi_m = \sum_n \psi_n^* \hat{w} \psi_n. \quad (1.5.14)$$

Таким чином, знаходимо таку формулу для розподілу ймовірностей за координатами

$$d\omega_q = \sum_n \psi_n^* \hat{w} \psi_n \cdot dq. \quad (1.5.15)$$

В написаному у такій формі виразом можна користуватися в якості функцій ψ_n будь-якою повною системою нормованих хвильових функцій.

Далі, перейдемо до визначення розподілу ймовірностей для імпульсів. Квантові стани, в яких усі імпульси мають певні значення, відповідають вільному руху усіх частинок. Позначимо хвильові функції цих станів через $\psi_p(q)$, де індекс p умовно позначає сукупність значень усіх імпульсів. Як ми знаємо, діагональні елементи матриці густини є нічим іншим, як ймовірністю знаходження системи у відповідних квантових станах. Тому, визначивши

матрицю густини по відношенню до системи функцій ψ_p , ми отримаємо шуканий розподіл ймовірностей для імпульсів за формулою:

$$dw_p = w_{pp} dp = dp \cdot \int \psi_p^* \hat{w} \psi_p dq, \quad (1.5.16)$$

де $dp = dp_1 dp_2 \dots dp_s$.

Варто зазначити, що функції ψ_p – плоскі хвилі в конфігураційному просторі системи. Вони є нормованими на δ -функції усіх імпульсів.

Цікаво, що обидва розподіли – за координатами і імпульсами – можуть бути отримані інтегруванням однієї і тієї ж функції

$$I(q, p) = \psi_p^* \hat{w} \psi_p(q). \quad (1.5.17)$$

Проінтегрувавши її по dq , ми отримаємо розподіл по імпульсах (1.5.16).

($dw_p = w_{pp} dp = dp \cdot \int \psi_p^* \hat{w} \psi_p dq$.) Інтегрування ж по dp дає

$$dw_q = dq \cdot \int \psi_p^*(q) \hat{w} \psi_p(q) dp, \quad (1.5.18)$$

що відповідає загальним визначенням (1.5.15). Варто також відзначити, що функція (1.5.17) може бути виражена через координатну матрицю густини $\rho(q, q')$

$$I(q, p) = \psi_p^*(q) \int \rho(q, q') \psi_p(q') dq'. \quad (1.5.19)$$

Підкреслимо, проте, що сказане аж ніяк не означає, що функцію $I(q, p)$ можна розглядати як розподіл ймовірностей для координат і імпульсів одночасно. Не кажучи вже про те, що така точка зору взагалі суперечила б основним принципам квантової механіки, вираз (1.5.17) є комплексним.

Б. Статистичний розподіл у квантовій статистиці

Отже, ми вже ввели поняття статистичної матриці та деякі її властивості. Тепер перейдемо до визначення статистичного розподілу у квантовій механіці. Для цього нам треба дослідити, як буде себе вести статистична матриця впродовж деякого проміжку часу.

Виведемо попередньо загальне квантово-механічне рівняння, що визначає похідну за часом від статистичної матриці довільної (замкненої) системи. Дотримуючись методу, застосованого у попередньому параграфі, припустимо спочатку, що система знаходиться у чистому стані з хвильовою

функцією, представленою у вигляді ряду (1.5.2): $\psi = \sum_n c_n \psi_n$. З огляду на замкнутість системи, її хвильова функція буде мати такий же вигляд і в усі наступні моменти часу, причому тільки коефіцієнти c_n будуть тепер функціями часу, пропорційними множникам $\exp(-i\frac{E_n t}{\hbar})$. Тому маємо:

$$\frac{\partial}{\partial t}(c_n^* c_m) = \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)c_n^* c_m. \quad (1.5.20)$$

Перехід до статистичної матриці у загальному випадку змішаних станів виконується шляхом заміни добутків з $c_n^* c_m$ на «усереднені значення» w_{mn} :

$$c_n^* c_m \rightarrow w_{mn}. \quad (1.5.7)$$

Таким чином, отримуємо шукане рівняння:

$$\dot{w}_{mn} = \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)w_{mn}. \quad (1.5.21)$$

Це рівняння можна переписати в загальному операційному вигляді, помітивши, що:

$$(E_n - E_m)w_{mn} = \sum_l (w_{ml} H_{ln} - H_{ml} w_{ln}), \quad (1.5.22)$$

де H_{mn} – елементи матриці гамільтоніана H системи, діагональної в прийнятому нами енергетичному представленні. Тому:

$$\hat{w} = \frac{i}{\hbar}(\hat{w}\hat{H} - \hat{H}\hat{w}). \quad (1.5.23)$$

Варто зауважити, що дане рівняння відрізняється знаком від звичайного квантовомеханічного виразу для оператора похідної за часом від величини.

Ми бачимо, що для того, аби похідна за часом від статистичної матриці обернулася в нуль, оператор \hat{w} повинен комутувати з гамільтоніаном системи. Цей результат є аналогом квантово-механічної теореми Ліувілля: *в класичній механіці вимога стаціонарності функції розподілу призводить до того, що w виявляється інтегралом руху.*

Комутативність оператора будь-якої величини з гамільтоніаном є квантовомеханічним виразом збереження цієї величини.

Умову стаціонарності в енергетичному представленні тепер можна сформулювати дуже просто: як видно з (1.5.21), матриця w_{mn} повинна бути діагональною, відповідно до звичайного матричного виразу збереження

квантовомеханічної величини (матриця величини що зберігається приводиться до діагонального вигляду одночасно з гамільтоніаном). Тепер ми можемо застосувати отримані результати до квазізамкнених підсистем, розглядаючи проміжки часу, протягом яких вони поведуться з достатньою точністю як замкнуті. Оскільки статистичні розподіли (тут – статистичні матриці) підсистем повинні бути за самим визначенням статистичної рівноваги стаціонарними, то перш за все, робимо висновок, що матриці w_{mn} усіх підсистем діагональні. Завдання щодо визначення статистичного розподілу зводиться, отже, до обчислення ймовірностей $w_n = w_{nn}$, які і являють собою «функцію розподілу» в квантовій статистиці. Формула (1.5.5) $\bar{f} = \sum_{mn} w_{mn} f_{nm}$ для середнього значення будь-якої величини f спрощується і дає

$$\bar{f} = \sum w_n f_{nn}, \quad (1.5.24)$$

в неї входять тепер тільки діагональні матричні елементи f_{nn} .

Далі, враховуючи, що w має бути квантовомеханічним інтегралом руху і використовуючи квазінезалежність підсистем, аналогічно доведенню формули (1.4.5) знайдемо, що логарифм функції розподілу підсистем повинен мати вигляд:

$$\ln w_n^{(a)} = \alpha^{(a)} + \beta E_n^a. \quad (1.5.25)$$

Тут індекс a введено для того, аби можна було розрізняти підсистеми.

Таким чином, ймовірності w_n можуть бути виражені у вигляді функції тільки від величини рівня енергії: $w_n = w(E_n)$. Нарешті, повністю зберігають свою силу всі викладені міркування про роль адитивних інтегралів руху, особливо енергії, які визначають усі статистичні властивості замкнутої системи. Це знову дає можливість скласти для замкнутої системи просту функцію розподілу, придатну для опису її статистичних властивостей, хоча аж ніяк і не є (як і в класичному випадку) справжньою функцією розподілу. Для математичного формулювання цього «квантового канонічного розподілу» треба застосувати наступний прийом. Маючи на увазі «майже неперервність»

енергетичного спектра макроскопічних тіл, введемо поняття про число квантових станів замкнутої системи, «що припадають» на певний нескінченно малий інтервал значень її енергії. Позначимо це число через $d\Gamma$; воно відіграє тут роль, аналогічну ролі елемента фазового об'єму $dpdq$ в класичному випадку. Якщо розглядати замкнену систему, яка складається з підсистем, нехтуючи при цьому взаємодією останніх, то кожний стан системи в цілому можна характеризувати завданням станів всіх окремих підсистем, і число $d\Gamma$ представиться у вигляді добутку

$$d\Gamma = \prod_a d\Gamma_a \quad (1.5.26)$$

чисел $d\Gamma_a$ квантових станів підсистем (таких, щоб сума енергій усіх підсистем лежала як раз у розглянутому інтервалі значень енергії усієї замкненої системи).

Тепер можемо сформулювати канонічний розподіл у вигляді, аналогічному класичному виразу (1.4.6) $\rho = const \cdot \delta(E - E_0)$, написавши для ймовірності dw знаходження системи в будь-якому з $d\Gamma$ станів такий вираз:

$$dw = const \cdot \delta(E - E_0) \prod_a d\Gamma_a. \quad (1.5.27)$$

§ 1.6 Ентропія. Мікроканонічний розподіл. Вираз ентропії через статистичну матрицю

Перед тим, як дати визначення ентропії, виберемо довільну замкнену систему, за якою ми будемо спостерігати впродовж деякого проміжку часу, який буде порівняно великим з часом її релаксації. Таким чином, ми розглядатимемо систему, що знаходиться у *повній статистичній рівновазі*.

Далі розділимо систему на велике число макроскопічних частин (підсистем), та розглянемо одну з них. Введемо для даної підсистеми деяку функцію розподілу ω_n (для зручності ми будемо опускаєти індекс, що визначає підсистему). З її допомогою можемо, наприклад, знайти ймовірність того, що значення енергії підсистеми знаходиться у проміжку від E до $E + dE$. Позначимо через $\Gamma(E)$ число квантових станів з енергіями, меншими або

рівними E . Тоді число станів, що нас цікавить (з енергіями у проміжку від E до $E + dE$), можемо записати у вигляді

$$\frac{d\Gamma(E)}{dE} dE. \quad (1.6.1)$$

Тепер для отримання ймовірності треба відповідне число квантових станів помножити на функцію розподілу $w_n = w(E_n)$ даної підсистеми:

$$W(E)dE = \frac{d\Gamma(E)}{dE} dE w(E). \quad (1.6.2)$$

І тоді розподіл ймовірностей за енергіями

$$W(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE} w(E), \quad (1.6.3)$$

де, як ми вже знаємо, умовою нормування буде

$$\int W(E)dE = 1. \quad (1.6.4)$$

Відповідно до загальних тверджень, функція $W(E)$ має надзвичайно різкий максимум при $E = \bar{E}$, будучи скільки-небудь помітно відмінною від нуля лише в безпосередній близькості від цієї точки. Введемо «ширину» ΔE кривої $W = W(E)$, визначивши її як ширину прямокутника, висота якого дорівнює значенню функції $W(E)$ в точці максимуму, а площа дорівнює одиниці:

$$W(\bar{E})\Delta E = 1. \quad (1.6.5)$$

Беручи до уваги вираз (1.6.3) для визначеної «ширини» ΔE кривої, отримаємо

$$W(\bar{E})\Delta E = \frac{d\Gamma(\bar{E})}{dE} w(\bar{E})\Delta E = 1.$$

Тоді можна переписати визначення (1.6.5) у вигляді

$$w(\bar{E})\Delta\Gamma = 1, \quad (1.6.6)$$

де

$$\Delta\Gamma = \frac{d\Gamma(\bar{E})}{dE} \Delta E \quad (1.6.7)$$

є число квантових станів, яке відповідає інтервалу ΔE значень енергії.

Про визначену таким чином величину $\Delta\Gamma$ можна сказати, що вона характеризує «ступінь розмазаності» макроскопічного стану підсистеми по її мікроскопічних станах. Що ж стосується інтервалу ΔE , то за порядком величини він збігається з середньою флуктуацією енергії підсистеми.

Зроблені визначення безпосередньо переносяться у класичну статистику, але тільки замість функції $w(E)$ треба говорити про класичну функцію розподілу ρ , а замість $\Delta\Gamma$ – про об'єм ділянки фазового простору, який визначається формулою

$$\rho(\bar{E})\Delta p\Delta q = 1. \quad (1.6.8)$$

Фазовий об'єм $\Delta p\Delta q$ аналогічно $\Delta\Gamma$ характеризує розміри тієї області фазового простору, в якій дана підсистема проводить майже весь час. Не становить труднощів встановити зв'язок між $\Delta\Gamma$ і $\Delta p\Delta q$ при граничному переході від квантової теорії до класичної.

Як відомо, в квазікласичному випадку можна встановити певну відповідність між об'ємом довільної області фазового простору та числом квантових станів, що припадають на цю область. Можна сказати, що кожному квантовому стану в фазовому просторі відповідає «клітинка» з об'ємом $(2\pi\hbar)^s$ (s – число ступенів свободи системи). Тому ясно, що в квазікласичному випадку число станів $\Delta\Gamma$ можна написати у вигляді:

$$\Delta\Gamma = \frac{\Delta p\Delta q}{(2\pi\hbar)^s}, \quad (1.6.9)$$

де s – число ступенів свободи даної підсистеми. Ця формула і встановлює шукану відповідність між $\Delta\Gamma$ і $\Delta p\Delta q$.

Величину $\Delta\Gamma$ називають *статистичною вагою* макроскопічного стану підсистеми, а її логарифм

$$S = \ln \Delta\Gamma = -\ln w(\bar{E}) \quad (1.6.10)$$

називають *ентропією* підсистеми. У класичному випадку ентропія визначається, відповідно, виразом:

$$S = \ln \frac{\Delta p\Delta q}{(2\pi\hbar)^s}. \quad (1.6.11)$$

Визначена таким чином ентропія, як і сама статистична вага, є безрозмірною величиною. Оскільки число станів $\Delta\Gamma$ у всякому разі не менше одиниці, то ентропія не може бути негативною. Поняття ентропії – одне з найважливіших у статистиці.

Доречно зазначити, що якщо повністю залишатися на принципах класичної статистики, то ніякого поняття про «число мікроскопічних станів» взагалі не можна ввести. Тоді ми були б змушені визначити статистичну вагу просто як величину $\Delta p \Delta q$. Але ця величина, як і будь-який об'єм фазового простору, має розмірність добутку s імпульсів і такої ж кількості координат, тобто розмірність s -го ступеня дії $((Дж \cdot с)^s)$. Ентропія, визначена як $\ln(\Delta p \Delta q)$, мала б при цьому своєрідну розмірність логарифма дії. Це означає, що при зміні одиниць дії, ентропія мала би змінитися на адитивну сталу: якщо змінити одиницю дії в a раз, то $\Delta p \Delta q$ перейде в $a^s \Delta p \Delta q$, а $\ln(\Delta p \Delta q)$ в $\ln(\Delta p \Delta q) + s \ln(a)$. Тому в чисто класичній статистиці ентропія є величиною, що визначена лише з точністю до деякої адитивної сталої, що залежить від вибору одиниць. Однозначними величинами, що не залежать від вибору одиниць, є лише різниці ентропій, тобто зміна ентропії при тому чи іншому процесі.

З цією обставиною і пов'язана поява квантової сталої h у визначенні (1.6.11) ентропії для класичної статистики. Лише поняття про число дискретних квантових станів, неминуче пов'язане з відмінною від нуля квантової сталою, дозволяє ввести безрозмірну статистичну вагу і тим самим визначити ентропію як цілком однозначну величину.

Напишемо визначення ентропії в іншому вигляді, виразивши її безпосередньо через функцію розподілу. Спираючись на формулу (1.5.25), логарифм функції розподілу підсистеми може бути записаний у вигляді

$$\ln w(E_n) = \alpha + \beta E_n. \quad (1.6.12)$$

Беручи до уваги лінійність цього виразу по E_n , величину

$$\ln \omega w(\bar{E}) = \alpha + \beta \bar{E} \quad (1.6.13)$$

можна записати через середнє значення $\langle \ln w(E_n) \rangle$. Тому ентропію $S = \ln \Delta \Gamma = -\ln w(\bar{E})$ (відповідно до (1.6.6) можна написати у вигляді

$$S = -\langle \ln w(E_n) \rangle, \quad (1.6.14)$$

тобто можна визначити ентропію як середнє значення логарифма функції розподілу підсистеми. За змістом середнього значення маємо:

$$S = -\sum_n w_n \ln w_n. \quad (1.6.15)$$

Цей вираз можна написати в загальному операційному вигляді, що не залежить від вибору системи хвильових функцій, за допомогою яких визначаються елементи статистичної матриці:

$$S = -Sp(\hat{w} \ln \hat{w}). \quad (1.6.16)$$

Аналогічним чином в класичній статистиці визначення ентропії може бути написано у вигляді:

$$S = -\langle \ln[(2\pi\hbar)^s \rho] \rangle = -\int \rho \ln[(2\pi\hbar)^s \rho] dpdq. \quad (1.6.17)$$

Перейдемо тепер до замкнутої системи в цілому, і нехай $\Delta\Gamma_1, \Delta\Gamma_2, \Delta\Gamma_3, \dots$ – статистичні ваги її різних підсистем. Якщо кожна з підсистем може перебувати в одному з $\Delta\Gamma_\alpha$ квантових станів, то цьому відповідає

$$\Delta\Gamma = \prod_\alpha \Delta\Gamma_\alpha \quad (1.6.18)$$

різних станів системи в цілому. Ця величина називається *статистичною вагою*, а її логарифм – *ентропією S замкнутої системи*. Взявши логарифм від обох сторін, та розписавши логарифм добутку через суму логарифмів, отримаємо наступну рівність:

$$S = \ln \Delta\Gamma = \ln \prod_\alpha \Delta\Gamma_\alpha = \sum_\alpha \ln \Delta\Gamma_\alpha = \sum_\alpha S_\alpha,$$

тобто

$$S = \sum_\alpha S_\alpha. \quad (1.6.19)$$

Визначена у такий спосіб ентропія є величиною адитивною: *ентропія складної системи дорівнює сумі ентропій її частин*.

Поняття про термостат

Для чіткого розуміння способу визначення ентропії важливо мати на увазі таку обставину: *ентропію замкнутої системи* (повну енергію якої позначимо як E_0), *що знаходиться у повній статистичній рівновазі, можна визначити і безпосередньо, не вдаючись до поділу системи на підсистеми*. Для цього уявимо собі, що розглянута система є в дійсності лише малою частиною деякої уявної дуже великої системи (*термостата*). Передбачається, що

термостат знаходиться у повній рівновазі, причому такій, щоб середня енергія нашої системи повністю збігалася з дійсним значенням енергії E_0 . Тоді можна формально приписати нашій системі функцію розподілу того ж виду, що й для будь-якої її підсистеми, і за допомогою цього розподілу визначити її статистичну вагу $\Delta\Gamma$, а з ним і ентропію, безпосередньо за тими ж формулами (1.6.6) – (1.6.17), якими ми користувалися для підсистем.

Наявність термостата взагалі жодним чином не впливає на статистичні властивості окремих малих частин (підсистем) нашої системи, які і без того незамкнені і знаходяться в рівновазі з іншими частинами системи. Тому наявність термостата не змінить статистичних ваг $\Delta\Gamma_\alpha$ цих частин, і визначена щойно зазначеним способом статистична вага буде збігатися з колишнім визначенням у вигляді добутку (1.6.18).

До цього часу ми допускали, що замкнена система знаходиться в повній статистичній рівновазі. Тепер слід узагальнити введені визначення на системи, що знаходяться у довільних макроскопічних станах (неповних рівновагах).

Отже, припустимо, що система знаходиться в деякій неповній рівновазі, і будемо розглядати її протягом проміжків часу Δt , малих порівняно з часом релаксації повної рівноваги. Розділимо уявно систему на частини, настільки малі, що їх власні часи релаксації були б малими у порівнянні з проміжками часу Δt (нагадаємо, що час релаксації зменшуються зі зменшенням розмірів системи). Такі підсистеми можна вважати такими, що знаходяться протягом часу Δt в деяких своїх частинних рівновагах, які описуються певними функціями розподілу. Тому до них можна застосувати колишнє визначення статистичних ваг $\Delta\Gamma_\alpha$ і, таким чином, обчислити їх ентропії S_α . Статистична вага $\Delta\Gamma$ всієї системи визначається потім як добуток (1.6.18) і, відповідно, ентропія S – як сума ентропій S_α .

Підкреслимо, що ентропія нерівноважної системи, визначена таким чином як сума ентропій її частин, не може бути тепер обчислена за допомогою уявлення про термостат без поділу системи на частини. У той же час, це визначення цілком однозначне в тому сенсі, що подальше розділення

підсистем на ще більш дрібні частини не змінить значення ентропії, оскільки кожна підсистема вже знаходиться сама по собі в своїй «повній» рівновазі.

Слід особливо звернути увагу на роль часу в визначенні ентропії. Ентропія є величиною, що характеризує *середні властивості* тіла за деякий відмінний від нуля проміжок часу Δt . Задавши Δt , ми повинні для визначення S умовно розділити тіло на частини, настільки малі, щоб їх власні часи релаксації були малі у порівнянні з Δt . Оскільки в той же час ці частини й самі повинні бути макроскопічними, то зрозуміло, що для дуже малих інтервалів Δt поняття ентропії взагалі втрачає сенс. Зокрема, не можна говорити про миттєве її значення.

Фізичний сенс і властивості ентропії

Тепер перейдемо до визначення фізичного сенсу ентропії і її властивостей. Для цього залучимо мікросканонічний розподіл, відповідно до якого для опису статистичних властивостей замкненої системи можна користуватися функцією розподілу вигляду (1.5.27):

$$dw = const \cdot \delta(E - E_0) \prod_{\alpha} d\Gamma_{\alpha}. \quad (1.6.20)$$

Тут $d\Gamma_{\alpha}$ можна розуміти як диференціал функції $\Gamma_{\alpha}(E_{\alpha})$, що являє собою число квантових станів підсистеми з енергіями, меншими або рівними E_{α} . Перепишемо dw у вигляді:

$$dw = const \cdot \delta(E - E_0) \prod_{\alpha} \frac{d\Gamma_{\alpha}}{dE_{\alpha}} dE_{\alpha}. \quad (1.6.21)$$

Статистична вага $\Delta\Gamma_{\alpha}$ за самим своїм визначенням є функцією від середньої енергії E_{α} підсистеми. Те саме відноситься і до $S_{\alpha} = S_{\alpha}(\overline{E_{\alpha}})$. Будемо тепер формально розглядати $\Delta\Gamma_{\alpha}$ і S_{α} як функції істинного значення енергії E_{α} . Тоді ми можемо замінити в (1.6.21) похідні $\frac{d\Gamma_{\alpha}(E_{\alpha})}{dE_{\alpha}}$ відношеннями $\frac{\Delta\Gamma_{\alpha}}{\Delta E_{\alpha}}$, де $\Delta\Gamma_{\alpha}$ – функція від E_{α} , що розуміється в зазначеному сенсі, а ΔE_{α} – відповідний $\Delta\Gamma_{\alpha}$ інтервал значень енергії (теж функція від E_{α}). Нарешті, замінивши $\Delta\Gamma_{\alpha}$ на $\exp(S_{\alpha}(E_{\alpha}))$, отримаємо:

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) \prod_a \frac{e^{S_\alpha(E_\alpha)}}{\Delta E_\alpha} dE_\alpha$$

або

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) e^S \prod_a \frac{dE_\alpha}{\Delta E_\alpha}, \quad (1.6.22)$$

де $S = \sum_a S_\alpha(E_\alpha)$ – ентропія всієї замкненої системи, що розуміється як функція точних значень енергій її частин. Множник e^S , в експоненті якого знаходиться адитивна величина, є функцією енергій E_α , яка дуже швидко змінюється. У порівнянні з цією функцією залежність від енергій величини $\prod \Delta E_\alpha$ зовсім несуттєва, і тому з дуже великою точністю можна замінити (1.6.22) виразом

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) e^S \prod_a dE_\alpha. \quad (1.6.23)$$

Проте, dw , виражене у вигляді, пропорційному добутку диференціалів усіх dE_α , є не чим іншим, як ймовірністю усіх підсистем мати енергії, що лежать в заданих інтервалах від E_α до $E_\alpha + dE_\alpha$. Таким чином, ми бачимо, що ця ймовірність визначається ентропією системи як функцією енергій підсистем; множник $\delta(E - E_0)$ забезпечує рівність суми $E = \sum E_\alpha$ заданому значенню E_0 енергії системи. Ця властивість ентропії, як побачимо далі, лежить в основі її статистичних застосувань.

Ми знаємо, що найбільш ймовірними значеннями енергій E_α є їх середні значення \overline{E}_α . Це означає, що функція $S(E_1, E_2, \dots)$ повинна мати при $E_\alpha = \overline{E}_\alpha$ максимально можливе (при заданому значенні суми $\sum E_\alpha = E_0$) значення. Але E_α є якраз тими значеннями енергій підсистем, які відповідають повній статистичній рівновазі системи.

Таким чином, приходимо до наступного найважливішого висновку: ентропія замкнутої системи в стані повної статистичної рівноваги має найбільше можливе (при заданій енергії системи) значення.

Нарешті, покажемо ще одне цікаве тлумачення функції $S = S(E)$ – ентропії будь-якої підсистеми або замкнутої системи (в останньому випадку передбачається, що система знаходиться в повній рівновазі, в результаті чого

її ентропія може бути виражена як функція від однієї лише її повної енергії). Статистична вага $\Delta\Gamma = e^{S(E)}$ за самим своїм визначенням є число рівнів енергії, що припадають на інтервал ΔE , певним чином характеризує ширину розподілу ймовірностей по енергії. Розділивши ΔE на $\Delta\Gamma$, отримуємо середню відстань між сусідніми рівнями на даній ділянці (ділянка поблизу значення E) енергетичного спектра даної системи. Позначивши цю відстань як $D(E)$, можемо написати:

$$D(E) = \Delta E \cdot e^{-S(E)}. \quad (1.6.24)$$

Таким чином, функція $S(E)$ визначає густину рівнів енергетичного спектра макроскопічної системи. З огляду на адитивність ентропії можна сказати, що середні відстані між рівнями макроскопічного тіла експоненціально зменшуються зі збільшенням його розмірів (тобто числа частинок в ньому).

§ 1.7 Закон зростання ентропії

Якщо замкнена система не знаходиться у стані статистичної рівноваги, то з плином часу її макроскопічний стан буде змінюватися, поки система в решті решт не прийде у стан повної рівноваги. Характеризуючи кожний макроскопічний стан системи розподілом енергії між різними підсистемами, можемо сказати, що ряд станів, які послідовно проходить система, відповідає все більш ймовірному розподілу енергії. Це зростання ймовірності, взагалі кажучи, надзвичайно велике в силу її експоненціального характеру. Вище показано (1.6.23), що ймовірність визначається виразом e^S , в експоненті якого стоїть адитивна величина – ентропія системи. Тому можемо сказати, що процеси, які відбуваються в нерівноважній замкненій системі, йдуть таким чином, що система безперервно переходить зі станів з меншою ентропією у стан з більшою ентропією, поки, нарешті, ентропія не досягне найбільшого можливого значення, що відповідає повній статистичній рівновазі.

Таким чином, якщо замкнена система у деякий момент часу знаходиться в нерівноважному макроскопічному стані, то найбільш імовірним наслідком у наступні моменти часу буде монотонне зростання ентропії системи. Це – так

званий закон зростання ентропії або другий закон термодинаміки. Він був відкритий Клаузіусом (R. Clausius, 1865), а його статистичне обґрунтування було дано Больцманом (L. Boltzmann, 1870-ті роки).

Термін «ентропія» був введений Клаузіусом у 1865 р. Це слово походить від грецького *τροπή* (тропе), яке у перекладі означає перетворення. Сам Клаузіус вважав ентропію мірою спроможності тіл до перетворення.

Говорячи про «найбільш ймовірний» наслідок, треба мати на увазі, що в дійсності ймовірність переходу у стан з більшою ентропією настільки велика порівняно з ймовірністю її зменшення, що останнє взагалі практично не може спостерігатися у природі. Відволікаючись від зменшень ентропії, пов'язаних з абсолютно нехтовними флуктуаціями, можемо сформулювати закон зростання ентропії в такий спосіб:

якщо в певний момент часу ентропія замкненої системи відмінна від максимальної, то в наступні моменти ентропія не спадає, а збільшується, або в граничному випадку залишається постійною.

У тому, що викладені формулювання відповідають реальній дійсності, – немає жодного сумніву: вони підтверджуються всіма щоденними спостереженнями. Проте, при більш уважному розгляді питання про фізичну природу і походження цих закономірностей виявляються істотні труднощі, певною мірою до теперішнього часу ще не подолані.

Перш за все, якщо спробуємо застосувати статистику до світу як цілого, що розглядається як єдина замкнена система, то відразу ж зіткнемося з протиріччям між теорією і експериментом. Згідно з результатами статистики всесвіт повинен був би знаходитися в стані повної статистичної рівноваги. Точніше, мала б перебувати у рівновазі будь-яка як завгодно велика, але скінченна, її область, час релаксації якої у всякому разі скінченний. Тим часом, щоденний досвід переконує нас в тому, що властивості природи не мають нічого спільного з властивостями рівноважної системи, а астрономічні дані показують, що те ж саме відноситься і до всієї доступної нашим спостереженням колосальної області всесвіту.

Вихід з даного протиріччя слід шукати в загальній теорії відносності. Справа в тому, що при розгляді великих областей всесвіту важливу роль починають грати існуючі в них гравітаційні поля.

Як відомо, останні являють собою не що інше, як зміну просторово-часової метрики. При вивченні статистичних властивостей тіл метричні властивості простору–часу можна в даному разі розглядати як «зовнішні умови», в яких ці тіла перебувають. Але твердження про те, що замкнена система повинна протягом досить тривалого часу перейти у стан рівноваги, зрозуміло, відноситься лише до системи, що знаходиться в стаціонарних зовнішніх умовах. Тим часом загальне космологічне розширення всесвіту означає, що його метрика істотно залежить від часу. Таким чином, «зовнішні умови» не є стаціонарними. При цьому істотно, що гравітаційне поле не може бути саме включено до складу замкненої системи з огляду на те, що при цьому обернулися б у тотожність закони збереження, які є основою статистики. Завдяки цьому, в загальній теорії відносності світ як ціле повинен розглядатися не як замкнена система, а як система, що знаходиться в змінному гравітаційному полі. В зв'язку з цим, застосування закону зростання ентропії не приводить до висновку про необхідність статистичної рівноваги.

Існують, ще й інші труднощі в розумінні фізичної природи закону зростання ентропії. Як відомо, класична механіка сама по собі повністю симетрична по відношенню до обох напрямків часу. Рівняння механіки залишаються незмінними при заміні часу t на $-t$, тому, якщо ці рівняння допускають будь-який рух, то вони ж допускають і прямо протилежний, при якому механічна система проходить через ті ж самі зміни в зворотному порядку. Природно, що така симетрія повинна зберегтися і в заснованій на класичній механіці статистиці. Тому, якщо можливий якийсь процес, що супроводжується зростанням ентропії замкненої макроскопічної системи, то повинен бути можливий і зворотний процес, при якому ентропія системи зменшується. Наведене вище формулювання закону зростання ентропії саме по собі ще не суперечить цій симетрії, оскільки в ній йдеться лише про

найбільш ймовірний наслідок макроскопічно описаного стану. Іншими словами, якщо дано деякий нерівноважний макроскопічний стан, то закон зростання ентропії стверджує лише, що з усіх мікроскопічних станів, які відповідають даному макроскопічному опису, переважна більшість призведе в наступні моменти часу до зростання ентропії.

Протиріччя виникає, однак, якщо звернути увагу на іншу сторону цього питання. Формулюючи закон зростання ентропії, ми говорили про найбільш ймовірний наслідок заданого в певний момент часу макроскопічного стану. Але цей стан повинен був виникати сам по собі з якихось інших станів в результаті процесів, що відбуваються у природі. Симетрія по відношенню до обох напрямків часу означає, що в усякому довільно обраному у певний момент часу $t = t_0$ макроскопічному стані замкненої системи можна стверджувати не тільки, що його наслідком при $t > t_0$ буде збільшення ентропії, але і ймовірно, що він сам виник із станів з більшою ентропією. Іншими словами, з великою ймовірністю має бути наявний мінімум у ентропії як функції часу в момент $t = t_0$, в який макроскопічний стан обирається нами довільним чином.

Але таке твердження, зрозуміло, ні в якій мірі не збігається з законом зростання ентропії, за яким в усіх замкнених системах ентропія ніколи не спадає (відволікаючись від зовсім незначних флуктуацій). Тим часом, саме це загальне формулювання закону зростання ентропії повністю підтверджується всіма явищами, що відбуваються в природі. Варто зазначити, що таке формулювання аж ніяк не є еквівалентним формулюванню, що було дано на початку теми.

Для того, щоб отримати ще одне формулювання, потрібно було б ввести поняття про спостерігача, що штучно «виготовив» в певний момент часу замкнену систему, таким чином, аби питання про її попередню поведінку взагалі не розглядалося. Таке зв'язування фізичних законів з властивостями спостерігача, зрозуміло, абсолютно неможливе.

Навряд чи сформульований таким чином закон зростання ентропії взагалі може бути виведений на основі класичної механіки. До того ж, з огляду на інваріантність рівнянь класичної механіки по відношенню до зміни знаку часу, мова могла б йти лише про виведення монотонної зміни ентропії. Для того, аби отримати закон її монотонного зростання, ми повинні були б визначити напрямок часу, в якому відбуватиметься зростання ентропії. При цьому виникла б ще проблема доведення тотожності такого термодинамічного визначення з квантовомеханічним.

При переході до квантової механіки стан суттєво змінюється. Як відомо, основне рівняння квантової механіки – рівняння Шредінгера. Дане рівняння саме по собі є симетричним по відношенню до зміни знаку часу (за умови одночасної заміни хвильової функції ψ на ψ^*). Це означає, що якщо в певний момент часу $t = t_1$ хвильова функція задана $\psi = \psi(t_1)$, і, відповідно до рівняння Шредінгера, в інший момент часу $t = t_2$ вона повинна стати рівною $\psi(t_2)$, то перехід від $\psi = \psi(t_1)$ до $\psi(t_2)$ є оборотним. Іншими словами, якщо в початковий момент $t = t_1$ було б $\psi = \psi^*(t_2)$, то в момент $t = t_2$ буде $\psi = \psi^*(t_1)$. Незважаючи, однак, на цю симетрію, квантова механіка в дійсності суттєвим чином містить нееквівалентність обох напрямків часу. Ця нееквівалентність проявляється у зв'язку з основним для квантової механіки процесом взаємодії квантовомеханічного об'єкта з системою, що підкоряється з достатнім ступенем точності класичній механіці. Якщо з даним квантовим об'єктом послідовно відбуваються два процеси взаємодії (назвемо їх A і B), то твердження, що ймовірність того чи іншого результату процесу B визначається результатом процесу A , може бути справедливим лише в тому випадку, якщо процес A мав місце раніше процесу B .

Таким чином, в квантовій механіці є фізична нееквівалентність обох напрямків часу, і в принципі закон зростання ентропії міг би бути її макроскопічним виразом. В такому випадку мала б існувати нерівність, яка містить квантову постійну \hbar , що забезпечує справедливість цього закону і що виконується в реальному світі. Проте, до теперішнього часу нікому не вдалося

більш-менш переконливим чином простежити такий зв'язок і показати, що він дійсно має місце. Питання про фізичні підстави закону монотонного зростання ентропії залишається, таким чином, відкритим. Чи не має його походження космологічну природу і чи не пов'язане воно зі спільною проблемою початкових умов в космології? Чи відіграє, і яку, роль в цьому питанні порушення часової симетрії в деяких процесах слабких взаємодій між елементарними частинками? Можливо, що на подібні питання будуть отримані відповіді лише в процесі подальшого синтезу фізичних теорій.

Резюмуючи, ще раз повторимо загальне формулювання закону зростання ентропії: в усіх замкнених системах, що мають місце в природі, ентропія ніколи не спадає – вона збільшується або, в граничному випадку, залишається постійною. Відповідно до цих двох можливостей усі процеси, що відбуваються з макроскопічними тілами, прийнято ділити на *незворотні* і *оборотні*.

Під першими маються на увазі процеси, що супроводжуються зростанням ентропії всієї замкнутої системи; процеси, які б були їх повтореннями в зворотному порядку, не можуть відбуватися, оскільки при цьому ентропія повинна була б зменшитись. Оборотними ж називаються процеси, при яких ентропія замкнутої системи залишається сталою, і які, отже, можуть відбуватися і в зворотному напрямку. Строго оборотний процес являє собою, зрозуміло, ідеальний граничний випадок; реальні ж процеси, що відбуваються в природі, можуть бути оборотними лише з більшою або меншою мірою точності.

РОЗДІЛ II

Термодинамічні величини і співвідношення

§ 2.1 Температура

Фізичні величини, які характеризують макроскопічний стан тіл, називають *термодинамічними*. Співвідношення між термодинамічними величинами, незалежно від того до яких систем вони відносяться називаються *термодинамічними співвідношеннями*.

Серед цих величин є такі, які нарівні з термодинамічним мають суто механічний сенс, наприклад енергія або об'єм. Однак існують величини, які з'являються як результат статистичних закономірностей і не мають сенсу застосування у немакроскопічних системах, наприклад, ентропія.

При використанні термодинамічних величин будемо нехтувати флуктуаціями і розглядати термодинамічні величини як такі, що змінюються лише при зміні макроскопічного стану тіла.

(Нагадаємо, *флуктуація* — випадкове відхилення значення фізичної величини від середнього в певній області простору чи в певний момент часу).

Розглянемо два тіла, які знаходяться у тепловій рівновазі одне з одним, також ці два тіла створюють замкнену систему. Для такої системи

$$E = E_1 + E_2,$$

$$S = S_1(E_1) + S_2(E_2),$$

$$E_2 = E - E_1.$$

Тобто, ентропія є функцією тільки однієї змінної, оскільки енергія системи E зберігається. Умова максимуму ентропії, оскільки тіла знаходяться у стані рівноваги і утворюють замкнуту систему, запишеться у вигляді:

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0,$$
$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}.$$

Таким чином, якщо система знаходиться у стані термодинамічної рівноваги, то похідна ентропії по енергії, для всіх її частин, однакова (постійна уздовж всієї системи).

Величину, яка обернено пропорційна похідній ентропії тіла по його енергії, називають *абсолютною температурою* або просто *температурою*.

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} . \quad (2.1.1)$$

Таким чином, температури тіл, що знаходяться у стані рівноваги одне з одним, теж однакові:

$$T_1 = T_2 .$$

Як і ентропія, температура є величиною чисто статистичного характеру, що має сенс виключно для макроскопічних тіл.

Розглянемо два тіла, які складають замкнену систему, але не перебувають у стані рівноваги одне з одним. Їх температури T_1 , T_2 різні. З плином часу між тілами буде встановлюватися рівновага, а їх температури будуть поступово вирівнюватися. Загальна ентропія системи $S = S_1 + S_2$ повинна при цьому зростати, тобто її похідна за часом є додатною:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} > 0 .$$

Оскільки повна енергія зберігається, то

$$\frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} = 0 ,$$

отже

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} \right) \frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0 .$$

Нехай температура другого тіла вище температури першого $T_2 > T_1$.

Тоді

$$\frac{dE_1}{dt} > 0 \quad \left(\frac{dE_2}{dt} < 0 \right) .$$

Іншими словами, енергія другого тіла зменшується, а енергія першого збільшується. Цю властивість температури можна сформулювати так: *енергія*

переходить від тіла з більш високою температурою до тіла з більш низькою температурою.

Ентропія S , за визначенням, безрозмірна величина. Тому з визначення (2.1.1) випливає, що температура має розмірність енергії і, отже, може вимірюватися в одиницях енергії, наприклад в джоулях. Проте, джоуль в звичайних умовах виявляється дуже великим за значенням, тому температуру прийнято вимірювати в градусах Кельвіна або просто в кельвінах (K). Коефіцієнт переходу між джоулями і кельвінами, називається *сталю Больцмана*:

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

В подальшому в усіх формулах температуру будемо вимірювати в енергетичних одиницях. Для переходу при чисельних розрахунках до температури, яка вимірюється у кельвінах, достатньо просто замінити T на kT . Постійне ж використання множника k , єдине призначення якого полягає в нагадуванні про умовні одиниці виміру температури, лише захаращувало б формули.

Якщо користуватися температурою в кельвінах, то, щоб уникнути появи постійної k в загальних термодинамічних співвідношеннях, прийнято вводити цей множник також і в визначенні ентропії, записавши:

$$S = k \ln \Delta \Gamma \quad (2.1.2)$$

замість формули:

$$S = \ln \Delta \Gamma.$$

Тоді формула (2.1.1) визначення температури, а з нею і усі загальні термодинамічні співвідношення, що отримані нижче, не зміняться при переході до кельвінів. Таким чином, правило переходу у формулах до кельвінів полягає в заміні:

$$T \rightarrow kT, \quad S \rightarrow \frac{S}{k}. \quad (2.1.3)$$

§ 2.2 Адіабатичний процес

Серед різного роду зовнішніх впливів, які сприймаються тілом, особливу групу складають дії, які зводяться до змін зовнішніх умов (різні зовнішні поля), в яких це тіло знаходиться. Часто роль зовнішніх умов відіграє зовнішньо заданий об'єм тіла. В такому разі цей випадок теж можна розглядати як зовнішнє поле, оскільки стінки, що обмежують об'єм, еквівалентні за своєю дією потенціальному бар'єру, який перешкоджає виходу молекул тіла назовні.

Якщо на тіло не діють інші сили, крім зміни зовнішніх умов, то кажуть, що тіло *теплоізольоване*. Підкреслимо, що хоча теплоізольоване тіло і не взаємодіє з іншими тілами, воно не обов'язково є замкнутим, і його енергія може з часом змінюватися.

З чисто механічної точки зору теплоізольоване тіло відрізняється від замкнутого лише тим, що завдяки наявності змінного зовнішнього поля його функція Гамільтона (енергія) залежить від часу: $E = E(p, q, t)$. Якби тіло взаємодіяло так само і з іншими тілами, то воно не мало б «власної» функції Гамільтона, оскільки взаємодія залежала б не тільки від координат молекул даного тіла, але і від координат молекул інших тіл.

Ця обставина призводить до того, що закон зростання ентропії виявляється справедливим не тільки для замкнених систем, але і для теплоізольованих тіл. Дійсно, ми розглядаємо тут зовнішнє поле як повністю задану функцію координат і часу, нехтуючи зворотною дією самого тіла на поле. Поле тут є чисто механічним, а не статистичним об'єктом, і в цьому випадку можна сказати, що його ентропія дорівнює нулю.

Припустимо, що тіло теплоізольоване, і зовнішні умови, в яких знаходиться тіло, змінюються повільно, – цей процес називається *адіабатичним*. Покажемо, що при адіабатичному процесі ентропія тіла залишається незмінною, тобто *адіабатичний процес є оборотним*.

Будемо характеризувати зовнішні умови деякими параметрами, які є заданими функціями часу. Нехай, наприклад, є всього один такий параметр,

позначимо його літерою λ . Похідна ентропії за часом $\frac{dS}{dt}$ буде якось залежати від швидкості $\frac{d\lambda}{dt}$ зміни параметра λ . Оскільки $\frac{d\lambda}{dt}$ є невеликим, можна розкласти $\frac{dS}{dt}$ у ряд за ступенями $\frac{d\lambda}{dt}$. Нульовий член цього ряду, який не містить $\frac{d\lambda}{dt}$, зникає, оскільки при $\frac{d\lambda}{dt} = 0$ має бути і $\frac{dS}{dt} = 0$, оскільки ентропія замкненої системи, що знаходиться у термодинамічній рівновазі, при постійних зовнішніх умовах повинна залишатися незмінною. Але і член першого порядку, пропорційний $\frac{d\lambda}{dt}$, повинен перетворюватись в нуль. Дійсно, цей член змінює свій знак при зміні знаку $\frac{d\lambda}{dt}$, проте, згідно з законом зростання ентропії, $\frac{dS}{dt}$ завжди додатна. Звідси витікає, що розкладання $\frac{dS}{dt}$ починається з члена другого порядку, тобто при малих $\frac{d\lambda}{dt}$ маємо:

$$\frac{dS}{dt} = A \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^2,$$

$$\frac{dS}{dt} = A \left(\frac{d\lambda}{dt} \right) \left(\frac{d\lambda}{dt} \right), \quad dS = A \left(\frac{d\lambda}{dt} \right) d\lambda,$$

$$\frac{dS}{d\lambda} = A \frac{d\lambda}{dt}.$$

Отже, коли $\frac{d\lambda}{dt}$ прямує до нуля, в нуль обертається і $\frac{dS}{d\lambda}$, що доводить оборотність адіабатичного процесу.

Слід підкреслити: хоча адіабатичний процес оборотний, не кожен оборотний процес є адіабатичним. Умова оборотності процесу вимагає лише сталості повної ентропії всієї замкнутої системи, а ентропії її окремих частин можуть як зростати, так і спадати. При адіабатичному процесі виконується більш сувора умова – залишається постійною також і ентропія даного тіла, яке саме по собі становить частину замкненої системи.

Вище ми визначили адіабатичний процес як достатньо повільний. Точніше, зовнішні умови повинні змінюватися настільки повільно, щоб в кожен момент часу можна було вважати, що тіло перебуває у стані рівноваги, який відповідає наявним в цей момент зовнішнім умовам. Тобто, процес

повинен бути повільним у порівнянні з процесами встановлення рівноваги у даному тілі.

Виведемо формулу, яка дозволяє обчислювати термодинамічним шляхом різні середні значення. Для цього припустимо, що тіло здійснює адіабатичний процес, і знайдемо похідну $\frac{dE}{dt}$ від його енергії за часом. За визначенням, термодинамічна енергія $E = \overline{E(p, q; \lambda)}$, де $E(p, q; \lambda)$ функція Гамільтона тіла, що залежить від λ як від параметра. Як відомо з механіки, повна похідна за часом від функції Гамільтона дорівнює її частинній похідній за часом:

$$\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial t}.$$

В даному випадку $E(p, q; \lambda)$ явно залежить від часу через $\lambda(t)$, тому можна записати:

$$\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt}.$$

Враховуючи, що операція усереднення по статистичному розподілу і операція диференціювання за часом можуть відбуватися у довільному порядку, маємо:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\overline{dE(p, q; \lambda)}}{dt} = \overline{\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt}}. \quad (2.2.1)$$

Оскільки $\frac{d\lambda}{dt}$ є заданою функцією часу, то вона може бути винесена з під знаку середнього.

Завдяки адіабатичності процесу, середнє значення похідної $\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}$, що стоїть в (2.2.1), може розглядатися як середнє по статистичному розподілу, який відповідає рівновазі при даному значенні параметра λ , тобто, при наявних в даний момент часу зовнішніх умовах. Похідну $\frac{dE}{dt}$ можна записати і в іншому вигляді, розглядаючи термодинамічну величину E як функцію від ентропії тіла S і зовнішніх параметрів λ . Оскільки при адіабатичному процесі ентропія S залишається сталою, то маємо :

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S \frac{d\lambda}{dt}, \quad (2.2.2)$$

Порівнюючи (2.2.1) та (2.2.2) знаходимо, що:

$$\overline{\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S. \quad (2.2.3)$$

Формула (2.2.3) дозволяє обчислювати термодинамічним шляхом середнє (по рівноважному статистичному розподілу) значення величин виду $\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}$. З такими величинами доводиться мати справу при вивченні властивостей макроскопічних тіл, у зв'язку з цим формула (2.2.3) відіграє важливу роль. Сюди відносяться обчислення різних сил, що діють на тіло (причому параметрами λ є координати тієї чи іншої частини тіла), обчислення магнітного або електричного моменту тіла (причому параметрами λ є напруженість магнітного або електричного поля) і так далі. Усі міркування, які ми провели для класичної механіки, повністю переписуються і в квантову теорію, тільки замість енергії $E(p, q; \lambda)$ треба всюди говорити про гамільтоніан \hat{H} . Формула (2.2.3) прийме при цьому вигляд:

$$\overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S, \quad (2.2.4)$$

де риса означає повне статистичне усереднення, яке автоматично включає в себе квантовомеханічне усереднення.

§ 2.3 Тиск

Енергія тіла E як термодинамічна величина має властивість адитивності: енергія тіла дорівнює сумі енергій окремих (макроскопічних) його частин. Таку ж властивість має ентропія.

Адитивність енергії і ентропії призводить до наступного важливого результату. Якщо тіло знаходиться у тепловій рівновазі, то можна стверджувати, що його ентропія при заданому значенні енергії (або енергія при заданій ентропії) залежить тільки від об'єму тіла, але не від його форми. Дійсно, зміну форми тіла можна уявити як перестановку окремих його частин,

від чого ентропія та енергія, будучи адитивними величинами, не змінюються. При цьому, звичайно, передбачається, що тіло не знаходиться в зовнішньому силовому полі, так що переміщення частин тіла в просторі не пов'язане зі зміною їх енергії.

Таким чином, макроскопічний стан нерухомого тіла, що знаходиться у стані рівноваги, повністю визначається двома величинами, наприклад об'ємом і енергією. Усі інші термодинамічні величини можуть бути виражені як функції цих двох. Зрозуміло, що в силу такої взаємної залежності різних термодинамічних величин в якості незалежних змінних можна використовувати і будь-яку іншу пару величин.

Знайдемо силу, з якою тіло діє на границю свого об'єму. Згідно з формулами механіки – сила, що діє на певний елемент поверхні ds , дорівнює

$$\mathbf{F} = - \frac{\partial E(p, q; \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}},$$

де $E(p, q; \mathbf{r})$ – енергія тіла як функція координат та імпульсів частинок, що його складають, а також радіус-вектора даного елемента поверхні, який грає, в даній задачі, роль зовнішнього параметра. Якщо узагальнити та використати формулу (2.2.3), отримаємо

$$\bar{\mathbf{F}} = - \frac{\overline{\partial E(p, q; \mathbf{r})}}{\partial \mathbf{r}} = - \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}} \right)_s = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_s \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}},$$

де V – об'єм. Оскільки зміна об'єму дорівнює $ds \, dr$, де ds – елемент поверхні, то $\frac{\partial V}{\partial r} = ds$, тому

$$\bar{\mathbf{F}} = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_s ds.$$

Звідси видно, що середня сила, що діє на елемент поверхні, спрямована по нормалі до цього елемента і пропорційна його площі (закон Паскаля). Абсолютна величина сили, що діє на одиницю площі поверхні, дорівнює

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_s \quad (2.3.1)$$

Ця величина називається *тиском*.

При визначенні температури за формулою (2.1.1) йшлося про тіло, що не дотикалось ні до якого іншого тіла і, зокрема, що не було оточеним ніяким зовнішнім середовищем. У цих умовах можна було говорити про зміну енергії та ентропії тіла, не уточнюючи характеру процесу. У загальному ж випадку тіла, що знаходиться у зовнішньому середовищі (або оточеному стінками посудини), формула (2.1.1) повинна бути уточнена. Дійсно, якщо в ході процесу змінюється об'єм даного тіла, то це неминуче відіб'ється і на стані тіл, що дотикаються до нього. І для визначення температури треба було б розглядати одночасно усі дотичні тіла (наприклад, тіло разом з посудиною, в якій воно знаходиться). Якщо ж ми хочемо визначити температуру по термодинамічним величинам тільки цього тіла, то треба вважати об'єм цього тіла незмінним. Іншими словами, температура визначиться як похідна від енергії тіла по його ентропії, взята при постійному об'ємі

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \quad (2.3.2)$$

Рівності (2.3.1) та (2.3.2) можуть бути записані разом у вигляді наступного співвідношення між диференціалами:

$$dE = TdS - PdV. \quad (2.3.3)$$

Це – одне з найважливіших термодинамічних співвідношень.

Тиски тіл, що знаходяться у рівновазі одне з одним, дорівнюють один одному. Це впливає вже безпосередньо з того, що теплова рівновага у всякому разі передбачає наявність механічної рівноваги; інакше кажучи, сили, з якими діють одне на одне будь-які два з цих тіл (по поверхні їх дотику), повинні взаємно компенсуватися, тобто бути рівними за абсолютною величиною і протилежними за напрямком.

Рівність тисків при рівновазі можна вивести з умови максимуму ентропії, подібно до того як у параграфі 2.1 була доведена рівність температур. Для цього розглянемо дві дотичні частини замкнутої системи, які знаходяться у рівновазі. Однією з необхідних умов максимуму ентропії є умова її максимальності по відношенню до зміни об'ємів V_1 і V_2 цих двох частин при

незмінних станах інших частин. Останнє означає, що залишається незмінною і $V_1 + V_2$. Якщо S_1, S_2 – ентропії обох частин, то маємо

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \frac{\partial V_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = 0.$$

Але зі співвідношення (2.3.3), переписаного у вигляді

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV,$$

видно, що $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$, отже $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$. Оскільки температури T_1 і T_2 при рівновазі однакові, то звідси отримуємо шукану рівність тисків: $P_1 = P_2$.

Слід мати на увазі, що при встановленні теплової рівноваги рівності тисків (тобто механічна рівновага) встановлюється набагато швидше, ніж рівність температур; тому часто зустрічаються випадки, коли тиск уздовж тіла постійний, хоча температура і не є постійною. Справа в тому, що непостійність тиску пов'язана з наявністю некомпенсованих сил, які призводять до появи макроскопічного руху, що вирівнює тиск набагато швидше, ніж відбувається вирівнювання температури, яке не пов'язане з макроскопічним рухом.

Легко побачити, що у всякому рівноважному стані тиск тіла має бути позитивним. Дійсно, при $P > 0$ маємо $(\frac{\partial S}{\partial V})_E > 0$, і ентропія може збільшитись лише при розширенні тіла. Навпаки, при $P < 0$ було б $(\frac{\partial S}{\partial V})_E < 0$, і тіло прагнуло б мимовільно стискатися, оскільки це супроводжувалося б зростанням ентропії.

Однак, є велика різниця між вимогами позитивності температури і позитивності тиску. Тіла з мінусовою температурою були б абсолютно нестійкі і взагалі не могли б існувати в природі. Стани (нерівноважні) з від'ємним тиском можуть здійснюватися у природі, маючи обмежену стійкість. Справа в тому, що мимовільне стискання тіла пов'язане з його «відривом» від стінок посудини або з утворенням порожнин всередині нього, тобто з утворенням нової поверхні; ця обставина і призводить до можливості здійснення негативних тисків в так званих *метастабільних станах*.

§ 2.4 Робота та кількість тепла

Прикладені до тіла зовнішні сили можуть виконувати над ним роботу, яка за загальними правилами механіки визначається добутком цих сил на переміщення, що ними викликаються. Ця робота може витрачатися на приведення тіла у стан макроскопічного руху (на зміну його кінетичної енергії), на переміщення тіла у зовнішньому полі (наприклад, на підняття його у полі тяжіння). Проте, нас буде найбільше цікавити випадок, коли у результаті проведеної над тілом роботи змінюється його об'єм (тобто зовнішні сили здійснюють стискання тіла, залишаючи його як ціле нерухомим).

Домовимося надалі роботу R вважати позитивною, якщо вона виконана зовнішніми силами над даним тілом. Від'ємна ж робота, $R < 0$, буде відповідно означати, що дане тіло саме здійснює роботу (яка дорівнює $|R|$) над будь-якими зовнішніми об'єктами.

Враховуючи, що сила, яка діє на одиницю площі поверхні тіла, є тиском, і що добуток площі елемента поверхні на його переміщення є описуваний цим елементом об'єм, знайдемо, що робота, яка проведена над тілом при зміні його об'єму (за одиницю часу), є

$$\frac{dR}{dt} = -P \frac{dV}{dt} \quad (2.4.1)$$

(при стисканні тіла $\frac{dV}{dt} < 0$, так що $\frac{dR}{dt} > 0$). Ця формула може бути застосована як до оборотних, так і до необоротних процесів; при цьому необхідно дотримуватися лише однієї умови – протягом всього процесу тіло повинно знаходитися у стані механічної рівноваги, тобто в кожен момент часу тиск повинен бути постійним уздовж всього тіла.

Якщо тіло теплоізольоване, то уся зміна його енергії пов'язана з виконаною над ним роботою. В загальному випадку нетеплоізольованого тіла, крім роботи, тіло отримує (або віддає) енергію і шляхом безпосередньої передачі від інших дотичних до нього тіл. Ця частина зміни енергії називається кількістю отриманого (або відданого) тілом тепла Q . Таким чином, зміну енергії тіла (за одиницю часу) можна написати у вигляді

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dR}{dt} + \frac{dQ}{dt} \quad (2.4.2)$$

Подібно роботі, домовимося вважати додатним тепло, яке отримане тілом від сторонніх джерел.

(Зауважимо. При виконанні роботи передається енергія макроскопічного руху, в процесі теплопередачі передається енергія хаотичного руху).

Під енергією E в (2.4.2) треба розуміти повну енергію тіла, що включає кінетичну енергію макроскопічного руху. Проте, ми будемо зазвичай розглядати роботу, пов'язану зі зміною об'єму нерухомого тіла; в такому разі енергія зводиться до внутрішньої енергії тіла.

В умовах, коли робота визначається формулою (2.4.1), маємо для кількості тепла

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dE}{dt} + P \frac{dV}{dt}. \quad (2.4.3)$$

Припустимо, що протягом всього процесу можна вважати тіло таким, що знаходиться в кожен момент часу у стані теплової рівноваги, яка відповідає значенням енергії і об'єму тіла в цей момент (підкреслимо, що це не означає, що процес обов'язково повинен бути оборотним, оскільки тіло може не перебувати в рівновазі з оточуючими тілами). Тоді можна написати на підставі співвідношення (2.3.3), що визначає диференціал функції $E(S, V)$ – енергії тіла в рівноважному стані:

$$\frac{dE}{dt} = T \frac{dS}{dt} - P \frac{dV}{dt}.$$

Порівнюючи з (2.4.3) знаходимо для кількості тепла

$$\frac{dQ}{dt} = T \frac{dS}{dt}. \quad (2.4.4)$$

Робота dR і кількість тепла dQ , які отримує тіло при нескінченно малій зміні його стану, не є повними диференціалами будь-яких величин. Тільки сума $dQ + dR$, тобто зміна енергії dE , і є повним диференціалом. Тому можна говорити про енергію E в даному стані, але не можна говорити, наприклад, про кількість тепла, яку має у даному стані тіло. Іншими словами, енергію тіла не

можна ділити на теплову і механічну. Такий поділ можливий лише коли мова йде про зміну енергії. Зміну енергії при переході тіла з одного стану в інший можна розділити на кількість тепла, отриману (або віддану) тілом, і роботу, здійснену над ним (або здійснену ним самим над іншими тілами). Цей поділ не визначається однозначно початковими і кінцевими станами тіла, а залежить від характеру самого процесу. Іншими словами, *робота і кількість тепла є функціями процесу*, що відбувається з тілом, а не тільки початкового і кінцевого станів тіла. Це особливо наочно проявляється в разі, коли з тілом відбувається круговий процес, що починається і закінчується в одному і тому ж стані. Дійсно, при цьому зміна енергії дорівнює нулю, в той час як тіло може отримати (або віддати) деяку кількість тепла (або виконати роботу). Математично це виражається тим, що інтеграл по замкнутому контуру від повного диференціала dE дорівнює нулю, а інтеграл від dQ або dR , які не є повними диференціалами, не дорівнює нулю.

Кількість тепла, при отриманні якого температура тіла підвищується на одиницю температури, називається теплоємністю. Очевидно, що теплоємність тіла залежить від того, в яких умовах відбувається його нагрівання. Зазвичай розрізняють теплоємність C_V при постійному об'ємі і теплоємність C_P , при постійному тиску. Очевидно, що

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (2.4.5)$$

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (2.4.6)$$

Зупинимося на тих випадках, коли формула (2.4.4) $\frac{dQ}{dt} = T \frac{dS}{dt}$, для кількості тепла є непридатною, і в той же час є можливим встановити для цієї величини деякі нерівності. Існують процеси, при яких тіло не знаходиться у тепловій рівновазі, хоча температура (і тиск) постійна уздовж тіла. Такими, наприклад, є хімічні реакції в однорідній суміші речовин, що реагують одна з одною. Завдяки наявності в самому тілі незворотного процесу (хімічної

реакції) ентропія тіла зростає також і незалежно від одержуваного ним тепла, отже можна стверджувати, що буде справедлива нерівність

$$\frac{dQ}{dt} < T \frac{dS}{dt}. \quad (2.4.7)$$

Інший випадок, коли може бути написана аналогічна нерівність, являє собою незворотний процес, в результаті якого тіло переходить з одного рівноважного стану в інший рівноважний же стан, який близький до вихідного, але протягом процесу тіло не знаходиться в рівновазі. Тоді між кількістю отриманого тілом протягом цього процесу тепла δQ і зміною його ентропії δS виконується нерівність

$$\delta Q < T \delta S. \quad (2.4.8)$$

§ 2.5 Теплова функція

Якщо при процесі залишається сталим об'єм тіла, то $dQ=dE$, тобто кількість одержуваного тілом тепла дорівнює зміні його енергії. Якщо ж процес проходить при постійному тиску, то кількість тепла може бути написана у вигляді диференціала ($\frac{dQ}{dt} = \frac{dE}{dt} + P \frac{dV}{dt}$):

$$dQ = d(E + PV) = dW \quad (2.5.1)$$

деякої величини

$$W = E + PV, \quad (2.5.2)$$

яка носить назву *теплової функції* тіла або *ентальнії*. Зміна теплової функції при процесах, що відбуваються при сталому тиску, дорівнює кількості тепла, отриманого цим тілом. Легко знайти, чому дорівнює повний диференціал теплової функції. Підставляючи $dE = TdS - PdV$ в $dW = dE + PdV + VdP$, знаходимо:

$$dW = TdS + VdP. \quad (2.5.3)$$

Звідси випливає, що

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S \quad (2.5.4)$$

Якщо тіло теплоізолюване (нагадаємо, що це зовсім не означає, що воно замкнуте), то $dQ=0$, і з (2.5.1) витікає, що при процесах, які відбуваються з теплоізолюваним тілом при постійному тиску,

$$W = \text{const}, \quad (2.5.5)$$

тобто зберігається його тепла функція. Такий процес називається ізоентальпійним.

Теплоємність C_V можна на підставі співвідношення $dE = TdS - PdV$ написати у вигляді

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (2.5.6)$$

Для теплоємності C_P маємо аналогічну формулу:

$$C_P = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P \quad (2.5.7)$$

Бачимо, що при сталому тиску тепла функція має властивості, аналогічні тим, які має енергія при сталому об'ємі.

§ 2.6 Вільна енергія та термодинамічний потенціал

Роботу, яка виконана над тілом при нескінченно малій *ізотермічній* оборотній зміні його стану, можна написати у вигляді диференціала деякої величини

$$dR = dE - dQ = dE - TdS = d(E - TS),$$

або

$$dR = dF, \quad (2.6.1)$$

де

$$F = E - TS \quad (2.6.2)$$

є нова функція стану тіла, яка називається *вільною енергією* або *енергією Гельмгольца*. Таким чином, робота, що виконана над тілом при оборотному ізотермічному процесі, дорівнює зміні його вільної енергії.

Знайдемо диференціал вільної енергії. Підставляючи $dE = TdS - PdV$ у $dF = dE - TdS - SdT$, отримуємо:

$$dF = -SdT - PdV. \quad (2.6.3)$$

Звідси випливають очевидні рівності:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (2.6.4)$$

Користуючись співвідношенням $E = F + TS$, можна виразити енергію через вільну енергію у вигляді:

$$E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}\right)_V. \quad (2.6.5)$$

Формули (2.3.1), (2.3.2), (2.5.4), (2.6.4) показують, що, знаючи будь-яку з величин E , W або F (як функцію відповідних двох змінних) і складаючи її частинні похідні, можна визначити всі інші термодинамічні величини. Внаслідок цього величини E , W , F називають *термодинамічними потенціалами* (за аналогією з механічним потенціалом) або характеристичними функціями: енергію E – по відношенню до змінних S , V ; теплову функцію W – по відношенню до S , P ; вільну енергію F – по відношенню до V , T .

Ще не вистачає термодинамічного потенціалу по відношенню до змінних P , T . Для його отримання підставляємо у (2.6.3) $PdV = d(PV) - VdP$ і, переносючи $d(PV)$ в ліву сторону рівності, отримуємо

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - d(PV) + VdP, \quad dF + d(PV) = -SdT + VdP \\ d(F + PV) &= -SdT + VdP, \quad d(E - TS + PV) = -SdT + VdP \\ d\Phi &= -SdT + VdP, \end{aligned} \quad (2.6.6)$$

де введена нова величина

$$\Phi = E - TS + VP, \quad (2.6.7)$$

яка називається *термодинамічним потенціалом* або *потенціалом Гіббса* (іноді *вільною енергією Гіббса*).

З (2.6.6) маємо очевидні рівності

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T. \quad (2.6.8)$$

Теплова функція виражається через Φ аналогічно тому, як E виражається через F : $W = E + PV$

$$W = \Phi - T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T}\right)_P. \quad (2.6.9)$$

Якщо крім об'єму, існують ще й інші параметри λ_i , що визначають стан системи, то вираз для диференціалу енергії повинен бути доповнений членами, що пропорціональні диференціалам $d\lambda_i$:

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i, \quad (2.6.10)$$

де Λ_i – деякі функції стану тіла. Оскільки перетворення інших потенціалів не стосується змінних λ_i , то такі ж члени додаються до диференціалів F , Φ , W :

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i,$$

і так далі. Тому величини Λ_i , можна отримати за допомогою диференціювання по λ_i будь-якого з потенціалів (при цьому треба пам'ятати, які інші змінні вважаються при диференціюванні сталими). Згадуючи також формулу (2.2.3), можна написати аналогічне співвідношення:

$$\frac{\overline{\partial E(p, q; \lambda)}}{d\lambda} = \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T, V}, \quad (2.6.11)$$

яке виражає середнє значення похідної від гамільтонової функції тіла по якомусь параметру через похідну по тому ж параметру від вільної енергії (аналогічно – через похідні від Φ або W).

Якщо значення параметрів трохи зміняться, то величини E , F , W , Φ також зазнають невеликих змін. Очевидно, що їх зміни будуть рівні одна одній, якщо кожен з них розглядати при відповідній парі сталих величин:

$$(\delta E)_{S, V} = (\delta F)_{T, V} = (\delta W)_{S, P} = (\delta \Phi)_{T, P}. \quad (2.6.12)$$

Це рівняння називається *теоремою про малі добавки*.

Вільна енергія і термодинамічний потенціал мають важливу властивість, яка визначає напрямки їх зміни при різних незворотних процесах. Виходимо з нерівності (2.4.7) $\frac{dQ}{dt} < T \frac{dS}{dt}$; підставляючи в неї dQ/dt з (2.4.3) $\frac{dQ}{dt} = \frac{dE}{dt} + P \frac{dV}{dt}$, отримаємо:

$$\frac{dE}{dt} + P \frac{dV}{dt} < T \frac{dS}{dt}. \quad (2.6.13)$$

Припустимо, що процес відбувається ізотермічно і при сталому об'ємі ($T=const$, $V=const$). Тоді цю нерівність можна написати у вигляді

$$\frac{d(E-TS)}{dt} = \frac{dF}{dt} < 0. \quad (2.6.14)$$

Таким чином, незворотні процеси, що відбуваються при сталих температурі і об'ємі, супроводжуються зменшенням вільної енергії тіла.

Аналогічно при $P=const$ і $T=const$ нерівність (2.6.13) набуває вигляду

$$\frac{d\Phi}{dt} < 0, \quad (2.6.15)$$

тобто необоротні процеси, що відбуваються при сталих температурах і тиску, супроводжуються зменшенням термодинамічного потенціалу.

Відповідно, в стані теплової рівноваги вільна енергія і термодинамічний потенціал тіла мінімальні – перша по відношенню до всіх змін стану при сталих T і V , а другий – по відношенню до змін стану при сталих T і P .

§ 2.7 Перетворення термодинамічних величин

Найбільш вживаними і зручними на практиці є пари термодинамічних змінних T, V і T, P . У зв'язку з цим виникає необхідність у перетворенні різних похідних термодинамічних величин одна за одною до інших змінних – як залежних, так і незалежних.

Якщо в якості незалежних змінних використовуються V і T , то результати перетворення зручно виражати через тиск P і теплоємність C_V , (як функції V і T). Рівняння, що зв'язує тиск, об'єм і температуру, називають *рівнянням стану* даного тіла. Таким чином, формули, про які йдеться далі, повинні дати можливість обчислювати різні похідні термодинамічних величин за рівнянням стану і теплоємності C_V .

Аналогічно, при виборі P і T в якості основних змінних результати перетворення слід виражати через V та C_P , (як і функції P і T).

При цьому слід мати на увазі, що залежність C_V від V або C_P від P (але не від температури) сама може бути визначена за рівнянням стану. Дійсно, легко побачити, що похідна $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$ може бути перетворена до вигляду, в якому

вона визначиться по функції $P(V,T)$. Скориставшись тим, що $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$, маємо $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = -T \frac{\partial^3 F}{\partial V \partial T^2} = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$, і, оскільки

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

отримаємо шукану формулу

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V. \quad (2.7.1)$$

Аналогічним чином, використовуючи потенціал Гіббса $\Phi(T,P)$, ($S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P$, $V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T$,) знаходимо формулу

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T &= T \frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} = -T \frac{\partial^3 \Phi}{\partial P \partial T^2} = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T, \\ \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T &= -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \end{aligned} \quad (2.7.2)$$

(при перетворенні треба скористатися формулами (2.6.8)).

Покажемо, яким чином можна перетворити деякі з формул термодинамічних похідних, які зустрічаються найчастіше.

Похідні від ентропії по об'єму або тиску можуть бути розраховані з рівняння стану за допомогою наступних формул, які є безпосереднім наслідком виразів для диференціалів термодинамічних величин.

Отже,

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

або, враховуючи що $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (2.7.3)$$

Аналогічним чином

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

або

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2.7.4)$$

Похідна $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ обчислюється на основі рівності $dE = TdS - PdV$ як

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

або, підставляючи (2.7.3),

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (2.7.5)$$

Аналогічним чином можна знайти наступні формули $\left(\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right)$:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad (2.7.6)$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (2.7.7)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = C_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_V = C_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (2.7.8)$$

Нарешті, покажемо, яким чином можна обчислити теплоємність C_V , по теплоємності C_P і рівнянню стану, користуючись в якості основних змінних парою T, P . Оскільки $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, то мова тут йде про перетворення похідної $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ до інших незалежних змінних. Такого роду перетворення найпростіше здійснюється за допомогою якобіанів.

Якобіаном називається співвідношення виду:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y$$

Властивості якобіанів:

$$1. \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)}; \quad 2. \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y; \quad 3. \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\frac{\partial(u, v)}{\partial(s, t)}}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(s, t)}};$$

$$4. \frac{d}{dt} \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(\dot{u}, v)}{\partial(x, y)} + \frac{\partial(u, \dot{v})}{\partial(x, y)}.]$$

Пишемо:

$$\begin{aligned}
 C_v &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)}}{\frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)}} = T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \\
 &= C_p - T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}
 \end{aligned}$$

Підставляючи сюди (2.7.4) $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, отримаємо шукану формулу

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}. \quad (2.7.9)$$

Аналогічним чином, перетворюючи $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ по змінним T, V

$$\begin{aligned}
 C_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} = T \frac{\frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)}} = T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} = \\
 &= C_v - T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,
 \end{aligned}$$

можна отримати формулу

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}. \quad (2.7.10)$$

Похідна $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ завжди від'ємна – при ізотермічному розширенні тіла його тиск завжди падає (в § 2.12 ця обставина буде строго доведена). З формули (2.7.10) витікає, що для всіх тіл

$$C_p > C_v. \quad (2.7.11)$$

При адіабатичному розширенні (або стисканні) тіла залишається незмінною його ентропія. Тому зв'язок між температурою, об'ємом і тиском тіла при адіабатичному процесі визначається різними похідними, що взяті при

постійній ентропії. Виведемо формули, що дозволяють обчислити ці похідні по рівнянню стану тіла і його теплоємності.

Для похідної від температури за об'ємом маємо, переходячи до незалежних змінних V, T :

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

або, підставляючи (2.7.3), отримаємо:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (2.7.12)$$

Аналогічним чином знайдемо формулу для $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, T)}}{\frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)}} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = -\frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \end{aligned} \quad (2.7.13)$$

З цих формул видно, що якщо коефіцієнт теплового розширення $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ додатний (від'ємний), то при адіабатичному розширенні температура тіла падає (зростає).

Далі, обчислимо адіабатичну стисливість тіла. Пишемо:

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

або

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{C_V}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (2.7.14)$$

З огляду на нерівності $C_P > C_V$ звідси випливає, що адіабатична стисливість по абсолютній величині завжди менше ізотермічної стисливості. Тобто графік адіабати йде крутіше за графік ізотерми в

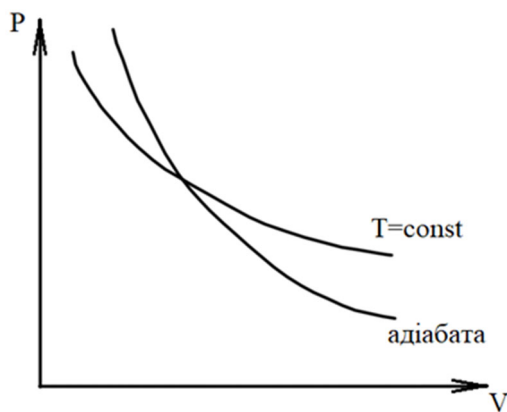


Рис. 2.7.1

координатах (P, V) (рис.2.7.1):

Використовуючи формули (2.7.9), (2.7.10), можна отримати з (2.7.14) співвідношення

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2, \quad (2.7.15)$$

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

§ 2.8 Термодинамічна шкала температур

Покажемо, яким чином можна, принаймні в принципі, побудувати термодинамічну шкалу температури, використовуючи для цього довільне тіло, рівняння стану якого заздалегідь не передбачається відомим. Іншими словами, завдання полягає в тому, щоб за допомогою цього тіла встановити залежність $T = T(\tau)$ між абсолютною шкалою температури T і деякою чисто умовною шкалою τ , яка визначається довільно градуйованим «термометром».

Для цього виходимо з наступного співвідношення (усі величини відносяться до даного тіла):

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Тут ми використали (2.7.4). Оскільки τ і T пов'язані одне з одним взаємно однозначно, то байдуже – чи писати похідну при сталій T , чи при сталій τ .

Похідну $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ переписуємо у вигляді:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{\partial \tau}{\partial T}.$$

Тоді маємо

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau = -T \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{\partial \tau}{\partial T},$$

або

$$\frac{d \ln T}{d \tau} = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P}{\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau}. \quad (2.8.1)$$

У правій частині рівності стоять величини, які можуть бути безпосередньо виміряні як функції умовної температури τ : $(\partial Q/\partial P)_\tau$ визначається кількістю тепла, яке повинно бути передане тілу для того, щоб при розширенні підтримувати його температуру сталою, а похідна $(\partial V/\partial \tau)_P$ визначається зміною об'єму тіла при нагріванні. Таким чином, формула (2.8.1) вирішує поставлене завдання, дозволяючи визначити шукану залежність $T = T(\tau)$.

При цьому треба мати на увазі, що інтегрування співвідношення (2.8.1) визначає $\ln T$ з точністю до адитивної сталої. Звідси сама температура T визначиться з точністю до довільного сталого множника. Зрозуміло, так і повинно бути – вибір одиниць вимірювання абсолютної температури залишається довільним, що еквівалентно наявності довільного множника в залежності $T = T(\tau)$.

§ 2.9 Процес Джоуля — Томсона

Розглянемо процес, що полягає в тому, що газ (або рідина), що знаходиться під тиском P_1 , стаціонарним чином переводиться в посудину, де його тиск дорівнює P_2 . Стаціонарність процесу означає, що протягом усього процесу тиски P_1 і P_2 залишаються незмінними.

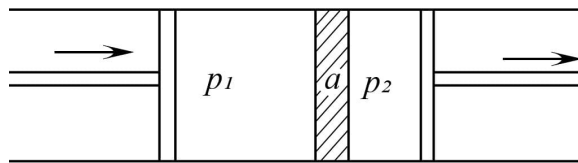


Рис. 2.9.1.

Такий процес можна схематично уявити як перехід газу через пористу перетинку (позначено a на рис. 2.9.1), причому сталість тисків по обидва боки перегородки підтримується відповідними поршнями. Якщо отвори у перегородці достатньо малі, то швидкість макроскопічної течії газу можна вважати рівною нулю. Будемо також припускати, що газ теплоізолюваний від зовнішнього середовища.

Описаний процес називається *процесом Джоуля-Томсона*. Експерименти, проведені Джоулем і Томсоном у період із 1852 по 1862 рр. з вивчення цього явища, привели до відкриття нового важливого фізичного ефекту – ефекту Джоуля–Томсона. Підкреслимо, що цей процес незворотній, що видно вже з наявності перетинки з маленькими отворами, яка створює велике тертя, що знижує швидкість газу.

Розширення газу через пористу перегородку називається дроселюванням. Дроселем називається будь-який пристрій, який є опором для протікання газу. Для підтримки стаціонарного процесу потрібен компресор.

Стаціонарна течія газу через перегородку називається процесом Джоуля–Томсона.

Явище зміни температури газу при його адіабатичному розширенні дроселюванням від одного постійного тиску до іншого називається ефектом Джоуля–Томсона. Розрізняють диференціальний та інтегральний ефекти Джоуля–Томсона, в залежності від величини зміни температури.

Нехай деяка кількість газу, що займала при тиску P_1 об'єм V_1 переходить (теплоізолювано) в об'єм V_2 , причому тиск стає рівним P_2 . Зміна енергії $E_2 - E_1$ цього газу дорівнюватиме роботі, виконаній над газом для того, щоб витіснити його з об'єму V_1 (ця робота дорівнює P_1V_1), мінус та робота, яка проводиться самим газом для того, щоб зайняти об'єм V_2 при тиску P_2 (ця робота дорівнює P_2V_2). Таким чином, маємо: $E_2 - E_1 = P_1V_1 - P_2V_2$, тобто $E_1 + P_1V_1 = E_2 + P_2V_2$ або

$$W_1 = W_2. \quad (2.9.1)$$

Таким чином, при процесі Джоуля – Томсона зберігається теплова функція газу, тобто він є ізентальпійним.

Зміна температури при малій зміні тиску в результаті процесу Джоуля – Томсона визначається похідною $\partial T / \partial P$, взятою при постійній тепловій функції. Перетворимо цю похідну, переходячи до незалежних змінних P, T . Маємо:

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_W = \frac{\partial(T,W)}{\partial(P,W)} = \frac{\frac{\partial(T,W)}{\partial(P,T)}}{\frac{\partial(P,W)}{\partial(P,T)}} = -\frac{\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P},$$

звідки за допомогою формул (2.5.7) $C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P$ і (2.7.7) $\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

отримуємо

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_W = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right]. \quad (2.9.2)$$

Неважко побачити, що для ідеального газу $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$, $\frac{RT}{P} = V$ і

$\left(\frac{dT}{dP}\right)_W = 0$. Тобто температура ідеального газу в процесі Джоуля – Томсона не змінюється.

Для спрощення запису введемо ізобаричний коефіцієнт розширення газу:

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

Він визначає відносну зміну об'єму при зміні температури на одиницю за сталого тиску. Тоді

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_W = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1).$$

В залежності від знаку похідної $\left(\frac{dT}{dP}\right)_W$ газ при розширенні буде або охолоджуватись, або нагріватись.

Зміна ентропії визначається похідною $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W$. Зі співвідношення $dW = TdS + VdP$, написаного у вигляді $dS = \frac{dW}{T} - V \frac{dP}{T}$, маємо

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W = -\frac{V}{T}. \quad (2.9.3)$$

Ця величина завжди негативна, як і повинно було бути: перехід газу до меншого тиску шляхом незворотного процесу Джоуля-Томсона супроводжується збільшенням ентропії.

Ефект Джоуля–Томпсона змінює знак. Температура, за якої це відбувається, називається температурою інверсії: T_i . Для більшості газів температура інверсії набагато вища за критичну температуру $T_i \gg T_k$. Для

водню H_2 і гелію He температура інверсії нижча за кімнатну температуру $T_i < T_{кімн}$, тому вони при розширенні від кімнатних температур нагріваються.

Скажімо кілька слів про процес, що полягає в тому, що газ, який спочатку знаходився в одній з двох сполучених посудин, розширюється в другу посудину; цей процес, зрозуміло, не є стаціонарним, і тиски в обох посудинах змінюються, поки не врівноважуються між собою. При такому розширенні газу в порожнечу зберігається його енергія E . Якщо в результаті розширення загальний об'єм змінюється лише незначно, то зміна температури визначається похідною $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E$. Переходячи у цій похідній до незалежних змінних V, T

$$\left(\frac{dT}{dV}\right)_E = \frac{\partial(T, E)}{\partial(V, E)} = \frac{\frac{\partial(T, E)}{\partial(V, T)}}{\frac{\partial(V, E)}{\partial(V, T)}} = -\frac{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V}, \quad C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V,$$

отримаємо формулу

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{1}{C_V} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right]. \quad (2.9.4)$$

Для зміни ентропії маємо $dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T}. \quad (2.9.5)$$

При розширенні ентропія зростає, як і повинно бути.

§ 2.10 Максимальна робота, яку може виконати система. Цикл Карно

Розглянемо теплоізолювану систему, що складається з декількох тіл, які не перебувають між собою у тепловій рівновазі. Протягом процесу встановлення рівноваги система може здійснювати роботу (над будь-якими зовнішніми об'єктами). Перехід до рівноваги може, однак, відбуватися по-різному, причому будуть різними і остаточні рівноважні стани системи; зокрема, будуть різними її енергія і ентропія.

Відповідно до цього повна робота, яку можна отримати від нерівноважної системи, буде залежати від способу встановлення рівноваги, і

можна поставити питання про те, яким чином має відбутися перехід до рівноважного стану, для того щоб система виконала найбільшу роботу. При цьому ми цікавимося саме тією роботою, яка проводиться за рахунок нерівноважності системи; це означає, що треба виключити роботу, яка могла б бути проведена за рахунок загального розширення системи, – така робота могла б проводитися і системою, яка сама знаходиться у стані рівноваги. Відповідно до цього будемо припускати, що в результаті процесу загальний об'єм системи залишається незмінним (хоча і може змінюватися протягом процесу).

Нехай початкова енергія системи E_0 , а енергія у стані рівноваги як функція від ентропії системи в цьому стані $E(S)$. Внаслідок теплоізоляваності системи виконана нею робота дорівнює просто зміни енергії:

$$|R| = E_0 - E(S)$$

(ми пишемо $|R|$, оскільки раніше було прийнято, що $R < 0$, якщо робота виконується самою системою).

Диференціюючи $|R|$ по ентропії S кінцевого стану, маємо

$$\frac{\partial |R|}{\partial S} = - \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = -T,$$

де T – температура кінцевого стану; похідна береться при заданому значенні об'єму системи в кінцевому стані (що збігається з його початковою величиною). Ми бачимо, що ця похідна негативна, тобто $|R|$ зменшується зі збільшенням S . Оскільки ентропія теплоізоляованої системи не може зменшуватися, найбільше можливе $|R|$ буде досягнуто, якщо S залишиться протягом всього процесу незмінною.

Отже, ми приходимо до висновку, що система виконує максимальну роботу в тому випадку, коли її ентропія залишається сталою, тобто перехід у рівноважний стан відбувається оборотним чином.

Визначимо максимальну роботу, яка може бути виконана при обміні малою кількістю енергії між двома тілами з різними температурами T_1 і T_2 ; нехай $T_2 > T_1$.

Перш за все підкреслимо, що якби передача енергії відбувалася безпосередньо при контакті обох тіл, то ніякої роботи взагалі не було б виконано. Процес був би незворотнім (ентропія обох тіл, як показано раніше, збільшилася б на $\partial E(1/T_1 - 1/T_2)$), де ∂E величина перенесеної енергії).

Тому для того, щоб здійснити зворотний процес переносу енергії і отримати максимальну роботу, необхідно ввести в систему ще одне допоміжне тіло (робоче тіло), яке здійснює певний оборотний круговий процес.

Процес цей повинен здійснюватися таким чином, щоб тіла, між якими відбувається безпосередній обмін енергією, перебували при однаковій температурі. Робоче тіло при температурі T_2 приводиться у контакт з тілом з

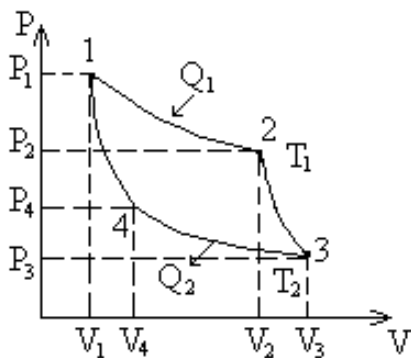


Рис.2.10.1

температурою T_2 і ізо термічно отримує від нього певну енергію. Потім воно адіабатично охолоджується до температури T_1 , віддає при цій температурі енергію тілу з температурою T_1 і, нарешті, адіабатично повертається у початковий стан. При розширеннях, пов'язаних з цим процесом, робоче тіло виконує роботу над зовнішніми

об'єктами. Тобто, робоче тіло повинно виконати замкнутий цикл, який складається з двох ізо терм і двох адіабат. Описаний круговий процес називається *циклом Карно* (рис.2.10.1)..

Переходячи до обчислення отриманої максимальної роботи, помічаємо, що робоче тіло можна при цьому не розглядати, оскільки воно повертається в результаті процесу в початковий стан. Нехай більш нагріте друге тіло втрачає кількість енергії $-\partial E_2 = -T_2 \partial S_2$, а перше отримує при цьому енергію $\partial E_1 = T_1 \partial S_1$. Зважаючи на оборотність процесу, сума ентропій обох тіл залишається сталою, тому $\partial S_1 = -\partial S_2$. Виконана робота дорівнює зменшенню повної енергії обох тіл, отже

$$|\partial R|_{max} = -\partial E_1 - \partial E_2 = -T_1 \partial S_1 - T_2 \partial S_2 = -(T_2 - T_1) \partial S_2$$

або

$$|\partial R|_{max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} |\partial E_2|. \quad (2.10.1)$$

Відношення виконаної роботи до кількості витраченої енергії називають *коефіцієнтом корисної дії* η . Максимальний коефіцієнт корисної дії при переході енергії від більш нагрітого до менш нагрітого тіла дорівнює, згідно (2.10.1),

$$\eta_{max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (2.10.2)$$

Більш зручною величиною є коефіцієнт корисної дії, який визначається як відношення виконаної роботи до максимальної роботи, яка може бути отримана в даних умовах. Очевидно, що $n = \eta / \eta_{max}$.

§ 2.11 Максимальна робота для тіла, яке взаємодіє з зовнішнім середовищем

Розглянемо питання про максимальну роботу в іншій постановці. Нехай тіло знаходиться у зовнішньому середовищі, причому температура T_0 і тиск P_0 середовища відмінні від температури T і тиску P тіла. Тіло може здійснювати роботу над деяким об'єктом, який передбачається теплоізованим як від середовища, так і від даного тіла. Середовище разом з розташованим у ньому тілом і об'єктом роботи утворює замкнуту систему. Середовище має настільки великий об'єм і енергію, що зміна цих величин у результаті процесів, що відбуваються з тілом, не призводить до скільки-небудь помітної зміни температури і тиску середовища, які можна, таким чином, вважати сталими.

Якби середовища не було, то робота, виконана тілом над теплоізованим об'єктом при заданій зміні стану тіла (тобто заданих початковому і кінцевому станах), була б цілком визначеною величиною, яка б дорівнювала зміні енергії тіла. Наявність середовища, яке теж бере участь у процесі, робить результат неоднозначним, і виникає питання про те, якою є максимальна робота, що може виконати тіло при даній зміні його стану.

Якщо при переході з одного стану в інший тіло виконує роботу над зовнішнім об'єктом, то при зворотному переході з кінцевого стану до початкового будь-яке зовнішнє джерело енергії повинно виконувати роботу над тілом. Прямому переходу, що супроводжується здійсненням тілом максимальної роботи $|R|_{max}$, відповідає зворотний перехід, здійснення якого вимагає виконання зовнішнім джерелом мінімальної роботи R_{min} . Очевидно, що значення робіт $|R|_{max}$ і R_{min} збігаються одне з одним, тому завдання про їх обчислення повністю еквівалентні, і нижче ми говоритимемо про роботу, виконану над тілом теплоізолюваним зовнішнім джерелом роботи.

Протягом процесу тіло може обмінюватися теплом і роботою із середовищем. Робота, виконана над тілом середовищем, має бути, звичайно, виділена з повної виконаної над тілом роботи, оскільки нас цікавить лише та робота, яка проводиться даним зовнішнім джерелом. Таким чином, повна зміна енергії тіла ΔE при деякій (не обов'язково малій) зміні його стану складається з трьох частин: з виконаної над тілом роботи зовнішнього джерела R , з роботи, виконаної середовищем, і з отриманого від середовища тепла. Як вже було зазначено, завдяки великим розмірам середовища його температуру і тиск можна вважати сталими; тому виконана ним над тілом робота є $P_0\Delta V_0$, а віддана ним кількість тепла $-T_0\Delta S_0$ (букви з індексом нуль відносяться до середовища, а без індексу – до тіла).

Таким чином, маємо:

$$\Delta E = R + P_0\Delta V_0 - T_0\Delta S_0.$$

Оскільки об'єм середовища разом з тілом залишається незмінним, то $\Delta V_0 = -\Delta V$. Далі, в силу закону зростання ентропії маємо: $\Delta S + \Delta S_0 \geq 0$ (ентропія теплоізолюваного джерела роботи взагалі не змінюється), так що $\Delta S_0 \geq -\Delta S$. Тому з $R = \Delta E - P_0\Delta V_0 + T_0\Delta S_0$ знаходимо

$$R \geq \Delta E - T_0\Delta S + P_0\Delta V. \quad (2.11.1)$$

Знак рівності досягається при оборотному процесі. Таким чином, ми знову приходимо до висновку, що перехід відбувається з мінімальною затратою роботи (відповідно, зворотний перехід з максимальним виконанням

роботи), якщо він відбувається оборотно. Величина мінімальної роботи визначається формулою

$$R_{min} = \Delta(E - T_0S + P_0V) \quad (2.11.2)$$

(T_0 і P_0 як постійні величини можуть бути внесені під знак Δ), оскільки ця робота дорівнює зміні величини $E - T_0S + P_0V$. Для максимальної роботи формула повинна бути, очевидно, написаною з протилежним знаком:

$$|R|_{max} = -\Delta(E - T_0S + P_0V), \quad (2.11.3)$$

оскільки початковий і кінцевий стани міняються місцями.

Якщо протягом процесу тіло знаходиться в кожен даний момент у рівноважному стані (але, звичайно, не в рівновазі з середовищем), то для нескінченно малої зміни стану формулу (2.11.2) можна написати в іншому вигляді; підставивши $dE = TdS - PdV$ в $dR_{min} = dE - T_0dS + P_0dV$ знаходимо

$$dR_{min} = (T - T_0)dS - (P - P_0)dV. \quad (2.11.4)$$

Відзначимо два важливих окремих випадки. Якщо об'єм і температура тіла залишаються незмінними, причому остання дорівнює температурі середовища, то з (2.11.2) маємо: $R_{min} = \Delta(E - TS)$ або

$$R_{min} = \Delta F, \quad (2.11.5)$$

оскільки мінімальна робота дорівнює зміні вільної енергії тіла. Якщо ж сталими є температура і тиск тіла, причому $T = T_0$, $P = P_0$, то маємо $R_{min} = \Delta(E - TS + PV)$, згадуючи, що $\Phi = E - TS + PV$, отримаємо

$$R_{min} = \Delta\Phi, \quad (2.11.6)$$

тобто, робота, виконана зовнішнім джерелом, при сталих температурі і тиску дорівнює зміні термодинамічного потенціалу тіла.

Підкреслимо, що в обох цих окремих випадках мова має йти про тіло, яке не знаходиться у стані рівноваги, і тому його стан не визначається одними тільки T і V (або P), в іншому випадку сталість цих величин означала б, що ніякого процесу взагалі не відбувається. Може йтися, наприклад, про хімічну реакцію в суміші реагуючих між собою речовин, про процес розчинення і т. д.

Припустимо, що тіло, яке знаходиться у зовнішньому середовищі, надано самому собі і над ним не виконується ніяка робота. У цьому тілі будуть відбуватися мимовільні незворотні процеси, які призводять його до рівноваги. У нерівності (2.11.1) треба тепер покласти $R = 0$, тому буде

$$\Delta(E - T_0S + P_0V) \leq 0. \quad (2.11.7)$$

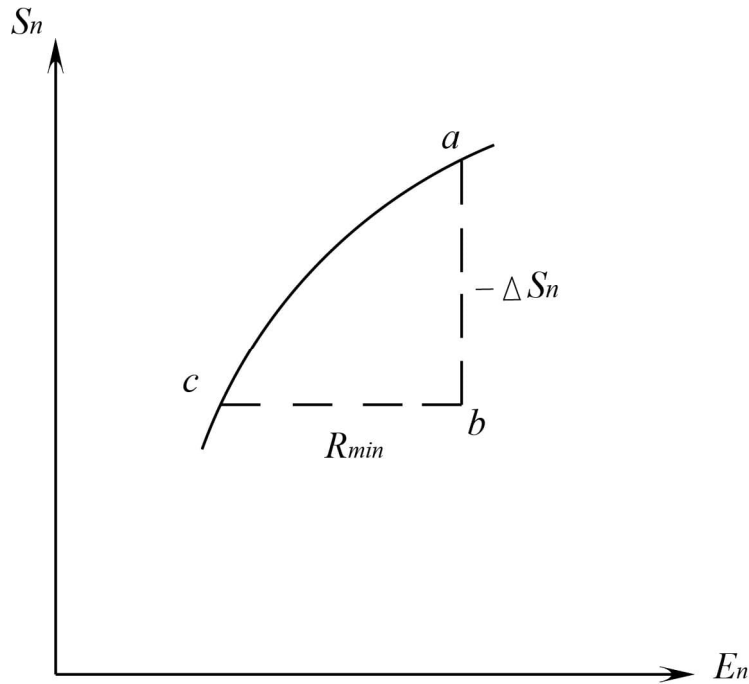


Рис. 2.11.1.

Це означає, що в результаті процесів, що відбуваються з тілом, величина $E - T_0S + P_0V$ буде спадати, так що у стані рівноваги вона досягне мінімуму.

Зокрема, при мимовільних процесах зі сталими температурою $T = T_0$ й тиском $P = P_0$ убуває термодинамічний потенціал тіла Φ , а при процесах з постійними температурою $T = T_0$ і об'ємом тіла зменшується його вільна енергія F . Ці результати були вже отримані під іншим кутом зору в § 2.6. Відзначимо, що зроблений тут висновок по суті не передбачає, що температура і об'єм (або тиск) тіла залишаються незмінними протягом всього процесу: можна стверджувати, що термодинамічний потенціал (або вільна енергія) тіла зменшиться в результаті будь-якого процесу, на початку і в кінці якого температура і тиск (або об'єм) однакові (і рівні температурі і тиску середовища), навіть якщо вони протягом процесу змінювалися.

Мінімальній роботі можна приписати і інший термодинамічний сенс. Нехай S_{Π} є повна ентропія тіла разом із середовищем; якщо тіло знаходиться в рівновазі з середовищем, то S_{Π} є функцією від їхньої повної енергії E_{Π} :

$$S_{\Pi} = S_{\Pi}(E_{\Pi}).$$

Якщо тіло не знаходиться у рівновазі з середовищем; то їхня сумарна ентропія відрізняється від значення $S_{\Pi}(E_{\Pi})$ (при тому ж значенні їх сумарної енергії E_{Π}) на деяку величину $\Delta S_{\Pi} < 0$. На рис. 2.11.1 суцільна лінія зображує функцію $S_{\Pi}(E_{\Pi})$, а вертикальний відрізок ab – величину $-\Delta S_{\Pi}$. Горизонтальний відрізок bc є зміною повної енергії при оборотному переході тіла зі стану рівноваги із середовищем у стан, що відповідає точці b .

Іншими словами, цей відрізок зображує мінімальну роботу, яку повинно виконати деяке зовнішнє джерело для переведення тіла зі стану рівноваги із середовищем в даний; стан рівноваги, про який при цьому йдеться (точка c на рис. 2.11.1), зрозуміло, не збігається зі станом рівноваги, який відповідає даному значенню E_{Π} (точка a).

Оскільки тіло являє собою дуже малу частину всієї системи, то процеси, що відбуваються з ним, призводять лише до відносно незначних змін повних енергії і ентропії. З графіку на рис. 2.11.1 випливає, що

$$\Delta S_{\Pi} = -\frac{dS_{\Pi}(E_{\Pi})}{dE_{\Pi}} R_{min}.$$

Але похідна $\frac{dE_{\Pi}}{dS_{\Pi}}$ є рівноважна температура системи, оскільки температура середовища T_0 . Таким чином,

$$\Delta S_{\Pi} = -\frac{R_{min}}{T_0} = -\frac{1}{T_0} (\Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V). \quad (2.11.8)$$

Ця формула визначає, наскільки відрізняється ентропія замкнутої системи (тіло + середовище) від свого найбільш можливого значення, якщо тіло не знаходиться у рівновазі з середовищем; при цьому ΔE , ΔS , і ΔV – різниці між енергією, ентропією і об'ємом тіла і їх значеннями в стані повної рівноваги.

§ 2.12 Термодинамічні нерівності. Метастабільні стани.

Отримуючи умови теплової рівноваги з умови максимальності ентропії, ми до сих пір розглядали лише її перші похідні. Вимагаючи обернення у нуль похідних по енергії і об'єму, ми отримали (§§ 2.1, 2.3) в якості умов рівноваги умови рівності температур і тисків в усіх частинах тіла. Однак рівність нулю перших похідних є лише необхідною умовою екстремуму і не забезпечує того, щоб ентропія мала саме максимум. З'ясування ж достатніх умов максимуму вимагає, як відомо, дослідження другого диференціала функції.

Це дослідження, однак, зручніше зробити, виходячи не безпосередньо з умови максимальності ентропії замкнутої системи, а з іншої, еквівалентної їй, умови. Виділимо з розглянутого тіла деяку малу (але макроскопічну) частину. По відношенню до цієї частини інші області тіла можна розглядати як зовнішнє середовище. Тоді, як ми бачили у попередньому параграфі, можна стверджувати, що в рівновазі має мінімум величина

$$E - T_0 S + P_0 V,$$

де E , S , V – енергія, ентропія і об'єм даної частини тіла, а T_0 , P_0 – температура й тиск середовища, тобто решти частин тіла. T_0 і P_0 є температурою і тиском розглянутої частини у стані рівноваги.

Отже, при будь-якому малому відхиленні від стану рівноваги зміна величини $E - T_0 S + P_0 V$ має бути позитивною, тобто

$$\partial E - T_0 \partial S + P_0 \partial V > 0. \quad (2.12.1)$$

Іншими словами, можна сказати, що мінімальна робота, яку треба виконати для того, щоб перевести цю частину тіла зі стану рівноваги у будь-який інший близький стан, повинна бути позитивною.

Надалі в усіх коефіцієнтах, що стоять при відхиленнях термодинамічних величин від їх рівноважних значень, будуть матися на увазі рівноважні значення, відповідно до чого індекси нуль будуть опускатися.

Розкладаючи ∂E в ряд (розглядаючи E як функцію S і V), отримаємо з точністю до членів другого порядку

$$\partial E = \frac{\partial E}{\partial S} \partial S + \frac{\partial E}{\partial V} \partial V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \partial S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \partial S \partial V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \partial V^2 \right).$$

Але $\partial E/\partial S = T$, $\partial E/\partial V = -P$, так що члени першого порядку тут рівні $T\partial S - P\partial V$ і при підстановці ∂E в (2.12.1) взаємно знищуються. Таким чином, отримуємо умову

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \partial S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \partial S \partial V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \partial V^2 > 0. \quad (2.12.2)$$

Як відомо, для того, щоб така нерівність мала місце при довільних ∂S і ∂V , необхідне дотримання двох умов:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0, \quad (2.12.3)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0. \quad (2.12.4)$$

Оскільки

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

то умова (2.12.3) набуває вигляду $T/C_v > 0$ або

$$C_v > 0, \quad (2.12.5)$$

тобто *теплоємність при постійному об'ємі завжди позитивна*.

Умову (2.12.4) можна написати у вигляді якобіана

$$\frac{\partial \left[\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \right]}{\partial(S,V)} = - \frac{\partial(T,P)}{\partial(S,V)} > 0.$$

Переходячи до змінних T і V , маємо

$$\frac{\partial(T,P)}{\partial(S,V)} = \frac{\frac{\partial(T,P)}{\partial(T,V)}}{\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0.$$

Оскільки $C_v > 0$, це рівносильно умові

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0, \quad (2.12.6)$$

тому що збільшення об'єму при сталій температурі завжди супроводжується зменшенням тиску.

Умови (2.12.5) і (2.12.6) називаються *термодинамічними нерівностями*. Стани, в яких ці умови не виконані, є нестійкими і в природі існувати не можуть.

У розділі 2.7 було зазначено, що в силу нерівності (2.12.6) і формули (2.7.10) завжди $C_p > C_v$. Зважаючи на (2.12.5) можна зробити висновок, що завжди і

$$C_p > 0. \quad (2.12.7)$$

Позитивність C_v і C_p означає, що енергія є монотонно зростаючою функцією температури при постійному об'ємі, а теплова функція – такою ж функцією температури, але при сталому тиску. Ентропія ж монотонно зростає з температурою як при сталому об'ємі, так і при сталому тиску.

Умови (2.12.5–2.12.6), виведені для будь-якої малої частини тіла, справедливі, звичайно, і для всього тіла в цілому, оскільки в рівновазі температури і тиски усіх частин дорівнюють один одному. При цьому передбачається, що тіло однорідне (тільки такі тіла ми поки і розглядаємо). Підкреслимо, що виконання умов (2.12.5–2.12.6) пов'язане саме з однорідністю тіла. Можна, наприклад, розглянути тіло, частинки якого утримуються разом гравітаційними силами; таке тіло буде, очевидно, неоднорідним, – воно буде ущільнено у напрямку до центру. Для такого тіла в цілому теплоємність може бути і менше нуля, оскільки тіло може нагріватися в процесі зменшення енергії. Зауважимо, що це не суперечить тому, що теплоємність позитивна для кожної малої частини тіла, тому що енергія всього тіла в таких умовах не дорівнює сумі енергій його частин, існує ще додаткова енергія гравітаційної взаємодії між цими частинами. Виведені вище нерівності є умовами рівноваги. Їх виконання, однак, ще недостатньо для того, щоб рівновага була повністю стійкою. Можуть існувати такі стани, при нескінченно малому відхиленні від яких ентропія зменшується, так що тіло слідом за цим повертається у початковий стан, в той час як при деякому скінченному відхиленні ентропія може виявитися більшою, ніж в початковому стані. При такому скінченному відхиленні тіло не повернеться у початковий стан, а навпаки, буде прагнути перейти у якийсь інший стан рівноваги, який відповідає максимуму ентропії, більшому, ніж максимум ентропії у

початковому стані. Відповідно до цієї можливості серед станів рівноваги треба розрізняти так звані *метастабільні* і *стабільні* стани. Якщо тіло знаходиться в метастабільному стані, то при достатньо суттєвому відхиленні від нього тіло може не повернутися у початковий стан. Хоча метастабільний стан в певних межах стійкий, але рано чи пізно тіло все одно перейде з нього в інший, стабільний стан. Останнє відповідає найбільшому з усіх можливих максимумів ентропії; виведене з такого стану тіло рано чи пізно повернеться до нього назад.

§ 2.13 Принцип Ле-Шательє

Розглянемо замкнуту систему, що складається з середовища і зануреного у нього тіла. Нехай S є повною ентропією системи, а y – деяка величина, що відноситься до тіла, причому така, що умова максимуму S по відношенню до неї, тобто $\frac{\partial S}{\partial y} = 0$ означає, що тіло саме по собі знаходиться в рівновазі, не перебуваючи при цьому обов'язково у рівновазі з середовищем. Нехай, далі, x – інша термодинамічна величина, що відноситься до того ж тіла, причому така, що якщо поряд з $\frac{\partial S}{\partial y} = 0$ має місце також і $\frac{\partial S}{\partial x} = 0$, то це означає, що тіло знаходиться не тільки у своїй внутрішній рівновазі, але також і у рівновазі з середовищем.

Введемо позначення

$$X = -\frac{\partial S}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial S}{\partial y}. \quad (2.13.1)$$

При повній термодинамічній рівновазі ентропія S повинна бути максимальною. Для цього, крім умов

$$X = 0, \quad Y = 0, \quad (2.13.2)$$

повинні виконуватися також нерівності

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > 0, \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x > 0, \quad (2.13.3)$$

причому

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2 > 0. \quad (2.13.4)$$

Припустимо тепер, що шляхом будь-якого незначного зовнішнього впливу порушується рівновага тіла з середовищем, причому дещо змінюється величина x , і порушується умова $X = 0$; про величину y у припускаємо, що вона даним впливом безпосередньо не зачіпається. Нехай Δx є зміною величини x ; тоді зміна величини X в момент впливу буде

$$(\Delta X) = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \Delta x.$$

Зміна x при постійному y призводить, звичайно, до порушення також і умови $Y = 0$, тобто внутрішньої рівноваги тіла. Після того, як ця рівновага знову відновиться, величина $X \equiv \Delta X$ матиме значення

$$(\Delta X)_{Y=0} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \Delta x,$$

де похідна береться при сталому, що дорівнює нулю, значенні Y .

Порівняємо обидва значення ΔX . Користуючись властивостями якобіанів, маємо

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} = \frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,Y)} = \frac{\frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,y)}}{\frac{\partial(x,Y)}{\partial(x,y)}} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y - \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2}{\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x}.$$

Тут враховано, що $\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_x$, що витікає з прийнятого визначення величин X і Y .

Знаменник другого члена в цьому виразі позитивний згідно з умовою (2.13.3); враховуючи також нерівність (2.13.4), знаходимо, що

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} > 0, \quad (2.13.5)$$

або

$$|(\Delta X)_y| > |(\Delta X)_{Y=0}|. \quad (2.13.6)$$

Нерівності (2.13.5) або (2.13.6) складають зміст так званого *принципу Ле-Шательє*.

Будемо розглядати зміну Δx величини x як міру зовнішнього впливу на тіло, а ΔX як міру зміни властивостей тіла під дією цього впливу. Нерівність (2.13.6) показує, що при відновленні внутрішньої рівноваги тіла після зовнішнього впливу, що виводить його з цієї рівноваги, значення ΔX зменшується. Тому принцип Ле-Шательє можна сформулювати так:

Зовнішній вплив, що виводить тіло з рівноваги, стимулює в ньому процеси, які прагнуть послабити результати цього впливу.

Пояснимо сказане прикладами.

Перш за все, зручно дещо видозмінити визначення величин X і Y , скориставшись формулою (2.11.8), згідно з якою зміна ентропії системи «середовище плюс тіло» дорівнює $-R_{min}/T_0$, де T_0 – температура середовища, а R_{min} – мінімальна робота, необхідна для приведення тіла зі стану рівноваги із середовищем в даний стан. Тому можна написати:

$$X = \frac{1}{T_0} \frac{\partial R_{min}}{\partial x}, \quad Y = \frac{1}{T_0} \frac{\partial R_{min}}{\partial y}. \quad (2.13.7)$$

Для нескінченно малої зміни стану тіла маємо (див. (2.11.4))

$$dR_{min} = (T - T_0)dS - (P - P_0)dV.$$

Усі величини без індексу тут і нижче відносяться до тіла, а з індексом 0 – до середовища.

Нехай x є ентропія тіла S . Тоді $X = (T - T_0)/T_0$. Умова рівноваги $X = 0$ дає $T = T_0$, тобто рівність температур тіла і середовища. Нерівності (2.13.5) і (2.13.6) приймають вигляд

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y > \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} > 0, \quad (2.13.8)$$

$$|(\Delta T)_y| > |(\Delta T)_{Y=0}|. \quad (2.13.9)$$

Сенс цих нерівностей полягає в наступному. Зміна величини x – ентропії тіла – означає, що тілу передається (або від тіла віднімається) певна кількість тепла. В результаті порушується рівновага самого тіла і, зокрема, змінюється його температура (на величину $(\Delta T)_y$). Відновлення рівноваги в тілі призводить до того, що зміна його температури за абсолютною величиною

зменшиться (буде дорівнювати $(\Delta T)_{Y=0}$), тобто ніби послаблюється результат впливу, який виводить тіло з рівноваги. Можна сказати, що нагрівання (охолодження) тіла стимулює в ньому процеси, які прагнуть знизити (підвищити) його температуру.

Нехай тепер x є об'ємом тіла V . Тоді $X = -(P - P_0)/T_0$. У рівновазі $X = 0$, оскільки $P = P_0$. Нерівності (2.13.5) і (2.13.6) дають

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_y < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{Y=0} < 0, \quad (2.13.10)$$

$$|(\Delta P)_y| > |(\Delta P)_{Y=0}|. \quad (2.13.11)$$

Якщо тіло виводиться з рівноваги шляхом зміни його об'єму (при незмінній температурі), то змінюється, зокрема, його тиск; відновлення рівноваги в тілі призводить до зменшення абсолютної величини зміни тиску.

Маючи на увазі, що зменшення об'єму тіла збільшує його тиск (і навпаки), можна сказати, що зменшення (збільшення) об'єму тіла стимулює в ньому процеси, які прагнуть зменшити (збільшити) його тиск.

Відзначимо ще, що якщо в нерівностях (2.13.8) в якості величини y взяти об'єм тіла, то матимемо

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_v}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_p},$$

оскільки умова $Y = 0$ означає в цьому випадку $P = P_0$, тобто постійність тиску. Отже, ми знову отримуємо відомі вже нам нерівності $C_p > C_v > 0$.

Аналогічно, якщо в (2.13.10) в якості y взяти ентропію тіла, то умова $Y = 0$ буде означати сталість температури, і ми знайдемо

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

– також відомий результат.

§ 2.14 Теорема Нернста

Той факт, що теплоємність C_v позитивна, означає, що енергія є монотонно зростаючою функцією температури. Навпаки, при падінні температури енергія монотонно зменшується, отже, при найменшій можливій температурі, тобто при абсолютному нулі, тіло повинно знаходитися у стані з найменшою можливою енергією. Якщо розглядати енергію тіла як суму енергій частин, на які можна умовно його розділити, то можна стверджувати, що і кожна з цих частин буде перебувати у стані з найменшою енергією; ясно, що мінімальному значенню суми повинно відповідати і мінімальне значення всіх її складових.

Таким чином, при абсолютному нулі будь-яка частина тіла повинна перебувати в одному певному – основному – квантовому стані. Іншими словами, статистичні ваги цих частин рівні одиниці, а тому дорівнює одиниці і їх добуток, тобто статистична вага макроскопічного стану тіла в цілому. Ентропія ж тіла – логарифм його статистичної ваги – дорівнює нулю.

Тому ми приходимо до наступного важливого висновку: *ентропія будь-якого тіла обертається у нуль при абсолютному нулі температури* (так звана *теорема Нернста*, іноді її називають третім законом термодинаміки).

Підкреслимо, що ця теорема є наслідком квантової статистики, в якій істотну роль грає поняття про дискретні квантові стани. Вона не може бути доведена в чисто класичній статистиці, в якій ентропія взагалі визначається лише з точністю до довільної адитивної сталої (див. § 1.6).

Теорема Нернста дозволяє зробити висновки і про поведінку деяких інших термодинамічних величин при $T \rightarrow 0$. Так, легко бачити, що при $T = 0$ обертаються у нуль теплоємності C_p і C_v :

$$C_p = C_v = 0 \text{ при } T = 0. \quad (2.14.1)$$

Це випливає безпосередньо з визначення теплоємності, написаного у вигляді

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T}.$$

При $T \rightarrow 0$ маємо: $\ln T \rightarrow -\infty$, а оскільки S прямує до постійної межі (до нуля), зрозуміло, що написана похідна прямує до нуля.

Далі, обертається у нуль коефіцієнт теплового розширення

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \text{ при } T = 0. \quad (2.14.2)$$

Дійсно, ця похідна дорівнює похідній $-(\partial S/\partial P)_T$ (див. (2.7.4)), що обертається в нуль при $T = 0$, оскільки $S = 0$ при $T = 0$ і довільному тиску.

Аналогічно переконуємося в тому, що і

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0 \text{ при } T = 0. \quad (2.14.3)$$

Зазвичай ентропія обертається при $T \rightarrow 0$ в нуль за степеневим законом, тобто як $S = aT^n$, де a – функція тиску або об'єму. Очевидно, що в цьому випадку теплоємності і величини $(\partial V/\partial T)_P$, $(\partial P/\partial T)_V$ обертаються у нуль за тим же законом (з тим же n).

Нарешті, можна бачити, що різниця $C_p - C_v$ обертається у нуль швидше, ніж самі теплоємності, оскільки

$$\frac{C_p - C_v}{C_p} = 0 \text{ при } T = 0. \quad (2.14.4)$$

Дійсно, нехай при $T \rightarrow 0$ ентропія прямує до нуля за законом $S \sim T^n$. З формули (2.7.9) $C_p - C_v = -T \frac{(\frac{\partial V}{\partial T})_P^2}{(\frac{\partial V}{\partial P})_T}$, з урахуванням того, що $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T^2 \sim T^{2n}$, видно, що тоді $C_p - C_v \sim T^{2n+1}$, враховуючи що $C_p \sim T^n$, отримаємо що $(C_p - C_v)/C_p \sim T^{n+1}$ (слід мати на увазі, що стисливість $(\partial V/\partial P)_T$ залишається при $T = 0$, взагалі кажучи, відмінною від нуля скінченною величиною).

Якщо відома теплоємність тіла у всьому діапазоні зміни температури, то ентропія може бути обчислена шляхом інтегрування, причому теорема Нернста дозволяє встановити значення сталої інтегрування. Так, залежність ентропії від температури при заданому значенні тиску визначиться за формулою

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (2.14.5).$$

Для теплової функції аналогічна формула говорить ($C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p$):

$$W = W_0 + \int_0^T C_p dT, \quad (2.14.6)$$

де W_0 – значення теплової функції при $T = 0$. Для термодинамічного потенціалу $\Phi = W - TS$ відповідно маємо

$$\Phi = W_0 + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (2.14.7)$$

Зауважимо, що проблема, яка пов'язана з теоремою Нернста не така проста, і фізична сутність теореми пов'язана не просто з відсутністю виродження основного стану, але й з особливостями енергетичного спектра системи при малих збудженнях, які починають відчуватися при температурах T , які значно перевищують різницю першого збудженого і основного рівнів системи.

Щоб довести теорему Нернста для загального випадку, необхідно дослідити розподіл E_k поблизу основного рівня, тобто поведінку статистичної ваги поблизу $E = E_0$ у загальному вигляді. До цього часу таке дослідження вдавалося зробити лише для певних моделей. Можна сказати, що в усіх випадках, коли слабкі збудження системи представляються у вигляді ідеального газу квазічастинок, теорема Нернста виконується. Однак слід зазначити, що теорема Нернста не застосовна до аморфних тіл або неупорядкованих сплавів, які перебувають у стані термодинамічної рівноваги, але можуть існувати при температурах $T \rightarrow 0$, залишаючись «замороженими» в одному з багатьох можливих для них метастабільних станів з дуже великим (іноді практично нескінченним!) часом релаксації.

§ 2.15 Системи зі змінним числом частинок. Хімічний потенціал. Термодинамічний потенціал Ω .

Поряд з енергією і ентропією властивість адитивності мають також і такі термодинамічні величини, як F , Φ , W (як це впливає безпосередньо з їх визначення, якщо врахувати, що у стані рівноваги тиск і температура постійні

уздовж тіла). Ця властивість дозволяє зробити певні висновки про характер залежності всіх цих величин від числа частинок в тілі. Ми будемо розглядати тут тіла, що складаються з однакових частинок (молекул); усі результати можуть бути безпосередньо узагальнені на тіла, що складаються з різних частинок – суміші.

Адитивність величини означає, що при зміні кількості речовини (а з ним і числа частинок N) в деяке число разів ця величина змінюється у стільки ж разів. Іншими словами, можна сказати, що адитивна термодинамічна величина повинна бути однорідною функцією першого порядку щодо адитивних змінних.

Виразимо енергію тіла як функцію ентропії і об'єму, а також числа частинок.

Оскільки S та V самі по собі теж адитивні, ця функція повинна мати вигляд

$$E = Nf\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \quad (2.15.1)$$

що є найбільш загальним виглядом однорідної функції першого порядку від N , S та V . Вільна енергія F є функцією від N , T і V . Оскільки температура постійна уздовж тіла, а об'єм адитивний, то з тих же міркувань можна написати

$$F = Nf\left(\frac{V}{N}, T\right). \quad (2.15.2)$$

Цілком аналогічно для теплової функції W , вираженої у вигляді функції від N , S і тиску P , отримаємо

$$W = Nf\left(\frac{S}{N}, P\right). \quad (2.15.3)$$

Нарешті, для термодинамічного потенціалу як функції від N , P , T маємо

$$\Phi = Nf(P, T). \quad (2.15.4)$$

У попередніх розділах число частинок розглядалось як параметр, що має для кожного тіла задане постійне значення. Далі будемо формально розглядати N як ще одну незалежну змінну. Тоді у вирази диференціалів

термодинамічних потенціалів мають бути додані члени, пропорційні dN . Наприклад, для повного диференціала енергії будемо писати:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (2.15.5)$$

де за допомогою μ позначено частинну похідну

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (2.15.6)$$

Величина μ називається *хімічним потенціалом* тіла. Для інших потенціалів будемо мати

$$dW = TdS + VdP + \mu dN, \quad (2.15.7)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN, \quad (2.15.8)$$

$$d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN, \quad (2.15.9)$$

з тим же μ . З цих формул випливає, що

$$\mu = \left(\frac{\partial W}{\partial N} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{P,T}, \quad (2.15.10)$$

тобто хімічний потенціал можна отримати диференціюванням будь-якої з величин E, W, F, Φ по числу частинок, проте при цьому він виявиться вираженим через різні змінні.

Диференціюючи Φ , написане у вигляді (2.15.4) $\Phi = Nf(P, T)$, знайдемо, що, $\mu = \partial\Phi/\partial N = f(P, T)$, тобто

$$\Phi = N\mu. \quad (2.15.11)$$

Таким чином, хімічний потенціал тіла (що складається з однакових частинок) є не що інше, як його термодинамічний потенціал, віднесений до однієї молекули. Будучи виражений як функція від P і T , хімічний потенціал не залежить від N . Для диференціала хімічного потенціалу можна відразу написати такий вираз:

$$d\mu = -sdT + vdP, \quad (2.15.12)$$

де s і v – ентропія і об'єм, віднесені до однієї молекули.

Якщо розглядати певну кількість речовини, то число частинок в ній є заданою сталою величиною, а її об'єм – величиною змінною. Виділимо тепер всередині тіла деякий певний об'єм і будемо розглядати ту речовину, яка

міститься в цьому об'ємі; при цьому змінною величиною буде число частинок N , а об'єм V буде сталим. Тоді, наприклад, рівність (2.15.8) $dF = -SdT - PdV + \mu dN$, зведеться до

$$dF = -SdT + \mu dN.$$

Тут незалежними змінними є T і N ; введемо такий термодинамічний потенціал, для якого другою незалежною змінною було б не N , а μ . Для цього підставляємо $\mu dN = d(\mu N) - Nd\mu$ і отримуємо

$$d(F - \mu N) = -SdT - Nd\mu.$$

Але $\mu N = \Phi$, а $F - \Phi = -PV$, (оскільки $F = E - TS$, $\Phi = E - TS + VP$). Таким чином, новий термодинамічний потенціал (який позначимо літерою Ω) дорівнює просто

$$\Omega = -PV, \quad (2.15.13)$$

причому

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu. \quad (2.15.14)$$

Число частинок отримується диференціюванням Ω за хімічним потенціалом при сталих температурі і об'ємі:

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = V \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (2.15.15)$$

Подібно до того, як було доведено рівність між собою невеликих змін E , W , F і Φ (при сталих відповідних парах величин) легко показати, що зміна $(\partial \Omega)_{T,\mu,V}$, при сталих T , μ , V має ту ж властивість. Іншими словами,

$$(\partial E)_{S,V,N} = (\partial F)_{T,V,N} = (\partial \Phi)_{T,P,N} = (\partial W)_{S,P,N} = (\partial \Omega)_{T,V,\mu}. \quad (2.15.16)$$

Ці співвідношення уточнюють і розширюють теорему про малі добавки (2.6.12).

Нарешті, аналогічно тому, як це було зроблено в §§ 2.6 і 2.11 для вільної енергії і термодинамічного потенціалу, можна показати, що робота при оборотному процесі, що відбувається при сталих T , V і μ дорівнює зміні потенціалу Ω . У стані ж теплової рівноваги потенціал Ω має мінімальне значення по відношенню до будь якої зміни стану при сталих T , V і μ .

§ 2.16 Рівновага системи у зовнішньому полі

Розглянемо тіло, що знаходиться у постійному (у часі) зовнішньому полі. Різні частини тіла знаходяться при цьому в різних умовах, тому тіло є неоднорідним. Однією з умов рівноваги системи є постійність температури вздовж тіла; тиск же тепер буде різним у різних точках тіла.

Для виведення другої умови рівноваги виділимо два об'єми у тілі, що дотикаються, і вимагатимемо їх максимальної ентропії $S = S_1 + S_2$ при незмінному стані інших частин тіла. Одна з необхідних умов максимуму полягає в рівності нулю похідної $\frac{\partial S}{\partial N_1}$. Оскільки загальна кількість частинок $N_1 + N_2$ в двох даних об'ємах вважається постійною, маємо:

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0.$$

Але з рівності $dE = TdS + \mu dN$, записаної у вигляді

$$dS = \frac{dE}{T} - \frac{\mu}{T} dN,$$

бачимо, що похідна $\frac{\partial S}{\partial N}$ (при постійних E та T) дорівнює $-\frac{\mu}{T}$.

Таким чином, маємо: $\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}$. Але при рівновазі $T_1 = T_2$, так що і $\mu_1 = \mu_2$. Отже, отримуємо результат, що при рівновазі у постійному полі, окрім постійності температури, має також виконуватися умова:

$$\mu = \text{const}, \quad (2.16.1)$$

тобто хімічні потенціали різних частин тіла мають бути рівними один одному. При цьому хімічний потенціал кожної частини є функцією температури та тиску, а також параметрів, що визначають зовнішнє поле. Якщо поле відсутнє, то із постійності μ та T витікає й постійність тиску.

У полі тяжіння потенціальна енергія молекули є функцією координат x, y, z її центра тяжіння (і не залежить від конфігурації молекули). В цьому випадку зміна термодинамічних величин тіла зводиться до додавання до її енергії потенціальної енергії молекул у полі. Зокрема, хімічний потенціал (термодинамічний потенціал, віднесений до однієї молекули) набуде вигляду

$\mu = \mu_0 + u(x, y, z)$, де $\mu_0(P, T)$ є хімічний потенціал за відсутності поля. Таким чином, умову рівноваги у полі тяжіння можна записати у вигляді

$$\mu_0(P, T) + u(x, y, z) = \text{const.} \quad (2.16.2)$$

Зокрема, в однорідному полі тяжіння $u = mgz$ (m – маса молекули, g – прискорення вільного падіння, z – вертикальна координата). Диференціюючи співвідношення (2.16.2) по координаті z при постійній температурі, отримаємо

$$v dP = -mg dz,$$

де $v = \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P}\right)_T$ – питомий об'єм (нагадаємо: $d\mu_0 = -s dT + v dP$). При невеликій зміні тиску v можна вважати постійним. Вводячи густину $\rho = \frac{m}{v}$ та інтегруючи, отримаємо

$$P = \text{const} - \rho g z,$$

тобто звичайну формулу для гідростатичного тиску у рідині, що не стискається.

РОЗДІЛ III

Розподіл Гіббса

§ 3.1 Розподіл Гіббса. Властивості розподілу Гіббса.

Перейдемо тепер до задачі про знаходження функції розподілу для будь-якого макроскопічного тіла, що є маленькою частиною будь-якої великої замкнутої системи (підсистемою). Найбільш зручний і загальний спосіб підходу до вирішення цього завдання заснований на застосуванні до всієї системи мікrokанонічного розподілу.

Виділимо із замкнутої системи тіло, що нас цікавить, і будемо розглядати систему як складену з двох частин: з даного тіла і усієї іншої її області, яку ми будемо називати по відношенню до тіла «середовищем».

Мікrokанонічний розподіл (1.5.27) запишеться у вигляді:

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E + E' - E^{(0)}) d\Gamma d\Gamma', \quad (3.1.1)$$

де $E, d\Gamma$ та $E', d\Gamma'$ відносяться відповідно до тіла і середовища, а $E^{(0)}$ – задане значення енергії замкнутої системи; цьому значенню має дорівнювати сума $E + E'$ енергій тіла і середовища.

Нашою метою є знаходження ймовірності w_n такого стану всієї системи, при якому дане тіло знаходиться в деякому визначеному квантовому стані (з енергією E_n), тобто в стані, описаному мікроскопічним чином. Мікроскопічним же станом середовища ми при цьому не цікавимося, тобто вважатимемо, що воно знаходиться у деякому макроскопічно описаному стані. Нехай $\Delta \Gamma'$ є статистичною вагою макроскопічного стану середовища; позначимо за допомогою $\Delta E'$ інтервал значень енергії середовища, відповідний інтервалу $\Delta \Gamma'$ квантових станів. (Нагадаємо, що ця величина характеризує «ступінь розмазаності» макроскопічного стану системи по її мікроскопічних станах. Що ж стосується інтервалу $\Delta E'$, то за порядком величини він збігається з середньою флуктуацією енергії середовища).

Шукану ймовірність w_n знайдемо, замінивши в (3.1.1) $d\Gamma$ одиницею, поклавши $E = E_n$ і проінтегрувавши по $d\Gamma'$:

$$w_n = \text{const} \cdot \int \delta(E_n + E' - E^{(0)}) d\Gamma'.$$

Нехай $\Gamma'(E')$ – повне число квантових станів середовища з енергією, меншою або рівною E' . Оскільки підінтегральний вираз залежить тільки від E' , можна перейти до інтегрування по dE' , записавши:

$$d\Gamma' = \frac{d\Gamma'(E')}{dE'} dE'.$$

Враховуючи, що $\Delta\Gamma' = \frac{d\Gamma'(E')}{dE'} \Delta E'$, $S'(E') = \ln \Delta\Gamma'$, похідну $\frac{d\Gamma'}{dE'}$

замінюємо відношенням

$$\frac{d\Gamma'}{dE'} = \frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'},$$

де $S'(E')$ – ентропія середовища як функція його енергії (функцією E' є також і $\Delta E'$). Таким чином,

$$w_n = \text{const} \cdot \int \frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'} \delta(E' + E_n - E^{(0)}) dE'.$$

Завдяки наявності δ -функції інтегрування зводиться до заміни E' на $E^{(0)} - E_n$, і отримуємо

$$w_n = \text{const} \cdot \left(\frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'} \right)_{E'=E^{(0)}-E_n} \quad (3.1.2)$$

Врахуємо тепер, що внаслідок малості тіла його енергія E_n мала у порівнянні з $E^{(0)}$. Величина $\Delta E'$ відносно дуже мало змінюється при незначній зміні E' , тому в ній можна просто покласти $E' = E^{(0)}$, після чого вона перетвориться в незалежну від E_n постійну. В експоненціальному ж множнику $e^{S'(E')}$ треба розкласти $S'(E^{(0)} - E_n)$ за степенями E_n , зберігши лінійний член:

$$S'(E^{(0)} - E_n) = S'(E^{(0)}) - E_n \frac{dS'(E^{(0)})}{dE^{(0)}}.$$

Але похідна від ентропії S' по енергії є не що інше, як $1/T$. де T – температура системи (температури тіла і середовища однакові, оскільки

система знаходиться у стані рівноваги). Перший доданок правої частини попереднього співвідношення дасть внесок у $const$ у (3.1.2).

Отже, остаточно для w_n отримуємо такий вираз:

$$w_n = A \exp\left(-\frac{E_n}{T}\right), \quad (3.1.3)$$

де A – незалежна від E_n нормувальна постійна. Це одна з найважливіших формул статистики; вона визначає статистичний розподіл будь-якого макроскопічного тіла, що є порівняно малою частиною деякої великої замкнутої системи. Розподіл (3.1.3) називається *розподілом Гіббса* або *канонічним розподілом*; він був отриманий Гіббсом (J.W. Gibbs) для класичної статистики у 1901 році.

Нормувальна постійна A визначається умовою $\sum w_n = 1$, звідки

$$\frac{1}{A} = \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}. \quad (3.1.4)$$

З урахуванням (3.1.4) розподіл Гіббса можна записати у вигляді:

$$w_n = \frac{\exp\left(-\frac{E_n}{T}\right)}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}}.$$

Середнє значення будь-якої фізичної величини f , що характеризує дане тіло, може бути обчислено за допомогою розподілу Гіббса за формулою

$$\bar{f} = \sum_n w_n f_n = \frac{\sum_n f_n e^{-\frac{E_n}{T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}}. \quad (3.1.5)$$

В класичній статистиці вираз, який в точності відповідає формулі (3.1.3), для функції розподілу у фазовому просторі має вигляд:

$$\rho(p, q) = A e^{-\frac{E(p, q)}{T}}, \quad (3.1.6)$$

де $E(p, q)$ – енергія тіла як функція його координат і імпульсів.

Нормувальна стала A визначається умовою

$$\int \rho dp dq = A \int e^{-\frac{E(p, q)}{T}} dp dq = 1.$$

На практиці часто доводиться мати справу з випадками, коли квазікласичним є не весь мікроскопічний рух частинок, а лише рух,

відповідній частині ступенів свободи, в той час як по інших ступенях свободи рух є квантовим (так, наприклад, може бути квазікласичним поступальний рух молекул при квантовому характері внутрішньомолекулярного руху атомів). В такому випадку рівні енергії тіла можна написати у вигляді функцій від квазікласичних координат і імпульсів: $E_n = E_n(p, q)$, де n позначає сукупність квантових чисел, що визначають «квантову частину» руху, для якого значення p і q відіграють роль параметрів.

Формула розподілу Гіббса запишеться тоді у вигляді:

$$dw_n(p, q) = Ae^{-\frac{E_n(p, q)}{T}} dp_{кл} dq_{кл},$$

де $dp_{кл} dq_{кл}$ – добуток диференціалів «квазікласичних» координат та імпульсів.

Нарешті, необхідно зробити наступне зауваження з приводу кола питань, для вирішення яких можна застосовувати розподіл Гіббса. Ми весь час говорили про останній як про статистичний розподіл для підсистеми. Дуже важливо, що цей розподіл можна з великим успіхом застосовувати і для визначення основних статистичних властивостей замкнутих тіл. Такі властивості тіла, як значення його термодинамічних величин або розподіл ймовірностей для координат і швидкостей окремих частин тіла не залежать від того розглядаємо ми тіло як замкнуте або як поміщене в уявний термостат. В останньому випадку тіло стає «підсистемою» і до нього можна безпосередньо застосувати розподіл Гіббса. Відмінність замкнутого тіла від незамкнутого проявляється при застосуванні розподілу Гіббса лише при розгляданні питання про флуктуації повної енергії тіла. Розподіл Гіббса дає для середньої флуктуації цієї величини відмінне від нуля значення, яке для тіла, що знаходиться в середовищі, має реальний сенс, а для замкнутого тіла – зовсім фіктивно, оскільки енергія такого тіла за визначенням постійна і не флуктує.

Можливість застосування розподілу Гіббса до замкнутих тіл видно також і з того, що воно по суті дуже слабо відрізняється від мікροканонічного (і в той же час незрівнянно зручніше для проведення конкретних розрахунків).

Мікроканонічний розподіл еквівалентний визнанню рівноймовірними усіх мікростанів тіла, що відповідають заданому значенню його енергії. Канонічний же розподіл «розмазаний» по деякому інтервалу значень енергії, ширина якого (порядку величини середньої флуктуації енергії), для макроскопічного тіла нехтовно мала.

§ 3.2. Розподіл Максвелла

Енергія $E(p, q)$ в формулі розподілу Гіббса класичної статистики завжди може бути представлена як сума двох частин – кінетичної і потенціальної енергій. Перша з них є квадратичною функцією імпульсів атомів, а друга – функцією від їх координат, причому вид цієї функції залежить від закону взаємодії частинок усередині тіла (і від зовнішнього поля, у якому може знаходитись система). Якщо кінетичну і потенціальну енергії позначити відповідно як $K(p)$ і $U(q)$, то $E(p, q) = K(p) + U(q)$, і ймовірність $dw = \rho(p, q)dpdq$ запишеться у вигляді:

$$dw = A \exp\left(-\frac{U(q)}{T} - \frac{K(p)}{T}\right) dpdq,$$

тобто розбивається на добуток двох множників, з яких один залежить тільки від координат, а інший – тільки від імпульсів. Це означає, що ймовірність для імпульсів і координат незалежні одна від одної в тому сенсі, що певні значення імпульсів ніяк не впливають на ймовірність тих чи інших значень координат, і навпаки. Таким чином, ймовірність різних значень імпульсів може бути записана у вигляді

$$dw_p = a e^{-\frac{K(p)}{T}} dp, \quad (3.2.1)$$

а розподіл ймовірностей для координат

$$dw_q = b e^{-\frac{U(q)}{T}} dq. \quad (3.2.2)$$

Оскільки сума ймовірностей усіх можливих значень імпульсів (і те ж саме для координат) має дорівнювати одиниці, то кожна з ймовірностей dw_p і dw_q повинна бути нормована, тобто їх інтеграли по усіх можливих для даного

тіла значеннях імпульсів або координат повинні бути рівними одиниці. З цих умов можна визначити постійні a і b в (3.2.1) і (3.2.2).

Розглянемо розподіл ймовірностей для імпульсів, ще раз підкресливши при цьому важливий факт, що в класичній статистиці такий розподіл аж ніяк не залежить від роду взаємодії частинок всередині системи або від роду зовнішнього поля, і тому розподіл може бути записано у вигляді, придатному для будь-яких тіл.

Кінетична енергія усього тіла дорівнює сумі кінетичних енергій кожного з атомів, що в нього входять $K(p) = \sum_n K(p_n)$, $e^{-\frac{K(p)}{T}} = e^{-\frac{K(p_1)}{T}} e^{-\frac{K(p_2)}{T}} \dots$, і ймовірність знову розбивається на добуток множників, кожен з яких залежить від імпульсів тільки одного з атомів. Це знову означає, що ймовірності імпульсів різних атомів не залежать одна від одної, тобто імпульс одного з них ніяк не впливає на ймовірності імпульсів усіх інших. Тому можна писати розподіл ймовірностей для імпульсів кожного атома окремо.

Для атома з масою m кінетична енергія дорівнює $K(p_n) = \frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m}$, де p_x, p_y, p_z – декартові складові його імпульсу, а розподіл ймовірностей має вигляд

$$dw_p = a e^{-\frac{1}{2mT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z.$$

Стала a визначається умовою нормування. Інтегрування по dp_x, dp_y, dp_z розділяються і виконуються за допомогою відомої формули Пуассона

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

В результаті знаходимо $a = (2\pi mT)^{-3/2}$ і отримуємо кінцевий розподіл ймовірностей для імпульсів у вигляді

$$dw_p = \frac{1}{(2\pi mT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mT}\right) dp_x dp_y dp_z. \quad (3.2.3)$$

Переходячи від імпульсів до швидкостей ($p = mv$), можна записати аналогічний розподіл для швидкостей:

$$dw_v = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2T}\right] dv_x dv_y dv_z. \quad (3.2.4)$$

Це – так званий розподіл Максвелла (J.C.Maxwell, 1860). Можна помітити, що він розпадається на добуток трьох незалежних множників:

$$\begin{aligned} dw_{v_x} &= \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2T}} dv_x, \\ dw_{v_y} &= \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} e^{-\frac{mv_y^2}{2T}} dv_y, \\ dw_{v_z} &= \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} e^{-\frac{mv_z^2}{2T}} dv_z, \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

кожний з яких визначає розподіл ймовірностей для окремої компоненти швидкості.

Якщо тіло складається з молекул (наприклад, багатоатомний газ), то поряд з розподілом Максвелла для окремих атомів такий же розподіл має місце і для поступального руху молекул як цілого. Дійсно, з кінетичної енергії молекули можна виділити у вигляді доданка енергію поступального руху, в результаті чого шуканий розподіл виділиться у вигляді виразу (3.2.4), в якому під m треба буде розуміти повну масу молекули, а під v_x, v_y, v_z – компоненти швидкості її центра інерції. Підкреслимо, що розподіл Максвелла для поступального руху молекул може мати місце незалежно від характеру внутрішньомолекулярного руху атомів (і обертання молекули), в тому числі і в разі, коли останнє має описуватися квантовим чином.

Вираз (3.2.4) записано в декартових координатах у «просторі швидкостей». Якщо від декартових координат перейти до сферичних, то отримаємо

$$dw_v = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^2 \sin\theta d\theta d\varphi dv, \quad (3.2.6)$$

де v – абсолютна величина швидкості, а θ і φ – полярний і азимутальний кути, що визначають напрямок швидкості. Інтегруючи по кутах, з урахуванням ізотропності розподілу молекул за швидкостями, знайдемо розподіл ймовірностей для абсолютної величини швидкості:

$$dw_{vc} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^2 dv. \quad (3.2.7)$$

Іноді буває зручно користуватися циліндричними координатами в просторі швидкостей. Тоді

$$dw_{vc} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_z^2 + v_r^2)}{2T}\right] v_r dv_r dv_z d\varphi, \quad (3.2.8)$$

де v_z – компонента швидкості вздовж осі z , v_r – перпендикулярна до осі z компонента швидкості, а φ – кут, що визначає напрям останньої по відношенню до полярної осі.

Обчислимо середнє значення характерних величин атома. Згідно визначенню середніх значень і користуючись (3.2.5), знаходимо для будь-якої декартової компоненти швидкості:

$$\overline{v_x^2} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2T}} dv_x = \frac{T}{m}. \quad (3.2.9)$$

Враховуючи ізотропність розподілу частинок, легко показати, що $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$.

Використовуючи розподіл (3.2.7) легко знайти середньоквадратичне значення швидкості $\overline{v^2}$:

$$\overline{v^2} = 4\pi \int_0^{+\infty} v^2 \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^2 dv = \frac{3T}{m} = 3\overline{v_x^2}. \quad (3.2.10)$$

Тому середнє значення кінетичної енергії атома дорівнює $3T/2$. Можна, отже, сказати, що середня кінетична енергія усіх частинок тіла в класичній статистиці завжди дорівнює $3NT/2$, де N дорівнює повному числу частинок.

Враховуючи зв'язок між швидкістю і кінетичною енергією, легко знайти розподіл ймовірностей для кінетичної енергії частинок:

$$dw_\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(T)^{3/2}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{T}}. \quad (3.2.11)$$

Нагадаємо, що температура вимірюється в енергетичних одиницях.

Наведемо для довідок значення інтегралів, які часто зустрічаються при розрахунках з використанням розподілу Максвелла:

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-x} dx = (n-1)!$$

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{n-\frac{1}{2}} dx = \frac{\sqrt{\pi}(2n-1)!!}{2^n} = \left(n - \frac{1}{2}\right)!$$

Тут $\Gamma(n)$ і $\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right)$ гамма-функції Ейлера від цілого і напівцілого аргументів, відповідно.

§ 3.3. Вільна енергія в розподілі Гіббса.

Згідно з визначенням ентропії $S = -\langle \ln w(E_n) \rangle$, ентропія тіла може бути розрахована як середнє значення логарифма його функції розподілу. Підставивши сюди розподіл Гіббса (3.1.3), отримаємо

$$S = -\ln A + \frac{\bar{E}}{T},$$

звідки $\ln A = \frac{(\bar{E}-TS)}{T}$. Але середня енергія \bar{E} є як раз те, що розуміється як енергія в термодинаміці, тому $\bar{E} - TS = F$ і $\ln A = \frac{F}{T}$, $A = e^{\frac{F}{T}}$, тобто нормувальна стала розподілу напряму пов'язана із вільною енергією тіла. Таким чином, розподіл Гіббса можна записати у вигляді

$$w_n = \exp\left(\frac{F-E_n}{T}\right), \quad (3.3.1)$$

в якому воно найчастіше і застосовується. Тим же чином отримаємо в класичному випадку за допомогою співвідношень між відповідними величинами $w_n = (2\pi\hbar)^s \rho$, $S = -\langle \ln[(2\pi\hbar)^s \rho] \rangle$, $\rho = (2\pi\hbar)^{-s} w_n$, вираз

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left[\frac{F-E(p,q)}{T}\right]. \quad (3.3.2)$$

Умова нормування для розподілу (3.3.1) дає:

$$\sum_n w_n = e^{\frac{F}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}} = 1,$$

або

$$F = -T \ln \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}. \quad (3.3.3)$$

Ця формула є основною для термодинамічних застосувань розподілу Гіббса. Вона дає в принципі можливість вирахувати термодинамічні функції будь-якого тіла, якщо відомий його енергетичний спектр.

Суму, що стоїть під знаком логарифму в (3.3.3) зазвичай називають *статистичною сумою*. Вона представляю собою не що інше, як слід оператора $\exp(-\frac{\hat{H}}{T})$, де \hat{H} – гамільтоніан даного тіла (у відповідності із загальними квантово механічними правилами власні функції цього оператора співпадають з власними функціями оператора \hat{H} , а власні значення дорівнюють $\exp(-\frac{E_n}{T})$):

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}} = Sp \left(e^{-\frac{\hat{H}}{T}} \right). \quad (3.3.4)$$

Така форма запису має наступну перевагу: для вираховування сліду можна використовувати будь-яку повну систему хвильових функцій.

Аналогічна формула в класичній статистиці виходить з умови нормування для розподілу (3.3.2). Попередньо, однак, необхідно врахувати таку обставину, яка була несуттєвою до тих пір, поки ми цікавилися функцією розподілу як такою і не пов'язували нормувальний коефіцієнт з певною кількісною характеристикою тіла – його вільної енергією. Якщо, наприклад, поміняти місцями два однакові атоми, то після такої перестановки мікростан тіла буде зображений іншою фазовою точкою, що виходить з заміни координат і імпульсів одного атома координатами і імпульсами іншого. З іншого боку, з огляду на однаковості атомів, що переставляються, обидва стани тіла фізично тотожні. Таким чином, одному і тому ж фізичному мікростану тіла у фазовому просторі відповідає цілий ряд точок. Однак, при інтегруванні розподілу (3.3.2) кожен стан має враховуватися лише одноразово. Іншими словами необхідно інтегрувати лише по тих областях фазового простору, які відповідають фізично різним станам тіла; позначимо цю обставину штрихом у знаку інтеграла.

Таким чином, отримаємо формулу

$$F = -T \ln \int' e^{-\frac{E(p,q)}{T}} d\Gamma \quad (3.3.5)$$

– тут і всюди в аналогічних випадках нижче за допомогою $d\Gamma$ позначається елемент об'єму фазового простору, поділений на $(2\pi\hbar)^s$:

$$d\Gamma = \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^s}. \quad (3.3.6.)$$

Отже, статистична сума квантової формули (3.3.3) замінюється *статистичним інтегралом*. Класична енергія $E(p, q)$ завжди може бути представлена у вигляді суми кінетичної $K(p)$ і потенціальної енергії $U(q)$. Кінетична енергія – квадратична функція імпульсів, і інтегрування по ним може бути здійснене у загальному вигляді. Тому задача про вирахування статистичного інтеграла в дійсності зводиться до задачі про інтегрування функції $\exp[-U(q)/T]$ по координатах.

При фактичному обчисленні статистичного інтеграла зазвичай буває зручним розширити область інтегрування, вводячи при цьому відповідний поправочний множник. Нехай, наприклад, мова йде про газ, що складається з N однакових атомів. Тоді можна здійснювати інтегрування за координатами кожного атома незалежно, поширивши інтегрування по всьому об'єму, що займає газ; результат, проте, треба буде розділити на число можливих перестановок N атомів, тобто на $N!$. Іншими словами, інтеграл \int' можна замінити інтегралом по всьому фазовому простору, поділивши його на $N!$:

$$\int' \dots d\Gamma = \frac{1}{N!} \int \dots d\Gamma. \quad (3.3.7)$$

Аналогічним чином зручно розширити область інтегрування для газу, що складається з N однакових молекул: за координатами молекул як цілих (по координатах їх центрів інерції) інтегруємо незалежно по всьому об'єму, а по внутрішньомолекулярних координатах атомів – в кожній молекулі за її власним «об'ємом» (тобто по невеликій області, в якій можуть ще з помітною ймовірністю перебувати атоми, що є складовими молекули); після цього інтеграл знову повинен бути поділений на $N!$.

§ 3.4. Термодинамічна теорія збурень.

При конкретному розрахунку термодинамічних величин бувають випадки, коли енергія $E(p, q)$ тіла містить відносно малі члени, якими можна в першому наближенні знехтувати. Роль таких малих членів може грати, наприклад, потенціальна енергія частинок тіла в зовнішньому полі (умови, що дозволяють будь-які члени вважати малими, сформулюємо нижче).

У цих випадках припустима теорія збурень для обчислення термодинамічних величин. Спочатку розглянемо, як це можна зробити у разі можливості застосування класичного розподілу Гіббса.

Запишемо енергію $E(p, q)$ у вигляді

$$E(p, q) = E_0(p, q) + V(p, q), \quad (3.4.1)$$

де V – малі доданки до енергії. Для обчислення вільної енергії тіла $F = -T \ln \int' e^{-\frac{E(p,q)}{T}} d\Gamma$, пишемо:

$$e^{-\frac{F}{T}} = \int' e^{-\frac{E_0(p,q)+V(p,q)}{T}} d\Gamma \approx \int' e^{-\frac{E_0(p,q)}{T}} \left(1 - \frac{V}{T} + \frac{V^2}{2T^2}\right) d\Gamma, \quad (3.4.2)$$

ми розклали у ряд $e^{-\frac{V(p,q)}{T}} = 1 - \frac{V(p,q)}{T} + \frac{V^2(p,q)}{2T^2}$, причому в розкладанні за ступенями V тут і нижче обмежуємося членами другого порядку, маючи на увазі розрахування поправок лише першого і другого наближень. Логарифмуючи і знову розкладаючи в ряд, з тією ж точністю маємо

$$\begin{aligned} F &= -T \ln \left[\int' e^{-\frac{E_0(p,q)}{T}} d\Gamma - \int' e^{-\frac{E_0(p,q)}{T}} \left(\frac{V}{T} - \frac{V^2}{2T^2} \right) d\Gamma \right] = \\ &= -T \ln \left[e^{-\frac{F_0}{T}} - \int' e^{-\frac{E_0(p,q)}{T}} \left(\frac{V}{T} - \frac{V^2}{2T^2} \right) d\Gamma \right] = -T \ln \left[e^{-\frac{F_0}{T}} \left(1 - \int' e^{\frac{F_0 - E_0(p,q)}{T}} \left(\frac{V}{T} - \frac{V^2}{2T^2} \right) d\Gamma \right) \right] = \\ &= F_0 - T \ln \left[\left(1 - \int' e^{\frac{F_0 - E_0(p,q)}{T}} \left(\frac{V}{T} - \frac{V^2}{2T^2} \right) d\Gamma \right) \right] = \\ &= F_0 + T \left\{ \int' e^{\frac{F_0 - E_0(p,q)}{T}} \left(\frac{V}{T} - \frac{V^2}{2T^2} \right) d\Gamma + \frac{1}{2} \left[\int' e^{\frac{F_0 - E_0(p,q)}{T}} \left(\frac{V}{T} - \frac{V^2}{2T^2} \right) d\Gamma \right]^2 \right\}. \end{aligned}$$

Зберігаючи в останньому доданку тільки члени другого порядку малості, отримаємо:

$$F = F_0 + \int' \left(V - \frac{V^2}{2T} \right) e^{\frac{F_0 - E_0(p,q)}{T}} d\Gamma + \frac{1}{2T} \left[\int' V e^{\frac{F_0 - E_0(p,q)}{T}} d\Gamma \right]^2,$$

де F_0 означає «незбурену» вільну енергію, розраховану при $V=0$: $F_0 = -T \ln \int' e^{-\frac{E_0(p,q)}{T}} d\Gamma$.

Отримані інтеграли є середніми значеннями відповідних величин, обчисленими за допомогою «незбуреного» розподілу Гіббса. Розуміючи усереднення в цьому сенсі і помічаючи, що

$$\langle (V - \bar{V})^2 \rangle = \overline{V^2} - \bar{V}^2,$$

остаточно можемо написати

$$F = F_0 + \bar{V} - \frac{1}{2T} \langle (V - \bar{V})^2 \rangle. \quad (3.4.3)$$

Таким чином, поправка першого наближення до вільної енергії дорівнює просто середньому значенню енергії збурення V . Поправка ж другого наближення завжди негативна і визначається середнім квадратом відхилення V від свого середнього значення. Зокрема, якщо середнє значення \bar{V} обертається у нуль, то в результаті збурення вільна енергія зменшується.

Порівняння члена другого порядку з членом першого порядку в (3.4.3) дозволяє з'ясувати умову, за якої можна застосовувати викладений метод збурень. При цьому варто мати на увазі, що як середнє значення \bar{V} , так і середній квадрат $\langle (V - \bar{V})^2 \rangle$, обидва, взагалі, пропорційні числу частинок. Раніше це твердження було доведено у загальному вигляді:

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \langle (\sum_i \Delta f_i)^2 \rangle = \langle (\Delta f_1 + \Delta f_2)^2 \rangle = \langle \Delta f_1^2 + 2\Delta f_1 \Delta f_2 + \Delta f_2^2 \rangle = \langle \Delta f_1^2 \rangle + \langle \Delta f_2^2 \rangle,$$

$$\frac{\langle (\Delta f)^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{\bar{f}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Тому можна сформулювати шукану умову як вимогу малості віднесеної до однієї частинки енергії збурення у порівнянні з T .

Взагалі тут треба зробити зауваження. При розкладанні підінтегрального виразу у (3.4.2), розклад вівся по величині $\frac{V}{T}$, яка пропорційна числу частинок і взагалі кажучи не є малою величиною. Але логарифмування

і повторний розклад у ряд приводить до скорочення великих членів і отримуємо ряд по степенях малої величини.

Зробимо тепер аналогічні обчислення для квантового випадку. Замість (3.4.1) $E(p, q) = E_0(p, q) + V(p, q)$, треба писати аналогічний вираз для гамільтоніана

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}.$$

Тут \hat{V} є мала поправка (збурення) до незбуреного оператора \hat{H}_0 . Будемо вважати, що ці оператори не залежать від часу.

Задача теорії збурень для дискретного спектра може бути сформульовано в такий спосіб. Передбачається, що власні функції $\psi_n^{(0)}$ і власні значення оператора \hat{H}_0 відомі, тобто відомі точні рішення рівняння

$$\hat{H}_0 \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(0)}. \quad (3.4.4)$$

Потрібно знайти наближені рішення рівняння

$$\hat{H} \psi = (\hat{H}_0 + \hat{V}) \psi = E \psi, \quad (3.4.5)$$

тобто наближені вирази для власних функцій ψ_n і значень E_n збуреного оператора \hat{H} . Розглянемо ситуацію, коли усі власні значення оператора \hat{H}_0 не вироджені. Крім того, для спрощення висновків вважатимемо спочатку, що є лише дискретний спектр рівнів енергії.

У курсі квантової механіки показано, що умова застосовності розглянутого методу виражається нерівністю

$$V_{mn} \ll E_n^{(0)} - E_m^{(0)}, \quad (3.4.6)$$

тобто, матричні елементи збурення повинні бути малі порівняно з відповідними різницями незбурених рівнів енергії.

Згідно квантовій теорії збурень, рівні енергії збуреної системи, з точністю до поправок другого наближення, визначаються виразом

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_m' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (3.4.7)$$

де $E_n^{(0)}$ – незбурені рівні енергії (за припущенням - невироджені); штрих у знаку суми означає, що має бути опущений член з $m = n$. Цей вираз треба підставити у формулу

$$e^{-\frac{F}{T}} = \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}$$

і зробити такий самий розклад, який було наведено вище. Після виконання необхідних перетворень отримаємо наступний результат:

$$F = F_0 + \sum_n V_{nn} w_n + \sum_n \sum_m' \frac{|V_{nm}|^2 w_n}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \frac{1}{2T} \sum_n V_{nn}^2 w_n + \frac{1}{2T} (\sum_n V_{nn} w_n)^2, \quad (3.4.8)$$

де $w_n = \exp\left\{\frac{(F_0 - E_n^{(0)})}{T}\right\}$ – незбурений розподіл Гіббса.

Діагональний матричний елемент V_{nn} є середнім значенням збурюючої енергії V в даному (n -му) квантовому стані. Тому сума

$$\sum_n V_{nn} w_n \equiv \bar{V}_{nn}$$

є повністю усереднене значення V – усереднене як по квантовому стану тіла, так і по (незбуреному) статистичному розподілу по різних квантових станах. Цим значенням визначається поправка першого наближення до вільної енергії – результат, що формально співпадає з отриманим вище класичним.

Симетризувавши третій доданок, формулу (3.4.8) можна переписати у вигляді

$$F = F_0 + \bar{V}_{nn} - \frac{1}{2} \sum_n \sum_m' \frac{|V_{nm}|^2 (w_m - w_n)}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \frac{1}{2T} \langle (V_{nn} - \bar{V}_{nn})^2 \rangle. \quad (3.4.9)$$

Усі члени другого порядку в цьому виразі негативні (оскільки $w_m - w_n$ має той же знак, що і $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$). Таким чином, поправка другого наближення вільної енергії негативна і в квантовому випадку.

Як і в класичному випадку, умова застосовності цього методу полягає в малості енергії збурення (віднесеної до однієї частинки) у порівнянні з T . Між тим, умова застосовності звичайної квантово-механічної теорії збурень (яка дає вираз (3.4.7) для E_n) полягає, як вказано вище, в малості матричних

елементів збурення у порівнянні з різницями відповідних рівнів енергії; тобто, енергія збурення повинна бути малою у порівнянні з різницями тих рівнів енергії, між якими в основному можливі переходи.

Ці дві умови не збігаються одна з одною – температура не має жодного відношення до рівнів енергії тіла. Може виявитися, що енергія збурення мала у порівнянні з T , але в той же час не є малою або навіть є великою у порівнянні з різницями рівнів енергії. У таких випадках «теорія збурень» для термодинамічних величин (тобто формула (3.4.9)) буде застосовна, між тим як теорія збурень для самих рівнів енергії (тобто формула (3.4.7)) виявляється непридатною; іншими словами, межі збіжності розкладу, який представлений формулою (3.4.9), можуть виявитися ширшими, ніж межі збіжності розкладу (3.4.7), з якого він був виведений. Можливі, звичайно, і зворотні випадки (при досить низьких температурах).

Формула (3.4.9) значно спрощується, якщо не тільки енергія збурення, але й різниця рівнів енергії мала у порівнянні з T . Розкладаючи різницю $w_m - w_n$ в (3.4.9) по степенях $\frac{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}{T}$, знайдемо в цьому випадку:

$$\begin{aligned} w_m - w_n &= \exp\left[\frac{(F_0 - E_m^{(0)})}{T}\right] - \exp\left[\frac{(F_0 - E_n^{(0)})}{T}\right] = \\ &= \exp\left[\frac{(F_0 - E_m^{(0)})}{T}\right] \left\{1 - \exp\left[\frac{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})}{T}\right]\right\} = w_m \left[\frac{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})}{T}\right]. \\ F &= F_0 + \bar{V}_{nn} - \frac{1}{2T} \{\sum_m' \langle |V_{nm}|^2 \rangle + \langle (V_{nn} - \bar{V}_{nn})^2 \rangle\}. \end{aligned}$$

Але за правилом множення матриць маємо

$$\sum_m' |V_{nm}|^2 + V_{nn}^2 = \sum_m |V_{nm}|^2 = \sum_m V_{nm} V_{mn} = (V^2)_{nn},$$

і отримуємо вираз, який формально повністю співпадає з формулою (3.4.3). Таким чином, в цьому випадку квантово-механічна формула формально переходить у класичну.

§ 3.5. Розподіл Гіббса для системи зі змінним числом частинок.

Велика статистична сума. Перехід до класичної статистики.

При розгляді розподілу Гіббса до сих пір завжди мовчазно припускалось, що число частинок в тілі є деякою заданою сталою величиною. При цьому свідомо залишався осторонь той факт, що в дійсності між різними підсистемами може відбуватися обмін частинками. Іншими словами, число частинок N в підсистемі неминуче буде флуктувати, коливаючись навколо свого середнього значення. Щоб точно сформулювати, що мається на увазі тут під числом частинок, назвемо підсистемою укладену в певному об'ємі частину системи; тоді під N будемо розуміти число частинок, що знаходяться в цьому об'ємі.

Таким чином, виникає питання про узагальнення розподілу Гіббса на тіла зі змінним числом частинок. Будемо розглядати тіла, що складаються з однакових частинок; подальше узагальнення на системи, що містять різні частинки, очевидно і буде зроблено пізніше.

Функція розподілу залежить тепер не тільки від енергії квантового стану, а й від числа частинок N в тілі, причому самі рівні енергії E_{nN} також є різними при різних N (ця обставина відзначена індексом N в енергії). Імовірність тілу містити N частинок і перебувати при цьому в n -му стані позначимо w_{nN} .

Вид цієї функції можна визначити тим же способом, яким була отримана у §3.1 функція w_n . Різниця полягає лише в тому, що ентропія середовища буде тепер функцією не тільки від її енергії E' , але і від числа частинок N' в ній: $S' = S'(E', N')$. Написавши $E' = E^{(0)} - E_{nN}$ та $N' = N^{(0)} - N$ (N – число частинок в тілі, $N^{(0)}$ – задане повне число частинок у всій замкненій системі, велике у порівнянні з N), будемо мати, згідно (3.1.2), врахувавши, що $w_n =$

$$\text{const} \cdot \left(\frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'} \right)_{E'=E^{(0)}-E_n} :$$

$$w_{nN} = \text{const} \cdot \exp\{S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N)\},$$

(величину $\Delta E'$, як і в § 3.1, розглядаємо як постійну).

Далі, розкладаємо S' по степенях E_{nN} і N , обмежуючись лінійними членами:

$$S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N) \approx S'(E^{(0)}, N^{(0)}) - \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} E_{nN} - \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} N.$$

Із рівності (2.15.5), написаної у вигляді

$$dE = TdS - PdV + \mu dN,$$

легко отримати

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN,$$

звідки випливає, що

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}.$$

Тому

$$S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N) \approx S'(E^{(0)}, N^{(0)}) - \frac{E_{nN}}{T} + \frac{\mu N}{T},$$

причому хімічний потенціал μ (як і температура) для тіла і середовища співпадають через умови рівноваги.

Таким чином, для функції розподілу отримуємо наступний вираз:

$$w_{nN} = A \exp\left(\frac{\mu N - E_{nN}}{T}\right). \quad (3.5.1)$$

Нормувальна стала A може бути виражена через термодинамічні величини, подібно до того, як це було зроблено в § 3.1.

Знайдемо ентропію тіла:

$$S = -\langle \ln w_{nN} \rangle = -\ln A - \frac{\mu \bar{N}}{T} + \frac{\bar{E}}{T},$$

звідки

$$T \ln A = \bar{E} - TS - \mu \bar{N}.$$

Але $\bar{E} - TS = F$, а різниця $F - \mu \bar{N}$ є термодинамічним потенціалом Ω , тобто $T \ln A = \Omega$ і можна переписати (3.5.1) у вигляді

$$w_{nN} = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{T}\right). \quad (3.5.2)$$

Це і є кінцева формула розподілу Гіббса зі змінним числом частинок. Цей розподіл іноді називають *великим канонічним*.

Умова нормування для розподілу (3.5.2) вимагає рівності одиниці результату підсумовування w_{nN} спочатку по усіх квантових станах (при заданому N) і потім по усіх значеннях N :

$$\sum_N \sum_n w_{nN} = e^{\frac{\Omega}{T}} \sum_N \left(e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{T}} \right) = 1.$$

Звідси отримуємо для термодинамічного потенціалу Ω наступний вираз:

$$\Omega = -T \ln \sum_N \left[e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{T}} \right]. \quad (3.5.3)$$

Нагадаємо, що диференціал термодинамічного потенціалу виражається співвідношенням $d\Omega = -SdT - Nd\mu$.

Сума, що стоїть під знаком логарифма в (3.5.3), називається *великою статистичною сумою*.

Ця формула, поряд з формулою (3.3.3) може слугувати для розрахунку термодинамічних величин конкретних тіл. Формула (3.3.3) дає вільну енергію тіла в функції від T , N і V , а (3.5.3) – потенціал Ω як функцію від T , μ та V .

Нагадаємо, що ми розглядаємо підсистему (можна узагальнити на декілька підсистем) великої замкнутої системи, яка може обмінюватись не тільки енергією, а й частинками з іншою частиною системи. Такий ансамбль називається *великим канонічним ансамблем*. Оскільки мова йде про обмін частинками, їх число у підсистемі не фіксоване, тому приходиться усереднювати не тільки енергію, а й число частинок. Саме для нього і є справедливим, отриманий вище, розподіл Гіббса зі змінним числом частинок, який ще називають великим канонічним розподілом.

В класичній статистиці пишемо розподіл ймовірностей у вигляді

$$dw_N = \rho_N dp^{(N)} dq^{(N)},$$

де

$$\rho_N = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left[\frac{\Omega + \mu N - E_N(p,q)}{T}\right]. \quad (3.5.4)$$

Змінну N пишемо у вигляді індексу у функції розподілу; такий же індекс приписуємо елементу фазового об'єму, підкреслюючи цим, що кожному значенню N відповідає свій фазовий простір (зі своїм числом вимірів $2s$).

Формула для Ω запишеться, відповідно, у вигляді

$$\Omega = -T \ln \left\{ \sum_N e^{\frac{\mu N}{T}} \int e^{-\frac{E_N(p,q)}{T}} d\Gamma_N \right\}. \quad (3.5.5)$$

Нарешті, скажемо декілька слів про зв'язок між виведеним тут розподілом Гіббса зі змінним числом частинок (3.5.2) і колишнім розподілом (3.3.1). Перш за все, ясно, що при визначенні усіх статистичних властивостей тіла, крім тільки флуктуацій повного числа частинок в ньому, обидва ці розподіли повністю еквівалентні. При нехтуванні флуктуаціями числа N ми отримуємо $\Omega + \mu N = F$, і розподіл (3.5.2) взагалі повністю співпадає з (3.3.1).

Зв'язок між розподілами (3.3.1) і (3.5.2) аналогічний зв'язку між мікромканонічним і канонічним розподілами. Опис підсистеми за допомогою мікромканонічного розподілу еквівалентний нехтуванню флуктуаціями її повної енергії; канонічний же розподіл в його звичайній формі (3.3.1) враховує ці флуктуації. У той же час останній не враховує флуктуації числа частинок; можна сказати, що він є «мікромканонічним по числу частинок». Розподіл же (3.5.2) є «канонічним» як по енергії, так і по числу частинок.

Таким чином всі три розподіли – мікромканонічний та обидві форми розподілу Гіббса – придатні для визначення термодинамічних властивостей тіла. Різниця, з цієї точки зору, полягає лише в математичній зручності. Фактично мікромканонічний розподіл є найменш зручним і ніколи для вказаної цілі не застосовується. Найбільш зручним зазвичай є розподіл Гіббса зі змінним числом частинок.

§ 3.6. Виведення термодинамічних співвідношень з розподілу Гіббса

Розподіл Гіббса відіграє основну роль в усій статистиці, тому викладемо тут ще один спосіб його обґрунтування. Цей розподіл було по суті виведено ще в п. 1.5 безпосередньо з теореми Ліувілля, яка стверджує: *функція розподілу є постійною уздовж фазових траєкторій підсистеми*. Іншими словами мова йде про збереження величини фазового об'єму під час руху утворюючих його фазових точок. Раніше було показано, що застосування теореми Ліувілля (разом з міркуваннями про мультиплікативність функцій розподілу підсистем) дозволяє зробити висновок про те, що логарифм функції розподілу підсистеми має бути лінійною функцією її енергії:

$$\ln w_n = \alpha + \beta E_n, \quad (3.6.1)$$

причому коефіцієнти β однакові для усіх підсистем даної замкнутої системи. Звідси

$$w_n = \exp(\alpha + \beta E_n).$$

Якщо ввести формальним чином позначення $\beta = -\frac{1}{T}$, $\alpha = \frac{F}{T}$. то цей вираз збігається за формою з розподілом Гіббса (3.3.1). Покажемо тепер, що з самого розподілу Гіббса, тобто чисто статистичним чином, можна вивести основні термодинамічні співвідношення. Саме у цьому є основна функція розподілу Гіббса, він дозволяє обґрунтувати термодинамічні співвідношення, які часто мають феноменологічний характер.

Раніше було показано, що величина β , а тому і T , повинна бути однаковою для усіх частин системи, що знаходиться у рівновазі. Далі, очевидно, що повинно бути $\beta < 0$, тобто $T > 0$; в іншому випадку нормувальна сума $\sum w_n$, неминуче розійдеться (оскільки завдяки наявності кінетичної енергії частинок енергія E_n може приймати як завгодно великі значення). Усі ці властивості збігаються з основними властивостями термодинамічної температури.

Для виведення ж кількісного співвідношення виходимо з умови нормування

$$\sum_n e^{\frac{F-E_n}{T}} = 1.$$

Знайдемо повний диференціал цього співвідношення, розглядаючи його ліву частину як функцію T та деяких величин $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, що характеризують зовнішні умови, в яких знаходиться тіло, що розглядається. Ці величини можуть, наприклад, визначати форму і розміри об'єму, що займає тіло. Рівні енергії E_n залежать від значень $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ як від параметрів. Для спрощення перетворень розглядаємо лише один зовнішній параметр λ . Знаходячи повний диференціал, будемо мати:

$$\sum_n \frac{\exp\left(\frac{F-E_n}{T}\right)}{T} \left[dF - \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} d\lambda - \frac{F-E_n}{T} dT \right] = 0,$$

$$\sum_n \frac{w_n}{T} \left[dF - \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} d\lambda - \frac{F-E_n}{T} dT \right] = 0$$

Звідси

$$dF \sum_n w_n = d\lambda \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} + \frac{dT}{T} (F - \sum_n w_n E_n).$$

В лівій стороні рівності $\sum w_n = 1$, а в правій

$$\sum_n w_n E_n = \bar{E}, \quad \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \overline{\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}}.$$

Проводячи статистичне усереднення співвідношення $\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}\right)_{nn}$,

отримаємо

$$\overline{\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}} = \overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}}, \quad (3.6.2)$$

Враховуючи що $F - \bar{E} = -TS$, в остаточному варіанті будемо мати

$$dF = -SdT + \overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}} d\lambda. \quad (3.6.3)$$

Це є загальний вигляд диференціала вільної енергії.

Таким же чином може бути отриманий і розподіл Гіббса зі змінним числом частинок. Будемо розглядати систему, що, як ціле, знаходиться у стані спокою. Якщо розглядати число частинок як динамічну змінну, то ясно, що

воно також буде (для замкнутої системи) «інтегралом руху» і до того ж адитивним. Тому треба буде писати

$$\ln w_{nN} = \alpha + \beta E_n + \gamma N, \quad (3.6.4)$$

де γ , як і β , повинно бути однаковим для усіх частин рівноважної системи.

Поклавши

$$\alpha = \frac{\Omega}{T}, \quad \beta = -\frac{1}{T}, \quad \gamma = \frac{\mu}{T},$$

отримаємо розподіл вигляду (3.5.2), після чого тим же способом можна отримати вираз для диференціала потенціалу Ω :

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu + \frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda} d\lambda. \quad (3.6.5)$$

Зовнішні параметри $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ були введені як величини, що макроскопічно характеризують стан статистичної рівноваги системи, що вивчається. В якості цих параметрів може бути об'єм системи, напруженість зовнішнього електричного чи магнітного полів, тощо. Будемо вважати, що величини $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ змінюються настільки повільно, що процес зміни зовнішніх параметрів можна вважати квазістатичним, тобто за час порядку часу релаксації системи до рівноважного стану їх можна вважати практично постійними. Якщо розглядати параметри $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ як узагальнені координати, то відповідні узагальнені сили дорівнюють:

$$\Lambda_i = -\frac{\partial H}{\partial \lambda_i}. \quad (3.6.6)$$

Для квазістатичного процесу значення узагальнених сил, що спостерігається, дорівнює середньому значенню за рівноважним статистичним ансамблем вигляду:

$$\langle \Lambda_i \rangle = Sp(\rho \Lambda_i) = -\frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda}. \quad (3.6.7)$$

Покажемо як можна розрахувати певні термодинамічні характеристики системи на конкретних прикладах. Якщо в якості узагальненого зовнішнього параметру обирається об'єм системи V , то узагальнена сила є тиском:

$$P = -\frac{\overline{\partial \hat{H}}}{\partial \lambda} d\lambda = -\frac{\partial E}{\partial V}. \quad (3.6.8)$$

Тоді (3.6.3) записується у стандартному вигляді:

$$dF = -SdT - PdV. \quad (3.6.9)$$

Якщо в якості зовнішнього параметру обрати зовнішнє електричне поле E , узагальнена сила є вектором поляризації (повний електричний дипольний момент тіла) P :

$$dF = -SdT - PdE; \quad P = -\frac{\overline{\partial \hat{H}}}{\partial \lambda} d\lambda. \quad (3.6.10)$$

Нарешті для зовнішнього магнітного поля H у якості узагальненої сили маємо повний магнітний момент (намагніченість) тіла M :

$$dF = -SdT - MdH; \quad M = -\frac{\overline{\partial \hat{H}}}{\partial \lambda} d\lambda. \quad (3.6.11)$$

Аналогічно виконуються розрахунки для інших параметрів.

РОЗДІЛ IV.

Ідеальний газ

§ 4.1 Розподіл Больцмана

Одним з найважливіших об'єктів вивчення статистичної фізики є так званий *ідеальний газ*. В моделі ідеального газу передбачається виконання таких умов:

1) розміри молекул малі порівняно із середньою відстанню між ними (це означає, що власним об'ємом молекул можна знехтувати у порівнянні з об'ємом, в якому він міститься, тобто це досить розріджений газ);

2) взаємодія між молекулами відбувається безпосередньо в момент зіткнення і, причому, за законами абсолютно пружного зіткнення (інакше кажучи: сили діють тільки в момент безпосереднього контакту).

Тобто, мається на увазі газ, взаємодія між частинками (молекулами) якого настільки слабка, що нею можна знехтувати. Фізично допустимість такого нехтування може бути забезпечена або слабкою взаємодією частинок при будь-яких відстанях між ними, або достатньою розрідженістю газу. В останньому, найбільш важливому випадку, розрідженість газу призводить до того, що його молекули майже завжди знаходяться на значних відстанях одна від одної, на яких сили взаємодії вже достатньо малі.

Відсутність взаємодії між молекулами дозволяє звести квантово-механічну задачу про визначення рівнів енергії E_n всього газу в цілому до задачі про визначення рівнів енергії окремої молекули. Ці рівні будемо позначати як ε_k , де індексом k позначено сукупність квантових чисел, що визначають стан молекули. Енергії E_n виражаються тоді у вигляді сум енергій кожної з молекул.

Важливо мати на увазі, що навіть при відсутності безпосередньої силової взаємодії в квантовій механіці має місце своєрідний взаємний вплив частинок, що знаходяться в однаковому квантовому стані (так звані обмінні ефекти).

Характер обмінної взаємодії між частинками з цілим спіном (бозонами) та з напівцілим спіном (ферміонами) різний. Для ферміонів характер обмінної взаємодії обумовлений принципом Паулі, згідно з яким два ферміони не можуть перебувати в однакових станах. Принцип Паулі забороняє двом електронам з паралельними спінами перебувати в допустимих областях, що перекриваються. Тому на малих відстанях порядку довжини хвилі де Бройля між електронами, спіни яких паралельні, виникає додаткове відштовхування. У разі антипаралельних спінів виникають сили притягання, які відіграють важливу роль в утворенні хімічних зв'язків між атомами. При утворенні деяких молекул, зокрема води та водню, певну роль відіграє обмінна взаємодія між протонами. Обмінна взаємодія характерна для усіх ферміонів і існує незалежно від того, чи є між ними інші взаємодії. Протилежний характер має обмінна взаємодія бозонів: чим більше бозонів перебуває у даному стані, тим з більшою ймовірністю у цей стан переходить ще один бозон. Це рівносильно ефекту притягання бозонів. В такій системі спостерігається так званий ефект Бозе-конденсації.

Підкреслимо, що кажучи про квантовий стан окремої частинки, ми завжди маємо на увазі стани, цілком визначені набором значень усіх квантових чисел (у тому числі напрямком моменту частинки, якщо вона такий має). Їх не слід поєднувати з квантовими рівнями енергії – одному й тому ж рівню енергії може відповідати ряд різних квантових станів (якщо цей рівень вироджений).

Позначимо як n_k число частинок у газі, що знаходяться в k -му квантовому стані; числа n_k називають числами заповнення різних квантових станів. Поставимо задачу про обчислення середніх значень \bar{n}_k цих чисел, причому звернемося до детального вивчення надзвичайно важливого випадку, коли усі числа

$$\bar{n}_k \ll 1. \quad (4.1.1)$$

Фізично цей випадок відповідає досить розрідженому газу. Надалі буде встановлено критерій, що забезпечує виконання цієї умови, але вже зараз зазначимо, що фактично вона виконується для усіх звичайних молекулярних

чи атомних газів. Ця умова порушується лише при таких великих густинах, при яких речовина фактично вже ні в якій мірі не може розглядатися як ідеальний газ.

Умова (4.1.1) для середніх чисел заповнення означає, що в кожен момент часу в кожному квантовому стані фактично знаходиться не більше однієї частинки. У зв'язку з цим можна нехтувати не тільки безпосередньо силовою взаємодією частинок, але і їх непрямым квантово-механічним взаємним впливом, згаданим вище. Ця обставина в свою чергу дозволяє застосувати до окремих молекул формулу розподілу Гіббса.

Дійсно, розподіл Гіббса було виведено для тіл, які є відносно малими, але в той же час макроскопічними частинами будь-яких великих замкнутих систем. Макроскопічність тіл давала можливість вважати їх квазізамкнутими, тобто у відомому сенсі знехтувати їх взаємодією з іншими частинами системи. В даному випадку квазізамкнутими є окремі молекули газу, хоча вони зовсім не є макроскопічними тілами.

Застосувавши до молекул газу формулу розподілу Гіббса, можемо стверджувати, що ймовірність молекулі перебувати в k -му стані, а тому і середнє число \bar{n}_k молекул в цьому стані, пропорційні $\exp(-\varepsilon_k/T)$:

$$\bar{n}_k = a e^{-\varepsilon_k/T}, \quad (4.1.2)$$

де a – стала, що визначається умовою нормування

$$\sum_k \bar{n}_k = N \quad (4.1.3)$$

(N – повне число частинок в газі). Розподіл молекул ідеального газу по різних станах, який визначається формулою (4.1.2), називається розподілом Больцмана, був відкритий Больцманом для класичної статистики у 1877 р.

Постійний коефіцієнт в (4.1.2) може бути виражений через термодинамічні величини газу. Для цього дамо ще одне виведення цієї формули, що спирається на застосування розподілу Гіббса до всіх частинок газу, що знаходяться у даному квантовому стані. Маємо право зробити це (навіть якщо числа n_k не малі), оскільки безпосередньої силової взаємодії між цими та іншими частинками (як і між всіма взагалі частинками ідеального

газу) немає, а квантово-механічні обмінні ефекти мають місце лише для частинок, що знаходяться в одному і тому ж стані. Вважаючи в загальній формулі розподілу Гіббса зі змінним числом частинок $E = n_k \varepsilon_k$, $N = n_k$ і приписуючи індекс k величині Ω , отримаємо розподіл ймовірностей різних значень n_k у вигляді

$$w_{n_k} = \exp \left[\frac{\Omega_k + n_k(\mu - \varepsilon_k)}{T} \right]. \quad (4.1.4)$$

Зокрема, $w_0 = \exp(\Omega_k/T)$ є ймовірність повної відсутності частинок в даному стані. У цікавому для нас випадку, коли $\bar{n}_k \ll 1$, ймовірність w_0 близька до одиниці; тому у виразі w_1 для ймовірності наявності однієї частки в k -му стані можна покласти, опускаючи члени вищого порядку малості $\exp(\frac{\Omega_k}{T}) = 1$. Тоді

$$w_1 = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}}.$$

Що ж стосується ймовірностей значень $n_k > 1$, то вони в тому ж наближенні повинні бути покладені рівними нулю. Тому

$$\bar{n}_k = \sum_{n_k} w_{n_k} n_k = w_1 \cdot 1,$$

і отримуємо розподіл Больцмана у вигляді

$$\bar{n}_k = \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{T} \right). \quad (4.1.5)$$

Таким чином, коефіцієнт у формулі (4.1.2) виявляється вираженням через хімічний потенціал газу.

§ 4.2 Розподіл Больцмана в класичній статистиці. Барометрична формула

Якби рух молекул газу (і атомів в них) підпорядковувався класичній механіці, можна було б ввести замість розподілу по квантовим станам розподіл молекул по фазовому простору, тобто по імпульсах і координатах. Нехай dN – середнє число молекул, що знаходяться в елементі об'єму фазового простору молекули $dpdq = dp_1 \dots dp_r dq_1 \dots dq_r$ (r – число ступенів свободи молекули). Напишемо його у вигляді

$$dN = n(p, q)d\tau, \quad d\tau = \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^r} \quad (4.2.1)$$

і будемо називати $n(p, q)$ густиною у фазовому просторі (хоча $d\tau$ відрізняється множителем $(2\pi\hbar)^{-r}$ від елемента об'єму фазового простору). Тепер замість (4.1.5) отримаємо

$$n(p, q) = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon(p, q)}{T}\right) \quad (4.2.2)$$

де $\varepsilon(p, q)$ – енергія молекули як функція координат і імпульсів її атомів.

Зазвичай квазікласичним виявляється не весь рух молекули, а лише рух, що відповідає частині її ступенів свободи. Зокрема, у газі, що не знаходиться у зовнішньому полі, поступальний рух молекул завжди є квазікласичним. При цьому кінетична енергія поступального руху входить в енергію ε_k молекули як незалежний доданок, а інша частина енергії зовсім не містить координат x, y, z і імпульсів p_x, p_y, p_z центру інерції молекули. Ця обставина дозволяє виділити із загальної формули розподілу Больцмана множник, який визначає розподіл молекул газу за вказаними змінним. Розподіл молекул по об'єму, який займає газ, буде просто однорідним, а для числа молекул, що приходяться на одиницю об'єму і мають імпульси (поступального руху) в заданих інтервалах dp_x, dp_y, dp_z , отримаємо формулу розподілу Максвелла

$$dN_p = \frac{N}{V(2\pi mT)^{3/2}} \exp\left[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mT}\right] dp_x dp_y dp_z, \quad (4.2.3)$$

$$dN_v = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2T}\right] dv_x dv_y dv_z \quad (4.2.4)$$

(m – маса молекули), нормовану на N/V частинок в одиниці об'єму.

Розглянемо далі газ, що знаходиться в зовнішньому полі, у якому потенціальна енергія молекули є функція тільки від координат її центру інерції: $u = u(x, y, z)$ (таким є, наприклад, гравітаційне поле). Якщо, як це практично завжди має місце, поступальний рух в цьому полі квазікласичний, то $u(x, y, z)$ входить в енергію молекули в якості незалежного доданка. Максвеллівський розподіл за швидкостями молекул залишається незмінним, а розподіл по координатах центру інерції визначиться формулою

$$dN_r = n_0 e^{-u(x,y,z)/T} dV. \quad (4.2.5)$$

Ця формула дає число молекул в елементі просторового об'єму $dV = dx dy dz$; величина ж

$$n(\vec{r}) = n_0 e^{-u(x,y,z)/T} \quad (4.2.6)$$

представляє собою густину числа частинок. Стала n_0 є густина у точках, де $u = 0$. Формула (4.2.6) називається *формулою Больцмана*.

Зокрема, у однорідному полі тяжіння, яке спрямоване вздовж вертикальної осі z , $u = mgz$, і розподіл густини газу визначається так званою *барометричною формулою*:

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/T}, \quad (4.2.7)$$

де n_0 – густина на рівні $z = 0$.

Дисипація атмосфери

Застосуємо розподіл Больцмана до розгляду атмосфери довільної планети, наприклад Землі, вважаючи, що вона знаходиться у стані рівноваги. На великих відстанях від Землі її гравітаційне поле повинно описуватися точним ньютонівським виразом, причому потенціальна енергія U прямує до нуля на нескінченності. Потенціальна енергія молекули у полі тяжіння Землі запишеться у вигляді: $U_p = -\gamma \frac{M_3 m}{r}$, r – відстань від молекули до центру Землі. Тоді густина земної атмосфери (тут температура вимірюється у кельвінах)

$$n = n_0 e^{\gamma \frac{M_3 m}{kTr}},$$

n_0 – концентрація при $U_p = 0$, тобто при $r \rightarrow \infty$, n_0 – концентрація у космічному просторі. При $r = R_3$ отримаємо:

$$n(R_3) = n_0 e^{\gamma \frac{M_3 m}{R_3 kT}}.$$

Або

$$n_0 = n(R_3) e^{-\gamma \frac{M_3 m}{R_3 kT}}. \quad (4.2.8)$$

Якщо розподіл Больцмана виконується на будь-якій відстані від Землі, зі співвідношення (4.2.8) отримаємо, що n_0 – концентрація у далекому космічному просторі цілком визначена величиною, бо концентрація на поверхні

Землі $n(R_3)$ визначена, що суперечить астрономічним спостереженням, відповідно до яких густина міжзоряного газу не залежить ні від маси Землі M_3 , ні від маси будь якої іншої планети, ні від її температури. Згідно з формулою (4.2.8) щільність газу повинна була б мати на нескінченності деяке ненульове значення. Однак скінченна кількість газу не може бути розподілена по нескінченному об'єму з ніде не зникаючою щільністю. З досить великою точністю можна вважати, що $n_0 \approx 0$, але тоді з наших припущень і з (4.2.8) витікає, що $n(R_3) = 0$, що не так. Звідси беззаперечно випливає висновок, що зроблене нами припущення про рівноважність атмосфери Землі неправильне. Рівновага має місце тільки локально, тобто в малих об'ємах, у цілому система нерівноважна. Отже, у гравітаційному полі газ (атмосфера) не може знаходитись у рівновазі і за рахунок теплового руху атмосфера планет розсіюється у простір. Відбувається, як кажуть, її дисипація, і, рано чи пізно, Земля втратить свою атмосферу, як це сталося, наприклад, із Місяцем. Час дисипації істотно залежить від маси планети та її температури. Чим більша маса і нижче температура, тим довше вона може зберегти газову оболонку – атмосферу.

§ 4.3 Рівняння стану ідеального газу

У попередньому параграфі вже відмічалось, що поступальний рух молекул газу завжди квазікласичний, причому енергію молекули можна записати у вигляді

$$\varepsilon_k(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \varepsilon'_k, \quad (4.3.1)$$

де перший доданок є кінетичною енергією її поступального руху, а через ε'_k позначені рівні енергії, що відповідають обертанню молекули та її внутрішньому стану; ε'_k не залежить ні від швидкостей, ні від координат центру інерції молекули (припускається, що зовнішнє поле відсутнє).

З урахуванням тотожності частинок вільну енергію запишемо у вигляді

$$F = -T \ln \left[\frac{1}{N!} \left(\sum_k e^{-\varepsilon(p,q)/T} \right)^N \right].$$

Скориставшись формулою Стірлінга, отримаємо

$$F = -NT \ln \left[\frac{e}{N} \sum_k e^{-\varepsilon(p,q)/T} \right].$$

Ця формула може бути застосована до будь-якого газу, який складається з тотожних частинок. Статистичну суму під знаком логарифма у цій формулі маємо замінити виразом

$$\sum_k \int \dots \int \exp \left(-\frac{\varepsilon_k(\vec{p})}{T} \right) dV \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} = V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_k e^{-\varepsilon'_k/T}, \quad (4.3.2)$$

(інтегрування по $dV = dx dy dz$ проводиться по всьому об'єму газу V).

Підставляючи знайдений результат у формулу для вільної енергії, отримаємо

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_k e^{-\varepsilon'_k/T} \right]. \quad (4.3.3)$$

Записана тут сума не може бути вирахована в загальному вигляді, без будь-яких припущень про властивості молекул. Звернемо увагу на те, що вона є функцією тільки від температури. Тому залежність вільної енергії від об'єму цілком визначається формулою (4.3.3), що дає можливість отримати ряд загальних результатів про властивості ідеального газу (за умови відсутності зовнішнього поля).

Виділивши в (4.3.3) член, що містить об'єм, запишемо цю формулу у вигляді

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T), \quad (4.3.4)$$

де $f(T)$ – деяка функція, яка визначається залежністю від температури вільної енергії (4.3.3).

Для тиску газу отримуємо звідси

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V},$$

або

$$PV = NT. \quad (4.3.5)$$

Таким чином, отримали відоме рівняння стану ідеального газу (рівняння Менделєєва-Клапейрона). Якщо температура вимірюється у кельвінах, то

$$PV = NkT . \quad (4.3.5a)$$

Для одного моля газу, ввівши універсальну газову сталу $R = N_A k = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К моль}}$, рівняння (4.3.5a) можна переписати у вигляді

$$PV = RT \quad (4.3.5b)$$

Знаючи F можна також знайти й інші термодинамічні величини. Так, термодинамічний потенціал визначається співвідношенням ($F = E - TS$, $\Phi = E - TS + VP = F + PV$)

$$\Phi = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T) + PV.$$

Замінюючи V через T з (4.3.5) (Φ є функцією незалежних змінних P і T), отримаємо

$$\Phi = -NT \ln e - NT \ln \frac{T}{P} + Nf(T) + NT,$$

ввівши нову функцію температури $\chi(T) = f(T) - T \ln T$, запишемо

$$\Phi = NT \ln P + N\chi(T). \quad (4.3.6)$$

Ентропія визначається як

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N \ln \frac{eV}{N} - Nf'(T) \quad (4.3.7)$$

або як функція P і T

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -N \ln P - N\chi'(T). \quad (4.3.8)$$

Нарешті, енергія дорівнює

$$E = F + TS = Nf(T) - NTf'(T). \quad (4.3.9)$$

Бачимо, що енергія являє собою функцію тільки від температури газу (теж саме відноситься і до теплової функції $W = E + PV = E + NT$). Ми отримали закон Джоуля: внутрішня енергія ідеального газу є функцією тільки його температури. Ця обставина завчасно очевидна – оскільки в моделі ідеального газу припускається, що молекули не взаємодіють між собою, то зміна середньої відстані між ними при зміні загального об'єму газу не може змінювати його енергію.

Разом з енергією E і тепловою функцією W функціями лише від температури є і теплоємності $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ і $C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P$. У подальшому буде зручно користуватися теплоємностями, віднесеними до однієї молекули; будемо позначати їх малими літерами c (слід підкреслити, що фізичного сенсу ця величина не має, оскільки немає сенсу говорити про температуру молекули):

$$C_v = Nc_v, C_p = Nc_p. \quad (4.3.10)$$

Оскільки для ідеального газу $W - E = NT$, то різниця $c_p - c_v$ має універсальне значення

$$c_p - c_v = 1. \quad (4.3.11)$$

Нагадаємо, що оскільки теплоємність є похідною від енергії (кількості тепла) по температурі, то при переході до звичайних одиниць (кельвінів) у формулах слід робити заміну: $C \rightarrow C/k$. Таким чином, формула (4.3.11) в звичайних одиницях має вигляд $c_p - c_v = k$.

§ 4.4 Ідеальний газ з постійною теплоємністю

Зазначимо, що у цілому ряді важливих випадків теплоємність газу виявляється – у більш чи менш значних інтервалах температури – величиною постійною, тобто не залежить від температури. Маючи на увазі цю обставину, визначимо в загальному вигляді термодинамічні величини такого газу.

Диференціюючи вираз (4.3.9) для енергії, бачимо, що функція $f(T)$ зв'язана з теплоємністю c_v наступним чином:

$$c_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial(Nf(T) - NTf'(T))}{\partial T}\right)_V = -Tf''(T).$$

Тобто $c_v = -Tf''(T)$. Двічі інтегруючи це співвідношення, отримаємо

$$f(T) = -c_v T \ln T - \zeta T + \varepsilon_0,$$

де ζ і ε_0 – сталі. Підставляючи знайдене значення $f(T)$ в (4.3.4), отримаємо для вільної енергії наступний остаточний вираз:

$$F = N\varepsilon_0 - NT \ln \frac{eV}{N} - Nc_v T \ln T - N\zeta T. \quad (4.4.1)$$

Стала ζ називається *хімічною сталою газу*. Для енергії отримаємо

$$E = N\varepsilon_0 + Nc_v T, \quad (4.4.2)$$

тобто, енергія є лінійною функцією температури.

Термодинамічний потенціал Φ газу отримуємо шляхом додавання до (4.4.1) величини $PV = NT$, причому потрібно ще виразити об'єм газу через тиск і температуру:

$$\Phi = N\varepsilon_0 + NT \ln P - Nc_p T \ln T - N\zeta T. \quad (4.4.3)$$

Теплова функція $W = E + PV$ має вигляд

$$W = N\varepsilon_0 + Nc_p T. \quad (4.4.4)$$

Диференціюючи (4.4.1) і (4.4.3) по температурі, отримаємо ентропію, виражену відповідно через T і V або T і P :

$$S = N \ln \frac{eV}{N} + Nc_v \ln T + (\zeta + c_v)N. \quad (4.4.5)$$

$$S = -N \ln P + Nc_p \ln T + (\zeta + c_p)N. \quad (4.4.6)$$

З цих виразів для ентропії можна, зокрема, безпосередньо отримати залежність, що зв'язує об'єм, температуру та тиск ідеального газу (з постійною теплоємністю) при його адіабатичному розширенні або стисненні (так звана *адіабата Пуассона*). Оскільки при адіабатичному процесі залишається постійною ентропія, то з (4.4.6) маємо: $-N \ln P + Nc_p \ln T = const$, звідки $T^{c_p}/P = const$ або, використовуючи (4.3.11) $c_p - c_v = 1$, вводячи показник адіабати $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$, і враховуючи що $c_v = \frac{1}{\gamma-1}$, $c_p = \frac{\gamma}{\gamma-1}$, після простих перетворень, отримаємо

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = const, \quad (4.4.7)$$

Використовуючи також рівняння стану $PV = NT$, отримаємо співвідношення між T і V та між P і V .

$$TV^{\gamma-1} = const, \quad PV^\gamma = const. \quad (4.4.8)$$

Останнє рівняння називається рівнянням Пуассона.

§ 4.5 Закон рівнорозподілу енергії за ступенями свободи

Перш ніж приступати до детального обчислення термодинамічних величин газів з урахуванням різних квантових ефектів, корисно розглянути ту ж задачу з точки зору класичної статистики. У подальшому побачимо, в яких випадках і в якій мірі отримані при цьому результати можуть бути застосовними до реальних газів.

Молекула представляє собою конфігурацію атомів, які здійснюють малі коливання навколо деяких положень рівноваги, що відповідають мінімуму потенціальної енергії їх взаємодії. Остання має вигляд

$$u = \varepsilon_0 + \sum_{i,k=1}^{r_{\text{кол}}} a_{ik} q_i q_k,$$

де ε_0 – потенціальна енергія взаємодії атомів, коли усі вони знаходяться у положеннях рівноваги; другий же член є квадратичною функцією координат, які визначають відхилення атомів від положення рівноваги. Число $r_{\text{кол}}$ координат цієї функції є число коливальних ступенів свободи молекули.

Останнє можна визначили по числу n атомів в молекулі. Саме n -атомна молекула має усього $3n$ ступенів свободи. З них три відповідають поступальному руху молекули як цілого і три – її обертання як цілого. Якщо усі атоми розташовані по одній прямій (зокрема, у двоатомних молекул), то обертальних ступенів свободи усього два. Таким чином, нелінійна n -атомна молекула має всього $3n - 6$ коливальних ступенів свободи, а лінійна $3n - 5$. При $n = 1$ коливальних ступенів свободи, звісно, зовсім нема, оскільки всі три ступені свободи атома відповідають поступальному руху.

Повна енергія ε молекули є сумою потенціальної і кінетичної енергій. Остання є квадратичною функцією усіх імпульсів, число яких дорівнює повному числу $3n$ ступенів свободи молекули. Тому енергія ε має вигляд $\varepsilon = \varepsilon_0 + f_u(p, q)$, де $f_u(p, q)$ – квадратична функція імпульсів і координат; повне число змінних у цій функції $l = 6n - 6$ (для нелінійної молекули) або $l = 6n - 5$ (для лінійної); у одноатомного газу $l = 3$, оскільки координати взагалі не входять у вираз для енергії.

Підставляючи цей вираз для енергії у формулу

$$F = -NT \ln \frac{e}{N} \int e^{-\varepsilon(p,q)/T} d\tau,$$

отримаємо

$$F = -NT \ln \frac{e \cdot e^{-\varepsilon_0/T}}{N} \int e^{-f_{II}(p,q)/T} d\tau.$$

Для того щоб визначити температурну залежність наявного тут інтегралу, виконаємо підстановку $p = p' \sqrt{T}$, $q = q' \sqrt{T}$ для усіх l змінних, від яких залежить функція $f_{II}(p, q)$. За рахунок квадратичності цієї функції буде:

$$f_{II}(p, q) = T f_{II}(p', q'),$$

і T у показнику підінтегрального виразу скоротиться. Перетворення ж диференціалів цих змінних, що входять в $d\tau$, дає множник $T^{l/2}$, що виноситься за знак інтегралу. Інтегрування по коливальних координатах q відбувається по тій області їх значень, що відповідає коливанням атомів всередині молекул. Однак, оскільки підінтегральна функція швидко зменшується зі збільшенням q , то інтегрування можна розповсюдити на всю область від $-\infty$ до $+\infty$, як і для усіх імпульсів. Зроблена заміна змінних не змінить тоді області інтегрування і увесь інтеграл буде деякою незалежною від температури сталою. Враховуючи також, що інтегрування по координатах центру інерції молекули дасть об'єм V що займає газ, отримаємо в результаті для вільної енергії вираз вигляду

$$F = -NT \ln \frac{AV e^{-\varepsilon_0/T} T^{l/2}}{N}$$

(A – стала). Розкриваючи логарифм, отримаємо вираз типу (4.4.1) зі сталою теплоємністю, яка дорівнює

$$c_v = \frac{l}{2}. \quad (4.5.1)$$

Відповідно, теплоємність $c_p = c_v + 1$ дорівнює

$$c_p = \frac{l+2}{2}. \quad (4.5.2)$$

Таким чином, чисто класичний ідеальний газ повинен мати постійну теплоємність. Формула (4.5.1) дозволяє при цьому сформулювати наступне правило: на кожну змінну в енергії $\varepsilon(p, q)$ молекули приходиться по рівній

долі $1/2$ в теплоємності c_v газу ($k/2$ у звичайних одиницях), або, що те ж саме, по рівній долі $T/2$ в його енергії. Це правило називають *законом рівнорозподілу енергії за ступенями свободи*.

Маючи на увазі, що від поступальних та обертальних ступенів свободи в енергію $\varepsilon(p, q)$ входять лише відповідні їм імпульси, можемо сказати, що кожен з цих ступенів свободи вносить у теплоємність вклад рівний $1/2$. Від кожного ж коливального ступеня свободи в енергію $\varepsilon(p, q)$ входить по дві змінні (координата та імпульс), і її вклад в теплоємність рівний 1.

Для даної моделі легко знайти у загальному вигляді розподіл молекул газу по їх енергіям. Для зручності будемо відраховувати енергію молекули від значення ε_0 , тобто виключимо цю сталу з виразу для $\varepsilon(p, q)$. Розглянемо об'єм фазового простору молекули, точки якого відповідають значенням $\varepsilon(p, q)$, меншим (або рівним) деякого заданого значення ε . Іншими словами, визначимо інтеграл $\tau(\varepsilon) = \int d\tau$, взятий по області $\varepsilon(p, q) \leq \varepsilon$. Відповідно до сказаного вище, $\varepsilon(p, q)$ є квадратичною функцією l змінних. Введемо замість тих l із величин p, q , від яких залежить енергія $\varepsilon(p, q)$, нові змінні $p' = p/\sqrt{\varepsilon}$, $q' = q/\sqrt{\varepsilon}$. Тоді умова $\varepsilon(p, q) \leq \varepsilon$ перейде в

$$\varepsilon(p', q') \leq 1,$$

а $\int d\tau$ перейде в $\varepsilon^{l/2} \int d\tau'$. Інтеграл $\int d\tau'$ не залежить, очевидно від ε , так що $\tau = \text{const} \cdot \varepsilon^{l/2}$. Звідси

$$d\tau(\varepsilon) = \text{const} \cdot \varepsilon^{\frac{l}{2}-1} d\varepsilon,$$

і розподіл ймовірностей для енергії

$$dw_\varepsilon = A e^{-\frac{\varepsilon}{T}} \varepsilon^{\frac{l}{2}-1} d\varepsilon.$$

Визначаючи A із умови нормування, знаходимо

$$dw_\varepsilon = \frac{1}{T^{l/2} \Gamma(l/2)} e^{-\frac{\varepsilon}{T}} \varepsilon^{\frac{l}{2}-1} d\varepsilon.$$

Тут $\Gamma(l/2)$ введена раніше гамма-функція Ейлера від напівцілого аргументу.

Література

1. Эйнштейн А. Собр. науч. трудов М.: Наука, 1967. Т. 4, с. 270.
2. Cox R.T. Statistical Mechanics of Irreversible Change. Baltimore. 1955
3. Landau L.D., Lifshitz E.M. Statistical Physics, Part 1, Elsevier, 2013, 544 p.
4. Федорченко А.М. Теоретична фізика. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика. Т.2.–К.:Вища школа, 1993. – 451 с.
5. Садовский М. В. Лекции по статистической физике : курс лекцій. Екатеринбург, 1999. 263 с.
6. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. — М.: Мир, 2002. — 464 с.

Зміст

Вступ.....	3
Розділ I. Основні статистичні поняття і співвідношення	5
§ 1.1 Функція статистичного розподілу	5
§ 1.2 Статистична незалежність.....	12
§ 1.3 Теорема Ліувілля.....	16
§ 1.4 Інтеграли руху E, P, M	18
§ 1.5 Густина рівнів енергетичного спектру макроскопічної системи. Властивості статистичної матриці	22
А. Статистична матриця. Чисті і змішані стани	25
Б. Статистичний розподіл у квантовій статистиці.....	30
§ 1.6 Ентропія. Мікροканонічний розподіл. Вираз ентропії через статистичну матрицю.....	33
§ 1.7 Закон зростання ентропії	41
Розділ II. Термодинамічні величини і співвідношення.....	47
§ 2.1 Температура.....	47
§ 2.2 Адіабатичний процес.....	50
§ 2.3 Тиск.. ..	53
§ 2.4 Робота та кількість тепла.....	57
§ 2.5 Теплова функція.....	60
§ 2.6 Вільна енергія та термодинамічний потенціал.....	61
§ 2.7 Перетворення термодинамічних величин.....	64
§ 2.8 Термодинамічна шкала температур.....	69
§ 2.9 Процес Джоуля — Томсона.....	70
§ 2.10 Максимальна робота, яку може виконати система. Цикл Карно.....	73
§ 2.11 Максимальна робота для тіла, яке взаємодіє з зовнішнім середовищем	76
§ 2.12 Термодинамічні нерівності. Метастабільні стани.....	81

§ 2.13 Принцип Ле-Шательє.....	84
§ 2.14 Теорема Нернста.....	88
§ 2.15 Системи зі змінним числом частинок. Хімічний потенціал. Термодинамічний потенціал Ω	90
§ 2.16 Рівновага системи у зовнішньому полі.....	93
РОЗДІЛ III. Розподіл Гіббса.....	96
§ 3.1 Розподіл Гіббса. Властивості розподілу Гіббса.....	96
§ 3.2. Розподіл Максвелла.....	100
§ 3.3. Вільна енергія в розподілі Гіббса.....	104
§ 3.4. Термодинамічна теорія збурень.....	107
§ 3.5. Розподіл Гіббса для системи зі змінним числом частинок. Велика статистична сума. Перехід до класичної статистики.....	112
§ 3.6. Виведення термодинамічних співвідношень з розподілу Гіббса.....	116
РОЗДІЛ IV. Ідеальний газ.....	120
§ 4.1 Розподіл Больцмана.....	120
§ 4.2 Розподіл Больцмана в класичній статистиці. Барометрична формула..	123
§ 4.3 Рівняння стану ідеального газу.....	126
§ 4.4 Ідеальний газ з постійною теплоємністю.....	129
§ 4.5 Закон рівнорозподілу енергії за ступенями свободи.....	131
Література	134