

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
”УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”
КАФЕДРА ТЕОРЕТИЧНОЇ ФІЗИКИ

В.В. Рубіш

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ З КУРСУ
”ТЕРМОДИНАМІКА ТА СТАТИСТИЧНА
ФІЗИКА”

УЖГОРОД–2015

Рубіш В.В. Конспект лекцій з курсу "Термодинаміка та статистична фізика" – Ужгород: ДВНЗ УжНУ, 2015. – 155 с.

Рецензенти: Гайсак М.І. – доктор фізико-математичних наук, професор,
Карбованець М.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

Автори: кандидат фізико-математичних наук, доцент Рубіш Василь Васильович.

Затверджено і рекомендовано на засіданні кафедри теоретичної фізики УжНУ 24 травня 2015 року, протокол № 5.

Схвалено на засіданні науково-методичної ради фізичного факультету УжНУ чч ммммммм 2015 року, протокол №Х.

Конспект лекцій містить короткі відомості термодинаміки та статистичної фізики.

ЗМІСТ

1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ТЕРМОДИНАМІКИ	7
1.1. Вступ	7
1.2. Опис макроскопічної системи за допомогою термодинамічних величин	8
1.3. Внутрішня енергія	11
1.4. Робота	11
1.5. Теплота	13
1.6. Температура	13
1.7. Перший закон термодинаміки	17
1.8. Рівняння стану ідеального газу	18
1.8.1. Ізопроееси	18
1.8.2. Адіабатичний процес	18
1.8.3. Політропічний процес	24
1.9. Другий закон термодинаміки	29
1.9.1. Другий закон термодинаміки для рівноважних процесів .	29
1.9.2. Другий закон термодинаміки для нерівноважних процесів	32
1.10. Третій закон термодинаміки	33
1.11. Термодинамічні цикли. Цикл Карно. Теореми Карно	35
1.12. Метод циклів	37
1.13. Метод термодинамічних потенціалів	41
1.14. Методи охолодження газів. Процес Джоуля-Томсона.	47
1.15. Системи із змінним числом частинок. Хімічний потенціал	53
1.16. Стержень у зовнішньому магнітному полі. Явище магнітостри- кції та п'єзомагнітний ефект	54
1.17. Умови термодинамічної рівноваги	59
1.18. Рівновага фаз і фазові переходи. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса	61
1.19. Правило фаз Гіббса. Потрійна точка	68
1.20. Температурна залежність поверхневого натягу рідини	70

1.21. Механічна рівновага для сферичної поверхні	72
1.22. Рівняння Ван-дер-Ваальса і фазова рівновага. Правило Максвелла	76
1.23. Класифікація фазових переходів. Фазові переходи першого роду	78
1.24. Фазові переходи другого роду	80
1.25. Фазовий перехід провідник – надпровідник	82
2. РІВНОВАГА В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ	85
2.1. Рівновага в гомогенній системі	85
2.1.1. Умова хімічної рівноваги	86
2.1.2. Закон діючих мас	87
2.1.3. Закон розведення Оствальда	90
2.1.4. Теплова іонізаційна рівновага. Формула Саха	91
2.1.5. Осмотичний тиск. Рівняння Вант-Гоффа	92
2.2. Основні положення термодинаміки нерівноважних процесів . . .	94
2.2.1. Локальна рівновага і основне рівняння термодинаміки нерівноважних процесів	94
2.2.2. Рівнянь балансу і закони збереження різних величин . .	96
2.2.3. Лінійні процеси. Перехресні ефекти. Співвідношення взаємності Онсагера.	99
2.2.4. Стійкість стаціонарних станів. Принцип Ле Шательє . .	101
2.3. Термоелектричні явища	101
3. СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА	107
3.1. Основні поняття статистичної фізики	107
3.1.1. Мікроскопічна модель і макроскопічні змінні як статисти- стичні середні	107
3.1.2. Опис руху в класичній механіці	109
3.1.3. Класична статистична модель. Фазовий простір. Фазові середні	110
3.1.4. Квантова статистична модель	112

3.1.5.	Теорема Ліувіля про збереження фазового об'єму	113
3.1.6.	Рівняння руху статистичного фазового ансамблю	114
3.1.7.	Флуктуації. Ергодична гіпотеза	116
3.1.8.	Класична система. Фазовий простір	120
3.1.9.	Квазікласичне наближення	123
3.1.10.	Статистична ентропія	124
3.2.	Статистичні розподіли	126
3.2.1.	Мікроканонічний розподіл Гіббса	126
3.2.2.	Канонічний розподіл Гіббса	129
3.2.3.	Перехід до класичної статистики	133
3.2.4.	Статистична температура. Принцип Больцмана	136
3.2.5.	Обчислення термодинамічних величин за допомогою канонічного розподілу	140
3.2.6.	Великий канонічний розподіл Гіббса	142
3.2.7.	Розподіл Максвелла – Больцмана	144
3.2.8.	Розподіл Максвелла	147
3.2.9.	Розподіл Больцмана для газу в зовнішньому полі	149
3.2.10.	Статистична сума класичного одноатомного ідеального газу	151
3.2.11.	Термодинамічні функції і рівняння стану класичного одноатомного ідеального газу	152
3.2.12.	Розподіл молекул класичного одноатомного ідеального газу за мікростанами	153
	РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	155

ПЕРЕДМОВА

Даний курс "Термодинаміки і статистичної фізики" розроблено для студентів фізико-математичних спеціальностей гуманітарно-природничого факультету ДВНЗ УжНУ. Він є одним із завершальних розділів теоретичної фізики в системі підготовки бакалаврів і магістрів даного напрямку. Значне місце в ньому відведено основам статистичної фізики, зокрема канонічному розподілу в різних його формах та обґрунтуванню законів термодинаміки за допомогою методів статистичної фізики. Це забезпечує необхідну методичну єдність при застосуванні статистичної теорії до вивчення властивостей окремих систем, а також при з'ясуванні природи законів термодинаміки.

Основне завдання курсу полягає в тому, щоб поступово, починаючи з елементарних понять, ознайомити студентів з методами термодинаміки, статистичної фізики і кінетики та їх застосуванням до розв'язання конкретних фізичних задач.

Курс базується на знаннях студентів, отриманих в курсах загальної фізики, математичного аналізу, теорії ймовірності, класичної (теоретичної) механіки.

1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ТЕРМОДИНАМІКИ

1.1. Вступ

Термодинаміка і статистична фізика займаються вивченням фізичних процесів, що відбуваються в **макроскопічних** системах, тобто у тілах, що містять велике число **мікрочастинок** (залежно від конкретного виду системи цими мікрочастинками можуть бути атоми, молекули, іони, електрони, фотони і т. д.).

Існує два методи вивчення станів макроскопічних систем – **термодинамічний** і **статистичний**. Термодинамічний метод не спирається ні на які модельні уявлення про атомно-молекулярну структуру речовини і є за своєю суттю феноменологічним методом. Це означає, що *завданням термодинамічного методу* є встановлення зв'язків між безпосередньо спостережуваними (вимірюваними в макроскопічних дослідах) величинами, такими як тиск, об'єм, температура, концентрація розчину, напруженість електричного або магнітного поля, світловий потік і т. д. Навпаки, ніякі величини, пов'язані з атомно-молекулярною структурою речовини (розміри атомів або молекул, їх маси, кількість і т. д.), не входять в розгляд при термодинамічному підході до розв'язання задач.

В протилежність цьому, статистичний метод вивчення властивостей макроскопічних тіл із самого початку заснований на модельних атомно-молекулярних уявленнях, і *основне завдання статистичної фізики* можна сформулювати таким чином: знаючи закони поведінки частинок, з яких побудована система (молекули, атоми, іони, кванти і т. д.), встановити закони поведінки макроскопічної кількості речовини.

Таким чином, між термодинамікою і статистичною фізикою існує велика відмінність в підходах до досліджуваних явищ. Але ці підходи не протирічать один одному: закони термодинаміки можуть бути обґрунтовані за допомогою методів статистичної фізики. Можливість статистичного обґрунтування, втім, ніскільки не зменшує ролі термодинаміки в сучасній науці. Прості, універсальні і тому надзвичайно потужні термодинамічні методи і зараз широко застосовуються на практиці. Вони цілком зберегли своє значення.

Термодинаміка і статистична фізика не мають чітко визначеної області досліджуваних фізичних явищ на відміну від оптики, механіки, електродинаміки та інших розділів фізики, а є швидше методами вивчення будь-яких макроскопічних систем. Часто при цьому говорять про єдиний метод статистичної термодинаміки.

Методами статистичної термодинаміки можна вивчати будь-які системи, що складаються з достатньо великого числа частинок: газу, рідини, тверді тіла, плазму, електроліти, світлове випромінювання і навіть важкі ядра, що містять сотні нуклонів.

Слід також відзначити, що статистична термодинаміка вивчає **рівноважні стани** макроскопічних систем, які, зокрема, характеризуються тим,

що вони є стаціонарними, незмінними в часі, і в цих станах відсутні процеси перенесу маси, енергії, заряду і т. д. На відміну від цього фізична кінетика вивчає **нерівноважні стани і процеси**, зокрема процеси перенесення і вирівнювання, тобто процеси переходу системи з нерівноважного в рівноважний стан.

1.2. Опис макроскопічної системи за допомогою термодинамічних величин

Будь-який макроскопічний об'єкт може розглядатися як **термодинамічна система**. Стан будь-якої термодинамічної системи може бути заданий за допомогою сукупності фізичних величин, які називаються **параметрами системи**. Незалежні параметри, які характеризують макроскопічний стан системи, називаються **макроскопічними параметрами**. Якими саме параметрами достатньо повно можна описати конкретний об'єкт або процес дає узагальнення експериментальних даних. Так, наприклад, стани газу або рідини (однорідні системи) можуть бути задані за допомогою наступних параметрів: P (тиск), V (об'єм), t (температура); стани плівки рідини – за допомогою параметрів: α (коефіцієнт поверхневого натягу), σ (площа плівки) і t ; стани стержня – за допомогою параметрів: l (довжина), σ (площа поперечного перерізу), f (сила розтягу), E (модуль Юнга) та t і т. д.

Макроскопічні параметри діляться на **зовнішні** та **внутрішні**. Внутрішні параметри залежать від властивостей системи (координат і швидкостей молекул, які входять в систему), зовнішні параметри цілком визначаються дією тіл, що не входять в систему. Якщо, наприклад, газ поміщено в посудину, то її об'єм є зовнішнім параметром (тому, що об'єм посудини залежить від положення її стінок), а тиск – внутрішній (оскільки, тиск газу на деякий участок стінки залежить від координат і швидкостей молекул газу). Але вказаний поділ є умовним і залежить від конкретної ситуації. Тому в інших умовах об'єм газу може виявитися внутрішнім параметром, а тиск – зовнішнім (наприклад, якщо газ в циліндрі стиснутий поршнем).

Розрізняють ще параметри **інтенсивні** та **екстенсивні**. До першої групи належать величини, які безпосередньо не залежать від маси або кількості речовини в системі. Це, наприклад, тиск, температура. Параметри, пропорційні масі або числу частинок, відносяться до другої групи. Екстенсивними величинами є, наприклад, енергія і об'єм системи. Якщо дві однакові системи, що знаходяться в однакових умовах, з'єднати разом, то значення інтенсивних параметрів не зміняться, а об'єм і енергія об'єднаної системи будуть удвічі більшими, ніж кожної з підсистем. Екстенсивні параметри характеризують систему як ціле і володіють властивістю аддитивності, інтенсивні ж параметри приймають певні значення в кожній точці.

Якщо параметри системи не змінюються з часом, то такий стан називається **стаціонарним**. Можливі також стани, в яких деякий параметр си-

стеми має різні значення в різних точках, наприклад, система, температура якої змінюються від точки до точки, або газ, в різних точках якого тиск різний. Дослід показує, проте, що в таких станах термодинамічних систем існують потоки (потік тепла, потік маси газу і т. д.) і ці стани не залишаються незмінними. Через деякий час встановлюється стан, в якому кожен такий параметр має одне і те ж значення в усіх точках системи і залишається незмінним як завгодно довго, якщо не змінюються зовнішні умови. Такі стани називаються **рівноважними**. Якщо рівновага не встановилася і в системі є градієнти макроскопічних параметрів (тиску, густини, температури і т. д.), то стан називається **нерівноважним**.

Більш строго це можна сформулювати так: *стаціонарний стан системи, в якому досягнута повна однорідність у всіх можливих відношеннях і відсутні будь-які потоки, називається **рівноважним** або **станом термодинамічної рівноваги**.*

Система, що не обмінюється із зовнішніми тілами ні енергією, ні частинками, називається **замкнутою**. Досвід показує, що у всіх замкнених системах, де температура, тиск, концентрація речовини та інші величини мають різні значення в різних точках, відбувається процес вирівнювання, що продовжується до тих пір, поки система не стане однорідною. *Замкнута система з часом переходить в рівноважний стан і самовільно з нього не виходить*. Сформульований тезис складає так зване **нульове начало термодинаміки**.

Перехід з одного термодинамічного стану в інший називається **термодинамічним процесом**.

Процес переходу термодинамічної системи з нерівноважного стану в рівноважний називається **процесом релаксації**. При цьому для вирівнювання кожного параметра існує свій характерний час – **час релаксації** для даного параметра. Роль повного часу релаксації відіграватиме, очевидно, максимальний з цих часів.

Уявимо собі процес, що протікає в термодинамічній системі з швидкістю, значно меншою швидкості релаксації; це означає, що на будь-якому етапі цього процесу значення всіх параметрів встигатимуть вирівнюватися і такий процес буде ланцюжком нескінченно близьких один до одного рівноважних станів. Такі достатньо повільні процеси прийнято називати **рівноважними процесами**. Зрозуміло, що всі реальні процеси є нерівноважними і можуть лише більшою чи меншою мірою наближатися до рівноважних.

Рівноважний процес є **оборотним**, тобто таким, при якому повернення до значень параметрів стану, що мали місце в попередній момент часу, повинно приводити термодинамічну систему в попередній стан без будь-яких змін в оточуючих систему тілах.

Якщо в результаті термодинамічного процесу система повертається в початковий стан, то такий процес називається **круговим** або **циклічним**. Кругові процеси, так само як і будь-які інші термодинамічні процеси, можуть бути як рівноважними (а отже – оборотними), так і нерівноважними (необоротними). При оборотному круговому процесі після повернення тер-

модинамічної системи в початкове положення в тілах, що її оточують, не виникає ніяких термодинамічних збурень, і їх стани залишаються рівноважними. В цьому випадку зовнішні параметри системи після здійснення циклічного процесу повертаються до своїх початкових значень. При необоротному круговому процесі після його завершення навколишні тіла переходять в нерівноважні стани і зовнішні параметри термодинамічної системи змінюються.

Фізичні величини, що описують рівноважний макроскопічний стан, називаються **термодинамічними**.

Для рівноважного стану характерне найменше число параметрів, що описують систему. При цьому виявляється, що *в стані термодинамічної рівноваги всі внутрішні параметри є функції зовнішніх параметрів і температури*. Крім того, вони не є незалежними, а зв'язані одним або декількома рівняннями, які називаються **рівняннями стану**.

Термічне рівняння стану зв'язує макроскопічні параметри системи. Для системи з постійним числом частинок його загальний вигляд можна записати так:

$$f(P, V, T) = 0. \quad (1.1)$$

Калоричне рівняння стану показує, як внутрішня енергія виражається через тиск, об'єм і температуру. Для системи з постійним числом частинок воно виглядає так:

$$U = U(P, V, T) \quad (1.2)$$

або, враховуючи, що тиск можна виразити з термічного рівняння (1.1):

$$U = U(V, T). \quad (1.3)$$

Вивчення цих залежностей і становить зміст термодинаміки.

Як приклад таких залежностей можна привести рівняння стану (термічне) ідеального газу

$$PV = \frac{m}{\mu}RT, \quad (1.4)$$

де m і μ – відповідно маса і молярна маса газу; $R = 8,31$ Дж/(моль · К) – універсальна газова стала. Це означає, наприклад, що задання об'єму, температури і числа частинок однозначно визначає стан ідеального газу, оскільки енергія, тиск, ентропія і інші величини знаходяться через V , T і N .

Методами термодинаміки вигляд рівнянь стану не може бути встановлений, і в термодинаміці подібні залежності є узагальненням досліду. В статистичній фізиці (термодинаміці) їх виводять теоретично зі своїх початкових положень.

1.3. Внутрішня енергія

Важливою характеристикою термодинамічної системи є її **внутрішня енергія** U , яка залежить тільки від термодинамічного стану системи. Існування цієї функції випливає з механіки, де доводиться, що кожна механічна система має енергію, яка є однозначною функцією стану, тобто залежить від координат і імпульсів і залишається незмінною для ізольованої системи. Відмінність від механіки полягає в тому, що термодинамічний стан описується іншими параметрами, наприклад, об'ємом V і тиском P . Тому внутрішня енергія є функцією саме цих параметрів $U(V, P)$.

Зазначимо, що енергія завжди є функцією стану, тобто кожному стану відповідає тільки одне значення енергії. Обернене твердження, взагалі кажучи, неправильне.

Для системи, на яку не діють зовнішні сили і вона знаходиться в стані макроскопічного спокою, внутрішня енергія є повною енергією системи.

Оскільки, внутрішня енергія є однозначною функцією стану системи, то її зміна ΔU при переході із стану 1 в стан 2 не залежить від виду процесу і рівна $\Delta U = U_2 - U_1$. Якщо система здійснює круговий процес 1 – 2 – 1, то повна зміна її внутрішньої енергії рівна нулю.

Внутрішня енергія може бути визначена тільки з точністю до постійної константи U_0 , яка не може бути знайдена методами термодинаміки. Однак, це не є суттєвим, тому що при термодинамічному аналізі системи доводиться мати справу не з абсолютним значенням внутрішньої енергії, а з її зміною ΔU в різних процесах, яка не залежить від U_0 . Тому можна покласти $U_0 = 0$, а під внутрішньою енергією системи розуміти, ту її частину, яка змінюється у розглядуваних процесах.

Досвід показує, що існують дві якісно різні причини зміни внутрішньої енергії – **робота** та **теплообмін**.

1.4. Робота

Необхідною умовою виконання системою роботи є переміщення взаємодіючих з нею зовнішніх тіл, тобто зміна зовнішніх параметрів стану системи. Відповідно зміна стану системи приводить до зміни її внутрішньої енергії.

Поняття роботи прийшло в термодинаміку з механіки. **Елементарна робота** δA , яку система виконує над зовнішніми тілами, рівна

$$\delta A = F dx \quad (1.5)$$

де – x деякий зовнішній параметр стану системи, а F – відповідна йому узагальнена сила. Елементарна робота $\delta A'$, яку виконують зовнішні тіла над системою, чисельно рівна δA і протилежна їй за знаком: $\delta A' = -\delta A$. Зауважимо, що елементарна робота позначена через δA , а не dA , тому що термодинаміці, як і в механіці вона не є повним диференціалом деякої функції лише зовнішнього параметра стану x .

У випадку розширення або стиснення газу елементарна робота виражається формулою

$$\delta A = P dV. \quad (1.6)$$

Робота рівноважного розширення газу від об'єму V_1 до об'єму V_2 рівна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV, \quad (1.7)$$

і графічно визначається площею фігури, що лежить під кривою $P(V)$ (рис. 1.1 а)

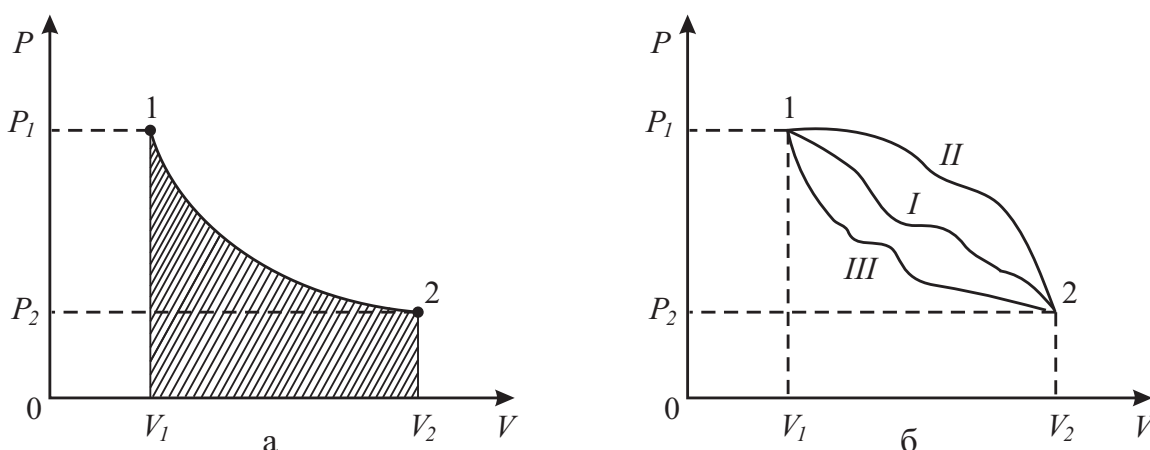


Рис. 1.1

Оскільки тиск газу не визначається однозначно його об'ємом, а є функцією стану газу (який ми можемо задати, наприклад, за допомогою змінних V і T), то тиск газу в проміжних точках може бути більшим або меншим тиску на графіку I (рис. 1.1 б, графіки II і III), і відповідно, робота залежить не тільки від параметрів початкового (P_1, V_1) і кінцевого станів (P_2, V_2), але і від характеру процесу (I, II чи III). Відповідно криволінійний інтеграл $\int P dV$ залежить від шляху інтегрування і $\oint P dV$ не рівний нулю, а підінтегральний вираз $\delta A = P dV$ не є повним диференціалом деякої функції стану газу (в той час як цей інтеграл від повного диференціала повинен бути тотожно рівним нулю). Фізично це означає, що не існує величини A приростом якої була би величина δA . Таким чином, *робота є функцією не стану газу, а функцією термодинамічного процесу і має зміст лише при зазначенні умов стиснення та розширення газу.*

Задача 1.1. Знайти роботу, яку виконує газ при розширенні від об'єму V_1 до об'єму V_2 , якщо залежність тиску P від об'єму V виражається формулою: $P(V) = \frac{\alpha}{V^n}$, де α, n – відомі константи.

Розв'язок.

Відповідно до формули (1.7) маємо:

$$\begin{aligned} A_{12} &= \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\alpha}{V^n} dV = \alpha \int_{V_1}^{V_2} V^{-n} dV = \\ &= \frac{\alpha}{1-n} \left[\frac{1}{V_2^{n-1}} - \frac{1}{V_1^{n-1}} \right] = \frac{\alpha}{n-1} \left[\frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right]. \end{aligned}$$

1.5. Тепло

Досвід показує, що система може отримувати і віддавати енергію без зміни зовнішніх параметрів, тобто без виконання роботи. Такий спосіб передачі енергії від системи до системи (при постійних зовнішніх параметрах) називається **теплопередачею** або **теплообміном**. Тобто, теплопередачею називається передача енергії від одного тіла до іншого без перенесення речовини і здійснення механічної роботи. Кількість енергії, передана в результаті теплообміну, називається **теплотою**. Тепло позначається буквою Q . Елементарна теплота процесу часто виражається співвідношенням:

$$\delta Q = C dT \quad (1.8)$$

де C – теплоємність системи. Проте ця формула не завжди застосовна, оскільки система може віддавати і отримувати теплоту ізотермічно, без зміни температури. Таким чином, кількість теплоти δQ , передана системі, є характеристикою здійснюваного процесу, а не стану системи і подібно елементарній роботі δA не є повним диференціалом.

1.6. Температура

У попередньому параграфі ми вже користувалися поняттям температури, вважаючи його інтуїтивно зрозумілим. Розглянемо його більш детально.

Температура – це характеристика стану термодинамічної рівноваги. Вона залежить від параметрів стану, наприклад, від тиску і об'єму газу, і є функцією внутрішньої енергії системи. Ця функція зазвичай має монотонну залежність від внутрішньої енергії системи, тобто зростає із зростанням внутрішньої енергії.

Температура термодинамічних систем, що знаходяться в стані рівноваги, володіє наступними властивостями:

Якщо дві рівноважні термодинамічні системи, знаходяться в тепловому контакті і мають однакову температуру, то сукупна термодинамічна система теж знаходиться в стані термодинамічної рівноваги при тій же температурі.

Якщо яка-небудь рівноважна термодинамічна система має одну і ту ж температуру з двома іншими системами, то ці три системи знаходяться в термодинамічній рівновазі при одній і тій же температурі (**властивість транзитивності**).

Таким чином, температура є міра стану термодинамічної рівноваги.

Якщо між тілами, що знаходяться в тепловому контакті одне з одним, теплопередача відсутня, то тіла мають однакові температури і знаходяться в стані термодинамічної рівноваги один з одним.

Якщо в ізольованій системі, що складається з двох тіл, ці тіла знаходяться при різних температурах, то теплопередача здійснюватиметься так, щоб енергія передавалася від більш нагрітого тіла до менш нагрітого. Цей процес триватиме до тих пір, поки температури тіл не стануть однаковими, і ізольована система, що складається з двох тіл не досягне стану термодинамічної рівноваги.

Для виникнення процесу теплопередачі необхідне створення потоків теплоти, тобто потрібний вихід із стану теплової рівноваги. Тому рівноважна термодинаміка не описує процес теплопередачі, а тільки його результат – перехід в новий рівноважний стан. Описом самого процесу теплопередачі займається фізична кінетика.

Ще слід відзначити, що якщо одна термодинамічна система має вищою температурою, ніж інша, то вона не обов'язково матиме і більшу внутрішню енергією, не дивлячись на зростання внутрішньої енергії кожної системи з підвищенням її температури. Наприклад, більший об'єм води може мати більшу внутрішню енергією навіть при нижчій температурі, ніж у меншого об'єму води. Проте, в цьому випадку теплопередача (перенесення енергії) походить не від тіла з більшою внутрішньою енергією до тіла з меншою внутрішньою енергією, а навпаки, оскільки напрям перенесення енергії визначається не величинами внутрішніх енергій систем, а їх температурами.

Зміна температури викликає зміну інших внутрішніх параметрів системи. При фіксованих зовнішніх параметрах цей зв'язок однозначний, що дозволяє судити про температуру тіла за значеннями відповідної фізичної величини. На цьому та на властивості транзитивності термодинамічної рівноваги базується принцип роботи всіх термометрів. Залежно від конструкції термометра температура може бути визначена: довжиною стовпчика ртуті, об'ємом газу, електричним опором, термоерс і т. д. Температуру, яка визначається показами конкретного термометра, називають **емпіричною температурою** t .

У побуті використовують стоградусну температурну шкалу, запропоновану у 1742 р. шведським астрономом та фізиком А. Цельсієм. У фізиці використовують **абсолютну (термодинамічну)** температуру T , введenu на підставі другого закону термодинаміки (див. розділ 1.9) англійським фізиком У. Томсоном (лордом Кельвіном).

Згідно Міжнародної системи одиниць (SI), реперною точкою термодинамічної шкали температур є температура потрійної точки води (див. підрозділ 1.19), яка дорівнює $273,16\text{ K}$ (точно), а одиницею термодинамічної температури є кельвін (K), величина якого дорівнює градусу шкали Цельсія.

Абсолютна температура T пов'язана з температурою t за шкалою Цель-

сія таким співвідношенням:

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15 (C), \quad (1.9)$$

отже, температурі $t = 0^{\circ}C$ за нормального атмосферного тиску відповідає абсолютна температура $T = 273,15 K$.

Відповідно до рівняння стану ідеального газу (1.4) при абсолютній температурі $T = 0$ добуток PV обертається в нуль. Це значення температури називається **абсолютним нулем температури**. Так само як і добуток тиску на об'єм PV , абсолютна температура не може набувати від'ємних значень. З (1.9) випливає, що абсолютному нулю температури відповідає $t = -273,15^{\circ}C$.

Другий варіант

У попередньому параграфі ми вже користувалися поняттям температури, вважаючи його інтуїтивно зрозумілим. Вихідним пунктом для введення поняття температури є вельми суб'єктивний і розпливчатий термін – ступінь нагрітості тіла.

Ми можемо ввести тепер температуру більш логічним, аксіоматичним шляхом, користуючись **властивістю транзитивності термодинамічної рівноваги**. Нехай є три рівноважні системи: 1, 2 і 3. Якщо при встановленні контакту система 3 опиняється в рівновазі з кожною з двох систем 1 і 2 окремо, то системи 1 і 2 при здійсненні контакту між ними будуть також в рівновазі одна з одною. Ця властивість дозволяє встановити загальну для всіх термодинамічних систем, що знаходяться в стані рівноваги одна з одною, єдину і незалежну від місця та способу її вимірювання характеристику цього рівноважного стану – *температуру*. Іншими словами, якщо температури систем 1 і 3 однакові і температури систем 2 і 3 теж однакові, то температури систем 1 і 2 рівні.

Таким чином, умовою рівноваги між системами або частинами системи є умова рівності їхніх температур (інше формулювання нульового начала термодинаміки).

Розглянемо це питання більш детально. Як зазначалося вище рівноважні значення макроскопічних параметрів a_1, \dots, a_n зв'язані деяким характерним для даної системи співвідношенням $\Phi(a_1, \dots, a_n) = 0$.

Нехай тепер заради наочності системи 1, 2 і 3 є системами типу газу. Тоді, для фіксації їх рівноважних станів в якості макроскопічних параметрів можна використовувати об'єми цих систем V_i та тиск в них P_i , ($i = 1, 2, 3$). Рівновага систем 1 і 2 означає, що існує зв'язок між параметрами рівноважної термодинамічної системи (1 + 2), що виражається за допомогою деякої функції Φ_{1+2} :

$$\Phi_{1+2}(P_1, V_1; P_2, V_2) = 0,$$

а рівновага в системі (1 + 3) означає, що при тих самих значеннях P_1, V_1 існує деяка функція Φ_{1+3} , яка виражає їх зв'язок з величинами P_3, V_3 :

$$\Phi_{1+3}(P_1, V_1; P_3, V_3) = 0.$$

Відповідно до принципу транзитивності повинен існувати також і зв'язок

$$\Phi_{1+3}(P_2, V_2; P_3, V_3) = 0,$$

причому не в виняткових або спеціально підібраних випадках, а завжди і автоматично для будь-яких початкових даних і будь-якої трійки взаємно рівноважних термодинамічних систем. Така структура функція Φ_{i+j} , що задовольняє цим вимогам, математикам вже давно відома:

$$\Phi_{i+j}(P_i, V_i; P_j, V_j) = \varphi_i(P_i, V_i) - \varphi_j(P_j, V_j),$$

де φ_i – деяка функція тих аргументів, які описують стан тільки однієї i -ої системи. Дійсно, з умов

$$\Phi_{1+2}(P_1, V_1; P_2, V_2) = \varphi_1(P_1, V_1) - \varphi_2(P_2, V_2),$$

$$\Phi_{1+3}(P_1, V_1; P_3, V_3) = \varphi_1(P_1, V_1) - \varphi_3(P_3, V_3)$$

автоматично випливає

$$\Phi_{2+3}(P_2, V_2; P_3, V_3) = \varphi_2(P_2, V_2) - \varphi_3(P_3, V_3),$$

а це у свою чергу означає, що в групі рівноважних термодинамічних систем, яких може бути не три, як в попередньому випадку, а скільки завгодно (більше того, в якості цих систем можуть фігурувати різні частини однієї і тієї ж рівноважної системи), рівні одна одній функції $\varphi_i(P_i, V_i)$ так залежать від своїх аргументів P_i, V_i , що всі виявляються рівними деякій спільній постійній величині

$$\varphi_1(P_1, V_1) = \varphi_2(P_2, V_2) = \varphi_3(P_3, V_3) = \dots = \varphi_i(P_i, V_i) = \text{const} = \theta,$$

яку і можна прийняти за міру температури даного рівноважного стану. Наприклад для ідеального газу, температура є функцією лише добутку тиску на об'єм $\theta = \varphi(PV)$. Рівняння $PV = \text{const}$ описує рівнобічні гіперболи, які називаються **ізотермами**. Процес, який відбувається при сталій температурі називається **ізотермічним**.

Таким чином, для кожної системи існує функція її зовнішніх параметрів та її енергії, яка для всіх систем, що знаходяться в рівновазі, при їх з'єднанні, має одне і те ж значення, і називається **температурою**.

Зміна температури викликає зміну інших внутрішніх параметрів системи. При фіксованих зовнішніх параметрах цей зв'язок однозначний, що дозволяє судити про температуру тіла за значеннями відповідної фізичної величини. На цьому базується принцип роботи всіх термометрів. Залежно від конструкції термометра температура може бути визначена: довжиною стовпчика ртуті, об'ємом газу, електричним опором, термоерс і т. д. Температуру, яка визначається показами конкретного термометра, називають **емпіричною температурою** t .

При теплообміні температура одного тіла зменшується, а температура іншого збільшується до тих пір поки не настане вирівнювання. Отже, теплота передається від тіла з більшою температурою тілу з меншою температурою.

Температура тіла збільшується при зростанні його енергії при постійних зовнішніх параметрах. Це еквівалентно твердженню, що при отриманні тілом тепла при постійних зовнішніх параметрах його температура збільшується.

Введемо тепер поняття **термостата**. Будемо позначати цим терміном тіло, маса якого велика в порівнянні з будь-якими пробними тілами, з якими ми приводитимемо його в контакт. Це означає, що, з одного боку, при контакті з пробними тілами температура термостата не міняється, а, з іншого боку, через невеликий час релаксації будь-яке пробне тіло, приведенне в контакт з термостатом, набуває його температури.

Якщо система поміщена в термостат, то температура системи при будь-якому процесі, що протікає в термостаті залишається сталою, тобто цей процес є ізотермічним.

Інший спосіб виділення досліджуваної системи із навколишнього середовища називається адіабатним.

1.7. Перший закон термодинаміки

Як було нами встановлено, існує два різні способи зміни внутрішньої енергії системи – робота та теплообмін. Внутрішня енергія будь-якої системи змінюється тільки при взаємодії з іншими тілами. Тому енергія замкнутої системи, згідно закону збереження енергії, повинна залишатися сталою. Формулювання закону збереження енергії стосовно теплових процесів складає суть **першого закону термодинаміки**. Закон зміни енергії для будь-яких термодинамічних процесів записується у вигляді:

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (1.10)$$

Ця формула визначає нескінченно малий приріст внутрішньої енергії системи dU в деякому процесі. δA і δQ – нескінченно мала робота і теплота. У формулі (1.10) робота δA додатна, якщо система здійснює роботу над зовнішніми тілами; теплота δQ додатна, коли система отримує її від інших тіл.

Вираз (1.10) можна переписати у вигляді

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (1.11)$$

Кількість теплоти надана системі йде на зміну її внутрішньої енергії та на виконання системою роботи проти зовнішніх сил.

Робота і теплообмін вичерпують всі шляхи передачі енергії для системи з постійним числом частинок. Тому в лівій частині рівності (1.10) стоїть повна

зміна енергії при будь-якому процесі. При переході з одного стану в інший приріст $\int_1^2 dU = U_2 - U_1$, оскільки енергія однозначно пов'язана з станом, не залежить від шляху переходу, а визначається тільки початковим і кінцевим станом. Це означає, що dU є повним диференціалом деякої функції стану.

Шляхом здійснення роботи даний вид енергії можна перетворити в будь-якій іншій. Теплообмін же служить тільки для перетворення внутрішньої енергії однієї системи у внутрішню енергію іншої системи.

Для колового процесу, інтегруючи рівність (1.10), маємо

$$\oint dU = \oint \delta Q - \oint \delta A, \quad (1.12)$$

причому $\oint dU = U_2 - U_1 = 0$, оскільки dU є повним диференціалом, а початковий і кінцевий стани збігаються. Таким чином,

$$A = \oint \delta A = \oint \delta Q \equiv Q, \quad (1.13)$$

тобто, якщо $A \neq 0$, то і $Q \neq 0$. Звідси випливає ще одне формулювання першого начала термодинаміки: *неможливо створити такий періодично діючий пристрій, який здійснював би роботу тільки за рахунок власної енергії, тобто без запозичення енергії ззовні.*

Іншими словами, в процесі термодинамічного циклу система, що виконала роботу A , обов'язково повинна дістати еквівалентну кількість теплоти Q з навколишнього середовища. Якщо ж $Q = 0$, то і $A = 0$.

1.8. Рівняння стану ідеального газу

1.8.1. Ізопроцеси

1.8.2. Адіабатичний процес

Адіабатично ізольована системи – це система, яка не обмінюється теплою з навколишніми тілами. Процеси, що відбуваються в такій системі, називаються адіабатичними. Стан адіабатично ізольованої системи (в адіабатичній оболонці, наприклад, посудині Дюара) може бути змінений тільки шляхом зміни зовнішніх параметрів. Зміна ж температури зовнішніх тіл не впливає на стан системи. Тобто, стан тіла в посудині Дюара, можна змінити, тільки змінюючи об'єм зовнішньої посудини або діючи на нього силою тяжіння або магнітним полем. Якщо стінки дюара нерухомі то об'єм адіабатично ізольованого тіла не змінюється.

Оскільки при адіабатичних процесах $\delta Q = 0$, то перший початок термодинаміки для них можна записати у формі:

$$\delta A = -dU. \quad (1.14)$$

При адіабатичному процесі робота виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії при сталому об'ємі. Якщо об'єм ідеального газу не змінюється, то зміна внутрішньої енергії рівна (як при ізохорному процесові)

$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT. \quad (1.15)$$

Тоді вираз (1.14) перепишемо у вигляді

$$PdV = -\frac{m}{\mu} C_V dT. \quad (1.16)$$

Застосування цього виразу разом з рівняння Клапейрона-Менделєєва (1.4) дозволяє отримати рівняння, що описує адіабатичний процес в ідеальному газі.

Знаходження повних диференціалів від правої і лівої частин рівняння Клапейрона-Менделєєва (1.4) дає:

$$PdV + VdP = \frac{m}{\mu} R dT. \quad (1.17)$$

Віднімаючи від цієї формули виразу (1.16) приходимо до виразу

$$VdP = \frac{m}{\mu} R dT + \frac{m}{\mu} C_V dT = \frac{m}{\mu} (R + C_V) dT. \quad (1.18)$$

З урахуванням співвідношення Майєра

$$C_P = C_V + R \quad (1.19)$$

маємо:

$$VdP = \frac{m}{\mu} C_P dT. \quad (1.20)$$

Домножимо вираз (1.16) на відношення теплоємностей C_P/C_V і додамо його до формули (1.20). Тоді отримаємо

$$\gamma PdV + VdP = 0, \quad (1.21)$$

де введено позначення

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}. \quad (1.22)$$

Величина γ називається **показником адіабати**. Відомі співвідношення $C_V = \frac{i}{2}R$ і $C_P = \frac{i+2}{2}R$ дозволяють виразити показник адіабати через число степеней вільності i :

$$\gamma = \frac{i+2}{i} \quad (1.23)$$

З цього виразу випливає, що показник адіабати для ідеального газу завжди більший за одиницю.

Розділивши рівняння (1.21) на добуток PV , перетворимо його до вигляду

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad (1.24)$$

або

$$\gamma d(\ln V) + d(\ln P) = 0. \quad (1.25)$$

Звідси знаходимо:

$$\begin{aligned} d(\gamma \ln V) + d(\ln P) &= 0, \\ d(\ln V^\gamma) + d(\ln P) &= 0, \\ d(\ln V^\gamma + \ln P) &= 0, \\ d(\ln PV^\gamma) &= 0. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Інтегрування цього рівняння дозволяє отримати формулу

$$\begin{aligned} \ln PV^\gamma &= \text{const}, \\ PV^\gamma &= e^{\text{const}} = \text{const}, \end{aligned} \quad (1.27)$$

яке називається **рівнянням Пуассона**. Це рівняння адіабатичного процесу для ідеального газу, або адіабати – кривої, що описується цим рівнянням в змінних P і V .

За допомогою рівняння Клапейрона-Менделєєва рівняння (1.4) можна переписати, використовуючи інші параметри стану ідеального газу:

$$\begin{aligned} \frac{m}{\mu} RT V^{\gamma-1} &= \text{const}, \\ TV^{\gamma-1} &= \text{const}, \\ V &= \frac{m}{\mu} R \frac{T}{P}, \\ P \left(\frac{m}{\mu} R \right)^\gamma \left(\frac{T}{P} \right)^\gamma &= \text{const}, \\ P^{1-\gamma} T^\gamma &= \text{const}, \end{aligned} \quad (1.28)$$

Порівнюючи рівняння Пуассона (1.27) з рівнянням Бойля-Маріотта: $PV = \text{const}$, можна переконатися, що адіабата ідеального газу, побудована в координатах P і V , завжди йде крутіше за ізотерму (див. рис. 1.2).

Це пов'язано з тим, що, як вказувалося вище, показник адіабати для газів завжди більше одиниці і приймає найбільше значення для одноатомних газів. Тому найкрутішу адіабату мають інертні гази, молекули яких складаються з одного атома.

Оскільки адіабата перетинає всі ізотерми даної термодинамічної системи, можливий адіабатичний перехід з однієї ізотерми на іншу, шляхом стиснення або розрідження газу. А за допомогою ізотермічної зміни об'єму можливий перехід з однієї адіабати на іншу.

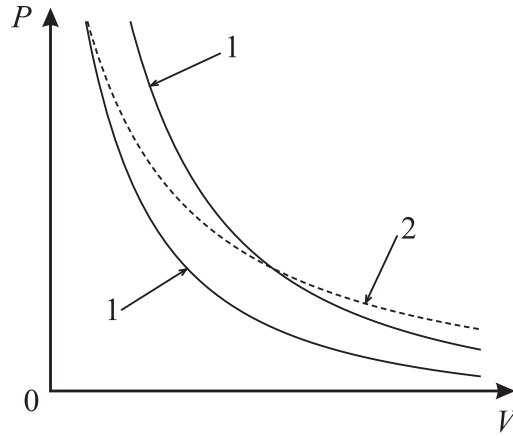


Рис. 1.2. Графіки адіабатичних процесів (1) і ізотермічного процесу (2)

Роботу ідеального газу в адіабатичному процесі можна визначити за допомогою виразу (1.14). Інтегрування цього виразу дає:

$$A_{12} = -\frac{m}{\mu} C_V (T_2 - T_1), \quad (1.30)$$

де T_1 і T_2 – температури газу на початку і в кінці процесу відповідно. В даному випадку робота при переході з одного стану системи в інший визначається тільки функцією стану системи T , оскільки шлях переходу однозначно заданий рівнянням Пуассона.

Молярна теплоємність газу C_V може бути виражена через показник адіабати γ . Підстановка у формулу (1.22) співвідношення Майєра (1.19) приводить її до вигляду

$$\gamma = \frac{C_V + R}{C_V}, \quad (1.31)$$

з якого знаходимо вираз:

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}. \quad (1.32)$$

З урахуванням цієї формули вираз (1.30) може бути представлений у формі

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right). \quad (1.33)$$

На основі рівняння адіабати (1.28) запишемо співвідношення між температурами і об'ємами газу в початковому і кінцевому станах:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (1.34)$$

або

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}. \quad (1.35)$$

Підстановка цієї формули у вираз (1.33) дає

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] \quad (1.36)$$

або з урахуванням рівняння Клапейрона-Менделєєва (1.4)

$$A_{12} = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (1.37)$$

Задача 1.2. *Всередині закритої теплоізолюваної циліндричної посудини знаходиться теплопровідний поршень, який може рухатися без тертя. В початковий момент поршень знаходиться по середині посудини і ділить її на дві рівні частини з об'ємом V_0 . У кожній з цих половин посудини знаходиться ідеальний газ з показником адиабати γ під тиском P_0 . Яку роботу треба виконати, щоб зменшити об'єм однієї з половин в два рази?*

Розв'язок.

В обох частинах циліндричної посудини буде проходити адиабатичний процес

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = P_0 V_0^\gamma,$$

в результаті якого об'єм першої частини зменшиться від V_0 до $V_1 = V_0 - V_0/2 = V_0/2$, а об'єм другої збільшиться від V_0 до $V_2 = V_0 + V_0/2 = 3V_0/2$ і між ними встановиться зв'язок:

$$V_1 + V_2 = 2V_0 \quad \text{або} \quad V_1 = 2V_0 - V_2.$$

Тоді елементарна робота, що виконується над газом у першій частині буде визначатися різницею тисків у двох частинах посудини ($P_1 > P_2$):

$$\delta A' = -\Delta P dV_1 = -(P_1 - P_2)dV_1 = (P_2 - P_1)dV_1 = -(P_2 - P_1)dV_2 = \delta A,$$

тут враховано, що $dV_1 = -dV_2$.

Підставляючи у вираз для роботи значення об'ємів V_1 і V_2 та інтегру-

ючи її одержуємо

$$\begin{aligned}
 A' &= - \int_{V_0}^{\frac{3V_0}{2}} (P_2 - P_1) dV_2 = -P_0 \int_{V_0}^{\frac{3V_0}{2}} \left[\left(\frac{V_0}{V_2} \right)^\gamma - \left(\frac{V_0}{V_1} \right)^\gamma \right] dV_2 = \\
 &= -P_0 V_0^\gamma \int_{V_0}^{\frac{3V_0}{2}} \left[\frac{1}{V_2^\gamma} - \frac{1}{(2V_0 - V_2)^\gamma} \right] dV_2 = -P_0 V_0^\gamma \left[\int_{V_0}^{\frac{3V_0}{2}} \frac{dV_2}{V_2^\gamma} + \int_{V_0}^{\frac{3V_0}{2}} \frac{d(2V_0 - V_2)}{(2V_0 - V_2)^\gamma} \right] = \\
 &= -\frac{P_0 V_0^\gamma}{1 - \gamma} \left[\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} + \frac{1}{(2V_0 - V_2)^{\gamma-1}} \right] \Big|_{V_0}^{\frac{3V_0}{2}} = \\
 &= \frac{P_0 V_0^\gamma}{\gamma - 1} \left[\frac{1}{\left(\frac{3}{2}V_0\right)^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_0^{\gamma-1}} + \frac{1}{\left(\frac{1}{2}V_0\right)^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_0^{\gamma-1}} \right] = \\
 &= \frac{P_0 V_0}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{2}{3}\right)^{\gamma-1} + 2^{\gamma-1} - 2 \right].
 \end{aligned}$$

При $\gamma > 1$ цей вираз стає додатнім, оскільки при збільшенні параметра γ другий доданок росте швидше, ніж спадає перший.

Задача 1.3. Адіабатично ізольовану посудину розділено перегородкою на дві рівні частини, кожна об'ємом V . У лівій частині знаходиться двоатомний ідеальний газ ($\gamma = 1,4$) при тиску P і температурі T . Торцюва стінка правої частини посудини є поршнем. Перегородку вийняли, а потім газ по волі стиснули поршнем так, що він знову почав займати ліву половину посудини. Знайти тиски P_1, P_2 і температури T_1, T_2 газу після вилучення перегородки і в кінці процесу.

Розв'язок.

При адіабатичному розширенні ідеального газу без виконання роботи над зовнішніми тілами, його внутрішня енергія і температура не змінюються. Тому після виймання перегородки маємо:

$$T_1 = T \quad \text{і} \quad P_1 = P/2.$$

При адіабатичному стисненні газу поршнем (від об'єму $2V$ до V) збільшення його внутрішньої енергії рівне роботі, яку виконує поршень. Температура і тиск газу в кінці процесу можуть бути знайдені за допомогою співвідношень (1.28) і (1.27), тоді маємо:

$$T_2 = \left(\frac{2V}{V} \right)^{\gamma-1} T_1 = 2^{1,4-1} T_1 = 2^{2/5} T_1 = \sqrt[5]{4} T,$$

$$P_2 = \left(\frac{2V}{V} \right)^\gamma P_1 = 2^{1,4} P_1 = 2^{1,4-1} P = \sqrt[5]{4} P.$$

1.8.3. Політропічний процес

Важливим класом термодинамічних процесів є процеси, що відбуваються при постійній теплоємності, тобто **політропічні** процеси. До таких процесів, зокрема, відносяться адіабатичний, ізотермічний, ізобаричний та ізохоричний процеси.

Для ідеального газу неважко отримати рівняння політропічного процесу тим же способом, що і раніше було виведено рівняння Пуассона (1.27). Нехай молярна теплоємність ідеального газу в політропічному процесі рівна C . Тоді відповідно до першого початку термодинаміки (1.11) виразу для (зміни) внутрішньої енергії (1.15) маємо вираз:

$$\frac{m}{\mu}C dT = \frac{m}{\mu}C_V dT + PdV, \quad (1.38)$$

з якого виходить:

$$PdV = \frac{m}{\mu}(C - C_V)dT. \quad (1.39)$$

Підставляючи цей вираз у формулу (1.17) отримаємо

$$VdP = \frac{m}{\mu}R dT - \frac{m}{\mu}(C - C_V)dT. \quad (1.40)$$

або з урахуванням співвідношення Майєра (1.19)

$$VdP = \frac{m}{\mu}(R + C_V - C)dT = \frac{m}{\mu}(C_P - C)dT. \quad (1.41)$$

Домноживши вираз (1.39) на $\frac{C - C_P}{C - C_V}$ і додавши до формули (1.41) за умови, що $C \neq C_V$, отримаємо рівняння

$$n PdV + VdP = 0, \quad (1.42)$$

аналогічне рівнянню (1.21). Тут введено параметр

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V}, \quad (1.43)$$

який називається **показником політропи**. З цієї формули можна також отримати залежність молярної теплоємності C від показника політропи n :

$$C = \frac{nC_V - C_P}{n - 1}. \quad (1.44)$$

Перетворення формули (1.42) до вигляду:

$$n \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad (1.45)$$

та інтегрування отриманого рівняння дає

$$PV^n = \text{const.} \quad (1.46)$$

Рівняння (1.46) називається **рівнянням політропічного процесу** або **політропи** – кривої, що описується таким рівнянням в змінних P і V .

Аналогічно рівнянням адіабати (1.28) і (1.29) рівняння політропи може бути переписане в інших термодинамічних координатах:

$$TV^{n-1} = \text{const.}, \quad (1.47)$$

$$P^{1-n}T^n = \text{const.} \quad (1.48)$$

При адіабатичному процесі $\delta Q = 0$, що відповідає нульовій теплоємності, підставивши $C = 0$ у формулу (1.43) і порівнявши отриманий вираз з (1.22), маємо $n = \gamma$, і рівняння політропи (1.46) стає рівнянням адіабати: $PV^\gamma = \text{const.}$

Якщо процес ізотермічний, то $C \rightarrow \infty$, оскільки при цьому $dT \rightarrow 0$. В цьому випадку показник політропи n в границі рівний одиниці, і рівняння політропи (1.46) переходить в рівняння Бойля-Маріотта: $PV = \text{const.}$ Звернемо увагу на те, що оскільки при виведенні рівняння політропи ми скорочували величину dT , то цей вивід не може вважатися повністю коректним для ізотермічного процесу.

Для ізобаричного процесу при $C = C_P$ показник політропи $n = 0$, і рівняння (1.46) приймає форму: $P = \text{const.}$

При ізохоричному процесі C повинно стати рівним C_V , що відповідає випадку, коли показник $n \rightarrow \infty$. Очевидно, перехід у формулі (1.46) до вказаної межі некоректний. Це пов'язано з тим, що при виведенні рівняння політропи передбачалося, що $C \neq C_V$ (див. перехід до формули (1.42)).

Якщо помножити рівняння (1.39) на величину $(C - C_P)$, рівнянням (1.41) на $-(C - C_V)$ і додати їх, то отримаємо рівняння політропи в диференціальній формі

$$(C - C_P)PdV + (C - C_V)VdP = 0. \quad (1.49)$$

При $C = C_V$ це рівняння набуває форми:

$$(C - C_P)PdV = 0. \quad (1.50)$$

Звідки маємо $dV = 0$ або $V = \text{const.}$ З рівняння (1.49) також випливає, що в процесі, при якому $C = C_P$, тиск постійний: $PV = \text{const.}$

Для політропічних процесів значення теплоємності і, відповідно, показника політропи можуть приймати будь-які значення. Від'ємні значення теплоємності, відповідають таким умовам, при яких внутрішня енергія термодинамічної системи зменшується при передачі їй додатної кількості теплоти. Це може бути реалізовано при примусовому розширенні газу.

Відповідно до формули (1.39) при $C < C_V$ величини dV і dT мають різні знаки, і із зростанням об'єму газу його температура, а, отже, і внутрішня

енергія, зменшуються. З цим, зокрема, пов'язано зниження температури ідеального газу при його адіабатичному розширенні, оскільки в цьому процесі $C = 0$. Навпаки, при $C > C_V$ із збільшенням об'єму газу його температура зростає. Відповідно до першого закону термодинаміки це збільшення V повинно відбуватися за рахунок підведення до системи додаткової кількості теплоти.

Аналогічно, на підставі формули (1.40) можна встановити зв'язок між приростами тиску та температури. При $C < C_P$ із зростанням тиску температура газу буде збільшуватися, а при $C > C_P$ – зменшуватися.

Робота газу в політропічному процесі може бути визначена за допомогою інтеграла (1.7) при підстановці в нього рівняння політропи (1.46):

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P(V)dV = P_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n}. \quad (1.51)$$

Інтегрування у виразі (1.51) дає формулу для визначення роботи в політропічному процесі

$$A_{12} = \frac{P_1 V_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right] = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right], \quad (1.52)$$

де P_1 і V_1 – початковий тиск і об'єм газу, V_2 – його кінцевий об'єм.

З цієї формули, зокрема, випливає, що робота при розширенні газу завжди залишається додатною, незалежно від того, яке значення приймає показник політропи, більше або менше одиниці.

Неважко бачити, що для адіабатичного процесу при $n = \gamma$ вираз (1.52) переходить у формулу (1.37). Для ізобаричного процесу, при $n = 0$ вираз (1.52) дає

$$A_{12} = -P_1 V_1 \left[1 - \frac{V_2}{V_1} \right] = -\frac{P_1 V_1}{V_1} (V_1 - V_2) = P(V_2 - V_1), \quad (1.53)$$

де враховано, що при цьому процесі $P_1 = P_2 = P \text{const}$.

Формула (1.52) непридатна для опису ізохоричного процесу, оскільки при виведенні рівняння політропи (1.45) виключався випадок $C = C_V$. Але з формули (1.39) очевидно, що робота газу в ізохоричному процесі рівна нулю.

Іншим процесом, що не описується співвідношенням (1.52), є ізотермічний процес. Як було сказано вище, він є граничним випадком політропічного процесу при $C \rightarrow \infty$. Роботу в ізотермічному процесі можна знайти, якщо у формулу (1.52) відповідно до закону Бойля-Маріотта підставити $n = 1$ та проінтегрувати. Тоді маємо

$$A_{12} = P_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = P_1 V_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \frac{m}{\mu} RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right), \quad (1.54)$$

де враховано, сталість температури при цьому процесі: $T_1 = T_2 = T_{\text{const}}$.

Оскільки внутрішня енергія ідеального газу не змінюється в ізотермічному процесі, кількість теплоти, отримана газом, також може бути розрахована за цією формулою, тобто в цьому процесі $Q_{12} = A_{12}$. При ізотермічному розширенні ідеального газу робота виконується тільки за рахунок теплоти, підведеної з зовні.

На завершення параграфу запишемо всі отримані формули в одну таблицю 1.1

Таблиця 1.1.

Термодинамічний процес	n	C	Робота
Ізотермічний	1	∞	$\frac{m}{\mu} RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$
Ізобаричний	0	C_P	$P(V_2 - V_1)$
Ізохоричний	∞	C_V	0
Адіабатичний	γ	0	$\frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$

Задача 1.4. Яка молярна теплоємність C одноатомного газу і показник політропи n для процесу, в якому робота виконана газом, в два рази більша за передану йому кількість теплоти?

Розв'язок.

Оскільки за умовою задачі $\delta A = 2\delta Q$, то відповідно до першого початку термодинаміки маємо:

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + 2\delta Q \quad \text{або} \quad \delta Q = -dU,$$

тут dU – зміна внутрішньої енергії 1 моля газу. Тоді, з урахуванням одноатомності газу (число степеней свободи $i = 3$), молярну теплоємність можна визначити за формулою:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = -\frac{dU}{dT} = -\frac{C_V dT}{dT} = -C_V = -\frac{i}{2}R = -\frac{3}{2}R,$$

а показник політропи відповідно буде рівний:

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V} = \frac{-C_V - (R + C_V)}{-C_V - C_V} = \frac{-2C_V - R}{-2C_V} = \frac{3R + R}{3R} = \frac{4}{3}.$$

Задача 1.5. Яка робота виконується одним молем ідеального газу в політропічному процесі з показником політропи n при зміні температури газу на ΔT ?

Розв'язок.

Використовуючи рівняння політропи (1.47): $TV^{n-1} = \text{const}$ і рівняння Клапейрона-Менделєєва для одного моля $PV = RT$, перепишемо (1.52) у вигляді:

$$A_{12} = \frac{RT_1}{n-1} \left[1 - \frac{T_2}{T_1} \right] = \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2). \quad (1.55)$$

Звідси маємо:

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

Отже, робота, що виконується одним молем ідеального газу в процесі з постійною теплоємністю, визначається тільки різницею температур кінцевого і початкового станів газу.

Таким чином, для ідеального газу робота, a , отже, і кількість теплоти, в політропічних процесах визначаються тільки кінцевим і початковим станами системи, оскільки шлях переходу з одного стану в інший визначений теплоємністю газу (показником політропи). Проте навіть при розгляді тільки політропічних процесів, роботу і кількість теплоти не можна вважати функцією стану системи (повним диференціалом), оскільки перехід з одного стану в інший може бути здійснений у вигляді послідовності різних політропічних процесів.

Задача 1.6. Яка кількість теплоти передана одноатомному газу ($i = 3$) в політропічному процесі з показником політропи n при зміні температури газу на ΔT ?

Розв'язок.

Відповідно до формули (1.44) маємо:

$$C = \frac{nC_V - C_P}{n-1} = \frac{1}{n-1} \left(n \frac{i}{2} R - \frac{i+2}{2} R \right) = \frac{1}{n-1} \left(n \frac{3}{2} R - \frac{5}{2} R \right) = \frac{3n-5}{2(n-1)} R.$$

Тоді кількість теплоти буде рівна:

$$\Delta Q = C \Delta T = \frac{3n-5}{2(n-1)} R \Delta T.$$

Звідки, зокрема, випливає, що при рівності показника політропи показнику адіабати для одноатомного газу: $n = \gamma = 5/3$, кількість теплоти ΔQ .

1.9. Другий закон термодинаміки

1.9.1. Другий закон термодинаміки для рівноважних процесів

Із першого закону термодинаміки (1.10)–(1.13) випливає, що оскільки внутрішня енергія є функцією стану, то для будь-якого термодинамічного циклу ($dU = 0$) теплоізоляованої системи ($\delta Q = 0$), тобто для **адіабатичного процесу** повинна виконуватись рівність $\oint \delta A = 0$. Виникає питання: який може мати такий цикл? На рис. 1.3 в змінних P, V зображено всі можливі види циклів. Випадок *a* неможливий, оскільки при цьому $\oint \delta A \neq 0$.

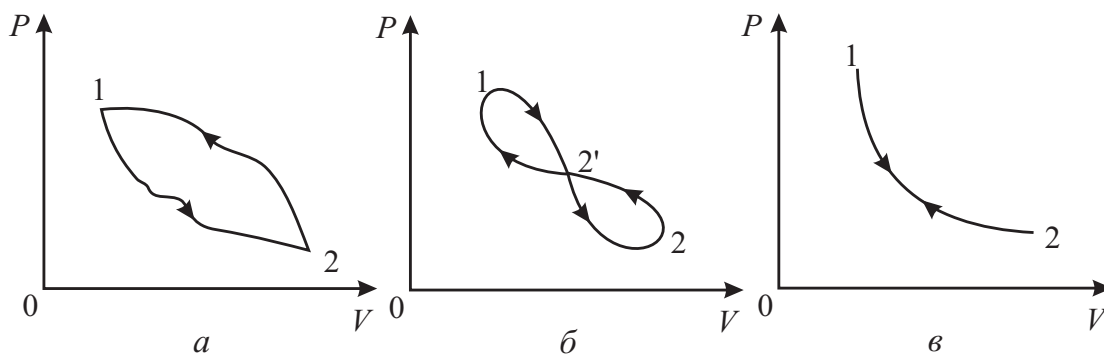


Рис. 1.3

Випадок *b* також неможливий, оскільки він зводиться до попереднього, якщо вибрати цикл так, щоб він проходив тільки через точки 1 і 2' або 2' і 2. Таким чином, можливий лише випадок *v*, із чого випливає, що існує функція $S(P, V)$, яка залишається сталою при адіабатичному процесі ($\delta Q = 0$), і тоді умова $S(P, V) = \text{const}$ визначає неявну залежність тиску від об'єму V для певного адіабатичного процесу. Рівняння $P = P(V)$ знайдене з умови $S(P, V) = \text{const}$, називається рівнянням адіабати (для ідеального газу воно має вигляд: $P V^\gamma = \text{const}$, γ – показник адіабати). Таким чином, існування рівняння адіабати, тобто функції $S(P, V)$, яка залишається сталою при адіабатичному процесі, є наслідком першого закону термодинаміки, а також того, що внутрішня енергія є функцією стану.

Суттєвим в цьому висновку є те, що функція $S(P, V)$, як і внутрішня енергія, є однозначною функцією стану. Однозначність означає, що графіки рівнянь двох адіабат не можуть перетинатися, у протилежному разі в точці їх перетину (точка 2 на рис. 1.4) одному і тому ж стану відповідало б два значення функції S . Доведення будемо вести від супротивного, тобто припустимо, що дві адіабати $S = S_1(P, V)$ і $S = S_2(P, V)$ перетинаються, і розглянемо цикл із двох адіабат 1 – 2, 2 – 3, які перетинаються в точці 2, і ізохоричного $V = \text{const}$ процесу 3 – 1. На ділянці 3 – 1 система діставала теплоту, від зовнішнього джерела, але робота при цьому не виконувалась. На ділянках 1 – 2 і 2 – 3 система не обмінювалась теплотою з навколишніми тілами, але виконувала роботу. Для замкненого циклу маємо

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

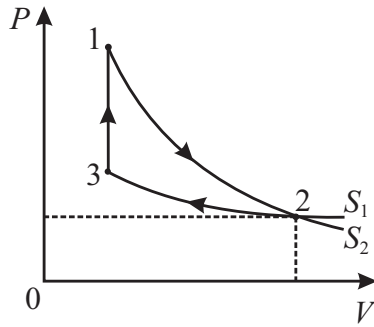


Рис. 1.4

Таким чином, в результаті цього циклу система виконала роботу A за рахунок теплоти Q , одержаної від зовнішнього джерела на ділянці циклу $3 - 1$. Повторюючи багаторазово цей цикл, ми мали б пристрій, який відбирав би у якогось тіла теплоту і повністю перетворював би її у роботу. Такий пристрій дістав назву *вічного двигуна другого роду*. Однак, багаторазові спроби експериментально здійснити такі цикли, які показано на рис. 1.4, не дали бажаного результату. Звідси випливає **другий закон термодинаміки**: *неможливо створити такі періодично діючі пристрої, які б виконували роботу тільки за рахунок відбору теплоти від одного і того ж джерела*. Це означає, що ніякі дві адіабати не можуть перетинатися. Отже, одному і тому ж стану відповідає тільки одне значення функції $S(P, V)$.

Таким чином із експериментів випливає, що *кожну систему можна характеризувати деякою новою величиною S , яка зберігається при адіабатичних процесах і є однозначною функцією стану*. Вона дістала назву *ентропії*.

Ентропія, як і внутрішня енергія може бути визначена лише з точністю до деякої константи. При дослідженні термодинамічних процесів нас буде цікавити не саме значення ентропії, а – її зміна. Ентропія є аддитивною величиною: ентропія складної системи рівна сумі ентропій всіх її однорідних частин $S = S_1 + S_2$.

Раніше ми говорили, що термодинамічний стан простої системи характеризується двома незалежними параметрами Тепер нам відомо вже п'ять параметрів (P, V, t, U, S) . Із них за незалежні змінні можна вибрати будь-яку пару. То й чи інший вибір незалежних змінних диктується виключно зручностями експериментального або теоретичного вивчення певної системи.

З'ясуємо, який вигляд повинна мати умова термодинамічної рівноваги, якщо ентропія є адитивною величиною. Виберемо за незалежні змінні ентропію S і об'єм V , розглянемо внутрішню енергія як функцію $U = U(S, V)$.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (1.56)$$

і позначимо $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$. Порівнюючи (1.56) з (1.10) та (1.6), знаходимо

$$\delta Q = T dS, \quad (1.57)$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (1.58)$$

Тоді співвідношення (1.56) можна записати у вигляді

$$dU = T dS - P dV. \quad (1.59)$$

Водночас, оскільки внутрішня енергія є адитивною величиною, то $U = U_1 + U_2$, і внаслідок цього

$$dU = dU_1 + dU_2 = T_1 dS_1 + T_2 dS_2 - P_1 dV_1 - P_2 dV_2.$$

Оскільки $S = S_1 + S_2$ і $V = V_1 + V_2$, то, використовуючи умову механічної рівноваги $P_1 = P_2 = P$, запишемо цю рівність так:

$$dU = (T_1 - T_2)dS_1 + T_2 dS - P dV.$$

Порівнюючи цю формулу з формулою (1.59), маємо $T_1 = T_2 = T$. Отже, у стані термодинамічної рівноваги величини T_1 і T_2 набувають однакових значень. Величина $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$ називається *абсолютною*, або *термодинамічною температурою*.

Отже, для рівноважних процесів з (1.57) маємо, що диференціал ентропії рівний відношенню нескінченно малої кількості теплоти, наданій системі, до абсолютної температури системи:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.60)$$

Зміна ентропії при рівноважному оборотному процесі, що переводить систему з стану 1 в стан 2 рівна

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.61)$$

Можна дати інше формулювання другого закону термодинаміки: *неможливим є такий процес, єдиним результатом якого є виконання роботи, еквівалентної кількості теплоти, отриманої від зовнішніх тіл*. Тобто, процес перетворення енергії впорядкованого руху тіла як цілого у енергію невпорядкованого руху частинок з яких воно складається є необоротним. Енергії впорядкованого руху може переходити в енергію невпорядкованого руху (кінетична цілого тіла у внутрішню) без будь-яких додаткових процесів. Але зворотній перехід енергії невпорядкованого руху у енергію впорядкованого руху не може бути єдиним результатом термодинамічного процесу.

1.9.2. Другий закон термодинаміки для нерівноважних процесів

При нерівноважному адіабатичному процесі має місце закон зростання ентропії (в термодинаміці він є узагальненням експериментальних даних, а виводиться у статистичній фізиці):

$$dS > 0. \quad (1.62)$$

Для довільного нерівноважного процесу зміна ентропії системи визначається так:

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (1.63)$$

Зміна ентропії при нерівноважному скінченному процесі, що переводить систему з стану 1 в стан 2 визначається нерівністю

$$\Delta S = S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.64)$$

Для довільного елементарного процесу можна записати

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.65)$$

Отримана нерівність виражає в загальному вигляді закон зміни ентропії для довільних процесів, знак рівності відноситься до рівноважних процесів, а знак нерівності – до нерівноважних.

Оскільки ентропія є однозначною функцією стану, то її зміна для колового процесу рівна нулю. Звідси випливає *нерівність Клаузіуса*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (1.66)$$

справедлива для будь-якого циклу.

В силу закону зростання ентропії всі нерівноважні процеси є необоротними, тобто такими, що протікають в одному напрямку – в бік зростання ентропії. Перехід з нерівноважного стану в стан рівноваги супроводжується збільшенням ентропії. В замкненій системі встановлення рівноваги означає вирівнювання властивостей системи у всіх можливих відношеннях. Процеси згладжування неоднорідностей відбуваються самовільно, без всякого зовнішнього впливу. Оскільки при цьому ентропія монотонно зростає, то всі вказані явища є необоротними. В природі ніколи не спостерігається самовільне встановлення скінченного градієнта температур або тисків в ізольованій системі, тому що це означало б зменшення ентропії.

Узагальнюючи експериментальні факти можна прийти до фундаментального закону термодинаміки: *в ізольованій системі в результаті необоротних процесів встановлення термодинамічної рівноваги ентропія може тільки збільшуватись і набуває максимального значення в стані рівноваги.*

Таким чином, зміст другого закону термодинаміки, по суті, зводиться до двох тверджень.

1. Існує однозначна функція стану – ентропія S , яка при адіабатичних процесах ($\delta Q = 0$) не змінюється. В інших, рівноважних процесах її зміна dS пов'язана з теплотою δQ , якою система обмінюється з навколишнім середовищем, співвідношенням $dS = \frac{\delta Q}{T}$.

2. Для ізольованих систем ($U = \text{const}$ $V = \text{const}$) в стані термодинамічної рівноваги ентропія має максимальне значення, тобто

$$dS = 0, \quad d^2S < 0. \quad (1.67)$$

Це необхідна і достатня умови термодинамічної рівноваги.

Підставляючи в (1.65) замість δQ його значення з першого закону термодинаміки (1.11), отримуємо **основне співвідношення термодинаміки**, яке об'єднує перший і другий закони термодинаміки:

$$T dS \geq dU + \delta A. \quad (1.68)$$

Для оборотних процесів це співвідношення переходить в **термодинамічну рівність**:

$$T dS = dU + \delta A. \quad (1.69)$$

З термодинамічної рівності (1.69) можна отримати інше формулювання першого закону термодинаміки

$$dU = T dS - \delta A. \quad (1.70)$$

Однак, такий запис справедливий лише для рівноважних процесів, в той час як перший закон термодинаміки у формі (1.10) справедливий для будь-яких процесів, як рівноважних (оборотних), так і для нерівноважних (необоротних).

Із основного співвідношення термодинаміки (1.68) випливає також нерівність

$$\delta A \leq T dS - dU, \quad (1.71)$$

тобто робота, яку система виконує в оборотному процесі, більша за роботу, виконану нею при необоротному процесі (якщо початковий і кінцевий стани співпадають) або робота довільного процесу при рівних умовах буде меншою або рівною роботі у рівноважному процесі. Це твердження часто називають *принципом максимальної роботи*.

1.10. Третій закон термодинаміки

Покажемо, як, використовуючи експериментальні дані, можна виміряти ентропію. Користуючись формулою

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V,$$

вимірюючи теплоємності C_V при різних температурах, знаходимо значення похідної

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}. \quad (1.72)$$

Крім того, оскільки вираз

$$dU = T dS - P dV. \quad (1.73)$$

є повним диференціалом, то таким є також і вираз $dF = d(U - TS) = dU - d(TS) = T dS - P dV - T dS - S dT = -S dT - P dV$, а тому

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (1.74)$$

Введена функція $F = U - TS$ називається **вільною енергією**.

Отже, вимірюючи похідну $(\partial P/\partial T)_V$, тим самим знаходимо із співвідношення (1.74) похідну $(\partial S/\partial V)_T$. Знаючи похідні $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ і $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$, можна обчислити функцію $S(T, V)$ з точністю до сталої величини S_0 , що не залежить від термодинамічного стану, але може бути різною для різних тіл.

Формула (1.72) дає можливість визначити залежність ентропії від температури при фіксованому значенні об'єму, вимірюючи залежність теплоємності C_V від температури:

$$S(V, T) - S(V, T_1) = \int_{T_1}^T \frac{C_V(T')}{T'} dT'. \quad (1.75)$$

Експериментально встановлено, що при $T_1 \rightarrow 0$ величина $S(V, T_1)$ не залежить від об'єму: $S(V, 0) = S_0$. Це твердження, яке є узагальненням експериментальних даних дістало назву **принципу Нернста** або **третього закону термодинаміки**: *при наближенні температури до абсолютного нуля $T \rightarrow 0$ ентропія S прямує до скінченної границі S_0 , що не залежить ні від тиску, ні від густини або складу системи. Тоді ентропія однорідної системи може бути обчислена за формулою*

$$S(V, T) = \int_0^T \frac{C_V(T)}{T} dT + S_0, \quad (1.76)$$

або

$$S(P, T) = \int_0^T \frac{C_P(T)}{T} dT + S_0, \quad (1.77)$$

де C_P – теплоємність системи при сталому тиску. Оскільки, на досліді завжди вимірюється тільки різниця ентропій, то граничне значення ентропії можна взяти рівним нулю $S_0 = 0$.

1.11. Термодинамічні цикли. Цикл Карно. Теорема Карно

НО

Розглянемо на (P, V) -площині оборотний (рівноважний) круговий процес (цикл) (рис. 1.5 а), і нехай точка, що зображає стан газу, обходить цикл за напрямом годинникової стрілки. На ділянці abc газ розширюється

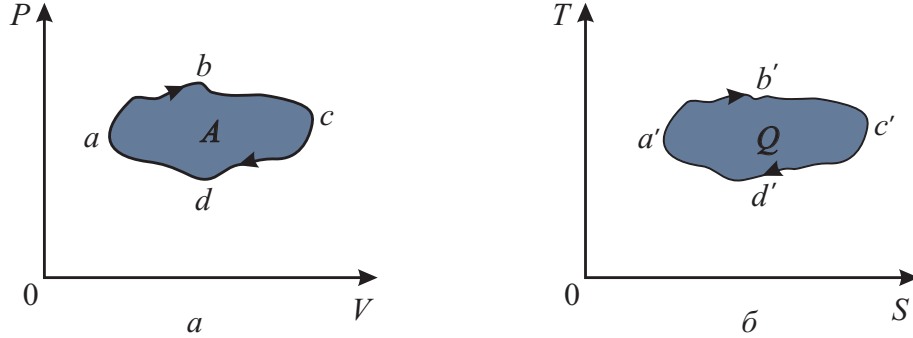


Рис. 1.5

і (згідно формули $A = \int P dV$) здійснює додатну роботу, яка визначається площею, що лежить під кривою abc . На ділянці cda газ стискується зовнішніми силами, і ці сили виконують від'ємну роботу, яка визначається площею, що лежить під кривою cda . При вибраному напрямі обходу після завершення циклу ми отримуємо виграв в роботі A , рівний площі фігури, обмеженої циклом $abcd$. Розглянемо той же круговий процес на площині (T, S) (рис. 1.5 б). Очевидно, він зображається іншою замкнутою фігурою $a'b'c'd'a'$. Припустимо, що цикл проходить так само, як і на (P, V) -площині у напрямі годинникової стрілки. Тоді на ділянці $a'b'c'$ ентропія росте і (згідно формули $Q = \int T dS$) на цій ділянці тепло підводиться до газу, причому кількість тепла, підведеного до газу, вимірюється площею фігури, що лежить під кривою $a'b'c'$. На ділянці $c'd'a'$ ентропія газу зменшується, і тепло відводиться від газу. Ця кількість тепла за абсолютною величиною рівна площі фігури, під кривою $c'd'a'$. В результаті обходу повного циклу газ отримує надлишок тепла, рівний площі фігури, обмеженої кривою $a'b'c'd'a'$.

Згідно першого закону термодинаміки (формула (1.10)) маємо

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

Оскільки внутрішня енергія є функцією стану газу, то

$$\oint dU = 0,$$

а, отже,

$$Q = A. \quad (1.78)$$

Таким чином, площі циклів на (P, V) -площині і на (T, S) -площині повинні бути однакові).

Отже, круговий процес, який проходить у напрямку годинникової стрілки, представляє схему роботи будь-якої теплової машини, яка перетворює тепло в роботу (рис. 1.6). Газ отримує від нагрівача кількість тепла Q_1 , ча-

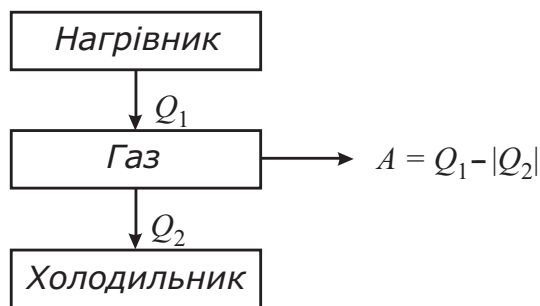


Рис. 1.6

стину цього тепла Q_2 ($Q_2 < 0$) віддає холодильнику, а різницю $Q_1 - |Q_2|$ перетворює роботу. Очевидно, коефіцієнт корисної дії теплової машини доцільно визначити як відношення роботи A до отриманої від нагрівача кількості тепла Q_1 :

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}. \quad (1.79)$$

Якщо тепер ми розглянемо цикл, який що відбувається у напрямі проти годинникової стрілки, то зміняться на зворотні напрями всіх процесів і знаки кількості тепла і роботи. Ми отримаємо схему дії холодильної машини, котра за рахунок спожитої роботи переводить тепло від менш нагрітого до більш нагрітого тіла ($Q_1 < 0$).

Розглянемо як приклад **цикл Карно**, що складається з двох адіабат і двох ізотерм. На рис. 1.7 а і 1.7 б зображений цикл Карно на (P, V) -площині

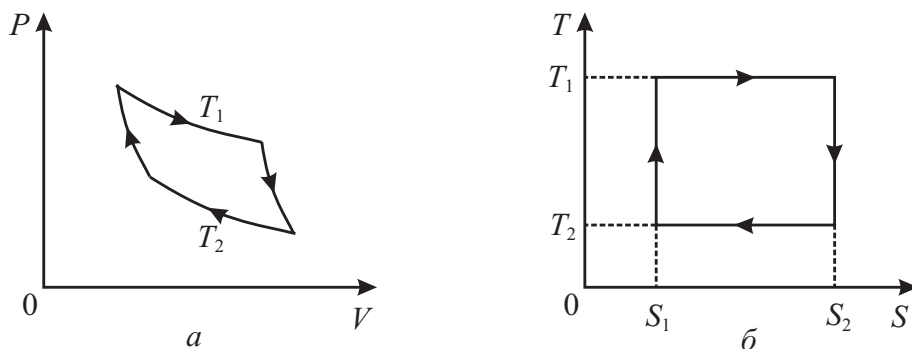


Рис. 1.7

і на (T, S) -площині. Зауважимо, що тоді як на (P, V) -площині форма циклу залежить від сорту газу і, зокрема, різна для реальних і ідеальних газів, цикл Карно на (T, S) -площині має універсальну форму і для будь-яких термодинамічних систем представляє собою прямокутник, сторони якого паралельні відповідним координатним осям.

Обчислимо коефіцієнт корисної дії циклу Карно (оборотного). Згідно формули (1.57) для ізотермічного процесу, маємо

$$Q_1 = T_1 \int_{S_1}^{S_2} dS = T_1(S_2 - S_1), \quad |Q_2| = T_2(S_2 - S_1),$$

звідки

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.80)$$

З формули (1.80) випливають наступні наслідки (які називають *теоремою Карно*):

1. ККД циклу Карно не залежить від вибору робочого тіла.
2. ККД циклу Карно залежить від відношення температур нагрівача і холодильника і не залежить від конструкції машини. Чим менше відношення T_2/T_1 , тим більший ККД циклу Карно.
3. ККД циклу Карно завжди менший одиниці ($\eta < 1$) і наближається до одиниці тільки в тому випадку, якщо температура холодильника прямує до абсолютного нуля ($T_2 \rightarrow 0$).

Відмітимо, що цикл Карно є природним і єдино можливим робочим циклом для машини, що має один нагрівач і один холодильник з постійними температурами, оскільки для такої машини процеси підведення і відведення тепла повинні бути ізотермічними, а проміжні процеси повинні бути адіабатичними (оскільки інших нагрівачів і холодильників немає).

Можна довести також наступну *теорему*: коефіцієнт корисної дії будь-якого рівноважного циклу (відмінного від циклу Карно), для якого максимальна температура нагрівача рівна T_{max} , а мінімальна температура холодильника – T_{min} , менший за коефіцієнт корисної дії циклу Карно, що працює між температурами T_{max} і T_{min} :

$$\eta < \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}}. \quad (1.81)$$

1.12. Метод циклів

Метод циклів полягає в тому, що для визначення закономірності певного явища досліджують відповідним чином підібраний цикл, до якого застосовують закони термодинаміки. Наприклад, якщо змусити систему належним чином здійснити цикл Карно і застосувати до нього теорему Карно, то можна отримати багато важливих співвідношень між фізичними величинами, які характеризують систему в стані термодинамічної рівноваги. Пояснимо це на прикладі.

Приклад 1. Для кожного тіла можна записати термічне рівняння стану

$$f(p, V, T) = 0$$

та його внутрішню енергію як функцію параметрів, які визначають його стан, наприклад,

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

Це рівняння називається **калоричним рівнянням**. Термодинаміка сама по собі не дає можливості встановити явний вигляд цих співвідношень. Вони знаходяться дослідним шляхом або виводяться методами статистичної фізики.

Якщо відоме термічне рівняння стану, то теорема Карно дозволяє в загальному вигляді розв'язати питання про залежності внутрішньої енергії від об'єму. Розглянемо це питання.

Будемо зображати стан тіла точкою на діаграмі (P, V) . Розглянемо в площині (P, V) сімейство ізотерм і сімейство адіабат. Вони розбивають цю площину на клітки, що мають форму криволінійних чотирикутників (рис. 1.8 а). Якщо ізотерми і адіабати провести досить густо, то клітки будуть

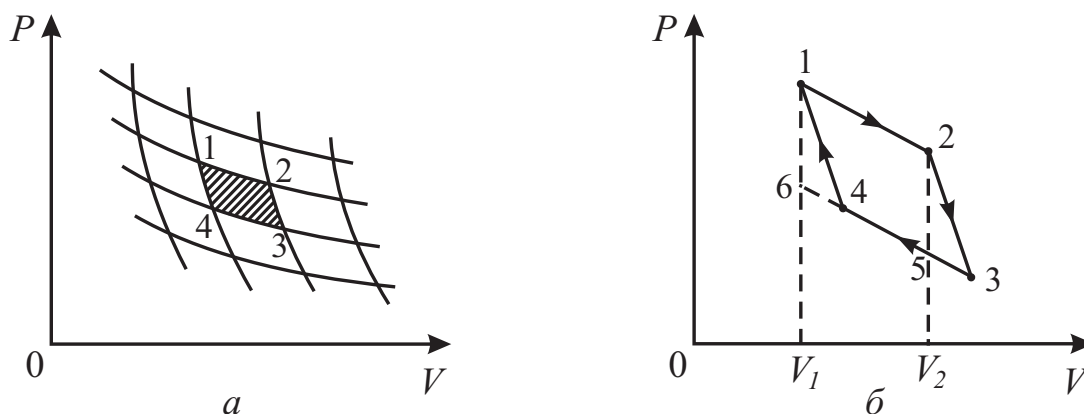


Рис. 1.8

як завгодно мало відрізнятися від паралелограмів. Виберемо один з таких нескінченно малих паралелограмів 1234, зображений на рис. 1.8 б, у збільшеному масштабі. Цикл 1234 є циклом Карно. Позначимо абсолютну температуру на ізотермі 12 через $T_1 = T$, а на ізотермі 34 – через $T_2 = T - dT$. Оскільки ці температури нескінченно мало відрізняються одна від одної, то індекси 1 і 2 будемо опускати у всіх співвідношеннях, в які T_1 і T_2 входять у вигляді множників при нескінченно малих величинах. Те ж саме відноситься і до інших величин, наприклад P_1, P_2, V_1, V_2 і тому подібне. Робота A , виконана системою в результаті циклу 1234, чисельно рівна площі паралелограма 1234. Для того щоб її обчислити, проведемо прямі 16 і 25, паралельні осі тиску. Зрозуміло, що шукана площа рівна площі паралелограма 1256. Висота цього паралелограма чисельно рівна приросту $V_2 - V_1$ об'єму при ізотермічному процесі 12. Основу 61 дає приріст тиску ΔP при підвищенні температури на $T_1 - T_2$, коли об'єм системи

підтримується постійним. Він рівний $\Delta P = (\partial P/\partial T)_V(T_1 - T_2)$ (оскільки $\Delta P(V, T) = (\partial P/\partial V)_T \Delta V + (\partial P/\partial T)_V \Delta T$ і $\Delta V = 0$). Для роботи циклу, яка чисельно рівна його площі, отримуємо

$$A = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V (T_1 - T_2)(V_2 - V_1).$$

Обчислимо тепер кількість тепла Q_1 , відданого нагрівачем на ізотермі 12. Згідно першого закону термодинаміки $Q_1 = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$. Зміною P знехтуємо, оскільки цикл нескінченно малий. Оскільки внутрішня енергія є функцією об'єму і температури $U = U(V, T)$, а на ізотермі 12 температура постійна, то

$$U_2 - U_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T (V_2 - V_1),$$

так що

$$Q_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T (V_2 - V_1) + P(V_2 - V_1) = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] (V_2 - V_1).$$

Згідно теореми Карно

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.82)$$

Підставляючи сюди значення A і Q_1 , знайдені вище, одержимо

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V (T_1 - T_2)(V_2 - V_1)}{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] (V_2 - V_1)}.$$

Скоротивши, отримаємо вираз, що вирішує поставлену задачу про залежність внутрішньої енергії від об'єму:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P. \quad (1.83)$$

Перевіримо отримане співвідношення на прикладі ідеального газу:

$$PV = RT, \quad P = \frac{RT}{V}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V}, \quad T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{RT}{V} = P,$$

тоді

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = P - P = 0.$$

Отже, внутрішня енергія ідеального газу не залежить від об'єму, а є лише функцією температури, як і має бути.

Приклад 2. Згідно означення теплоємності

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

та першого закону термодинаміки

$$\delta Q = dU + PdV,$$

маємо

$$C = \frac{dU + PdV}{dT}.$$

Оскільки внутрішня енергія є функцією об'єму і температури $U(V, T)$, то її повний диференціал рівний

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

Тоді

$$C = \frac{1}{dT} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV \right] = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \frac{dV}{dT}.$$

При $V = \text{const}$, $dV = 0$, то

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (1.84)$$

При $P = \text{const}$ похідна $\frac{dV}{dT}$ переходить у частинну похідну $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, тоді

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \frac{\partial V}{\partial T}_P. \quad (1.85)$$

Тоді

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \frac{\partial V}{\partial T}_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \frac{\partial V}{\partial T}_P. \quad (1.86)$$

Щоб визначити за цією формулою різницю $C_P - C_V$, треба знати термічне і калоричне рівняння станів. Друге начало термодинаміки дозволяє розв'язати цю задачу без калоричного рівняння. Скориставшись отриманим у попередньому прикладі рівнянням (1.83) для $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$, підставимо його в вираз (1.86) для різниці $C_P - C_V$. Це дає

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (1.87)$$

Знову ж таки перевіримо вірність отриманого співвідношення для ідеального газу.

$$PV = RT, \quad P = \frac{RT}{V}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}, \quad T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V} = P, \quad \frac{\partial V}{\partial T}_P = \frac{R}{P}.$$

Тоді

$$C_P - C_V = P \cdot \frac{R}{P} = R.$$

Ми отримали добре відоме співвідношення Роберта Майєра (1.19), що підтверджує вірність отриманої формули.

Застосування методу циклів до розв'язування задач термодинаміки ускладнюється труднощами, пов'язаними з підбором необхідного кругового процесу. У сучасній термодинаміці використовують більш ефективний аналітичний метод – метод термодинамічних потенціалів або як їх ще називають термодинамічних функцій.

1.13. Метод термодинамічних потенціалів

Опис рівноважних термодинамічних процесів може бути виконаний за допомогою **методу термодинамічних потенціалів**, розробленого в 1873-78 роках американським фізиком-теоретиком Дж. Гіббсом (1839 – 1903). Цей метод ґрунтується на можливості введення для рівноважних процесів **термодинамічних функцій (т. ф.) стану**, повні диференціали яких описують зміну стану термодинамічної системи. Крім того вони мають такі властивості: термодинамічні функції є адитивними величинами; знання довільної т. ф. дає можливість визначити вигляд термічного і калоричного рівнянь стану та знайти термодинамічні параметри системи; за певних умов в стані рівноваги т. ф. має екстремум.

Основне рівняння термодинаміки рівноважних процесів (1.69)

$$TdS = dU + PdV, \quad (1.88)$$

спільно з рівнянням стану

$$P = P(V, T) \quad (1.89)$$

і виразом для внутрішньої енергії

$$U = U(V, T) \quad (1.90)$$

утворюють систему з трьох рівнянь, що зв'язує між собою п'ять функцій стану: V , T , P , U і S . Якщо як незалежні параметри вибрати об'єм V і температуру T , то система рівнянь (1.88) – (1.90) є повністю визначеною і дозволяє визначити тиск P , внутрішню енергію U і ентропію S .

Залежно від того, які параметри стану термодинамічної системи прийняті як незалежні змінні, можна ввести наступні термодинамічні потенціали.

1. Виберемо за незалежні параметри стану об'єм V і ентропію S і запишемо через ці змінні вираз для внутрішньої енергії

$$U = U(V, S). \quad (1.91)$$

Тоді рівняння (1.88) можна представити у вигляді:

$$dU = TdS - PdV. \quad (1.92)$$

Враховуючи правило знаходження повного диференціала

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS, \quad (1.93)$$

маємо

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad (1.94)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V. \quad (1.95)$$

Таким чином, внутрішня енергія, виражена через параметри стану V і S , є термодинамічним потенціалом.

Використання в якості незалежних параметрів V і S не дуже зручно, оскільки величина ентропії S не може бути визначена шляхом безпосередніх вимірювань. Внутрішня енергія $U(V, S)$ при практичних розрахунках зазвичай використовується тільки у випадках, якщо система є адіабатично ізольованою ($S = \text{const}$) або процес відбувається без виконання роботи, що має місце при постійному об'ємі системи ($V = \text{const}$).

2. Якщо в якості незалежних параметрів вибрати об'єм V та температуру T , а від рівняння (1.92) відняти диференціал $d(TS) = TdS + SdT$, тоді

$$d(U - TS) = -SdT - PdV, \quad (1.96)$$

то функція стану

$$F(V, T) = U - TS \quad (1.97)$$

буде термодинамічним потенціалом. Тоді

$$dF = -SdT - PdV. \quad (1.98)$$

Застосовуючи правило знаходження повного диференціала до $F(V, T)$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT, \quad (1.99)$$

одержуємо, що

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (1.100)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (1.101)$$

Термодинамічний потенціал $F(V, T)$ називається **вільною енергією** або **термодинамічним потенціалом Гельмгольца**. При ізотермічному процесі ($T = \text{const}$, $dT = 0$) з урахуванням виразу для роботи $\delta A = PdV$, формула (1.96) дає

$$dF = -\delta A. \quad (1.102)$$

З цього виразу випливає, що при ізотермічному процесі вільна енергія є функцією стану, зменшення якої рівне роботі, виконаній системою. При ізотермічному процесі вільна енергія змінюється так само, як внутрішня при адіабатичному процесі.

3. Розглянемо випадок, коли незалежними параметрами стану є тиск P і ентропія S . Додамо до рівняння (1.92) диференціал $d(PV) = PdV + VdP$, тоді

$$d(U + PV) = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP. \quad (1.103)$$

Функція

$$H(P, S) = U + PV \quad (1.104)$$

називають **ентальпією** або **тепловою функцією**. Отже,

$$dH = TdS + VdP. \quad (1.105)$$

З урахуванням правила знаходження повного диференціала dH маємо

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad (1.106)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S. \quad (1.107)$$

Якщо процес відбувається при постійному тиску ($P = \text{const}$, $dP = 0$), то, враховуючи формулу $TdS = \delta Q$, з виразу (1.105) маємо

$$dH = \delta Q. \quad (1.108)$$

Отже, приріст ентальпії при ізобарному процесі рівний кількості теплоти, отриманої системою. Ентальпію зручно застосовувати для опису адіабатично ізольованих систем, що знаходяться при постійному тиску, оскільки для систем, на які діють тільки механічні сили, цей термодинамічний потенціал не змінюється.

4. Якщо в якості незалежних параметрів вибрати тиск P і температуру T і до (1.96) додати $d(PV) = PdV + VdP$, то отримаємо четверту термодинамічну функцію

$$d(U - TS + PV) = -SdT - PdV + PdV + VdP = -SdT + VdP \quad (1.109)$$

або

$$d\Phi = -SdT + VdP. \quad (1.110)$$

Функцію

$$\Phi(P, T) = U - TS + PV = F + PV \quad (1.111)$$

називають **термодинамічним потенціалом Гіббса**. Так як $d\Phi$ є повним диференціалом, то можна записати

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad (1.112)$$

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T. \quad (1.113)$$

Для рівноважного ізотермічно-ізобарного процесу ($T = \text{const}$, $P = \text{const}$, $dT = dP = 0$) потенціал Гіббса стає постійною величиною $d\Phi = 0$.

Співвідношення типу

$$\begin{aligned} U &= U(V, S), \\ F &= F(V, T), \\ H &= H(P, S), \\ \Phi &= \Phi(P, T) \end{aligned} \quad (1.114)$$

називаються **канонічними рівняннями стану**.

Якщо система не проста і крім об'єму є інші зовнішні параметри, елементарна робота має вигляд

$$\delta A = PdV + \delta A^* \quad (1.115)$$

де δA^* – робота, пов'язана із зміною інших зовнішніх параметрів, яку називають **роботою немеханічних сил**, наприклад сил хімічної взаємодії.

Тоді основне рівняння термодинаміки (1.92) набуває вигляду

$$dU = TdS - PdV - \delta A^*, \quad (1.116)$$

а замість (1.98), (1.105) і (1.110) матимемо

$$dF = -SdT - PdV - \delta A^*, \quad (1.117)$$

$$dH = TdS + VdP - \delta A^*, \quad (1.118)$$

$$d\Phi = -SdT + VdP - \delta A^*. \quad (1.119)$$

У цьому разі для ізотермічно-ізобарного процесу ($dT = dP = 0$)

$$\delta A^* = -d\Phi, \quad (1.120)$$

тобто робота немеханічних сил виконується системою за рахунок зменшення термодинамічного потенціалу Гіббса.

Між термодинамічними потенціалами можуть бути встановлені співвідношення, що дозволяють виразити одні потенціали через інші. Так на підставі (1.97) і (1.101) можна записати

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (1.121)$$

а на підставі (1.104), (1.111) і (1.112) отримаємо

$$\Phi = H + T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P. \quad (1.122)$$

Рівняння (1.121) і (1.122) називаються **рівняннями Гіббса–Гельмгольца**.

Розглянемо знову вираз для повного диференціала внутрішньої енергії 1.70:

$$dU = TdS - PdV.$$

Відомо, що якщо змішані похідні існують і неперервні, то вони не залежать від порядку диференціювання, тобто

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

Але згідно (1.58) $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$, а відповідно до (1.95) $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$, тому

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S. \quad (1.123)$$

Розглядаючи вирази для інших диференціалів, отримуємо:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P, \quad (1.124)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (1.125)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (1.126)$$

Співвідношення (1.123)–(1.126) називаються **співвідношеннями Максвелла**.

Задача 1.7. Знайти термодинамічні потенціали фотонного газу, якщо відомі рівняння його стану $P = \alpha T^4$, вираз для внутрішньої енергії $U = 3\alpha T^4 V$ та ентропії $S = 4\alpha T^3 V$.

Розв'язок.

Використання приведених в умові задачі вирази для внутрішньої енергії $U(V, T)$ і ентропії $S(V, T)$, дозволяє отримати залежність внутрішньої енергії U від параметрів V і S ($T = (S/4\alpha V)^{1/3}$):

$$U(V, S) = 3\alpha T^4 V = 3\alpha V \left(\frac{S}{4\alpha V} \right)^{4/3} = \frac{3}{(\alpha V)^{1/3}} \left(\frac{S}{4} \right)^{4/3}.$$

Аналогічно знаходимо інші термодинамічні потенціали.

Вільна енергія:

$$F(V, T) = U - TS = 3\alpha T^4 V - 4\alpha T^3 V \cdot T = 3\alpha T^4 V - 4\alpha T^4 V = -\alpha T^4 V;$$

ентальпія:

$$\begin{aligned} H(P, S) &= U + PV = 3\alpha T^4 V + \alpha T^4 V = 4\alpha T^4 V = 4VT\alpha T^3 = \\ &= 4VT \frac{S}{4V} = ST = S \left(\frac{P}{\alpha} \right)^{1/4}; \end{aligned}$$

потенціал Гібса:

$$G(P, T) = U - TS + PV = -\alpha T^4 V + \alpha T^4 V = 0.$$

Рівність нулю потенціалу Гібса для фотонного газу робить неможливим його використання при розрахунках. Це пов'язано з тим, що змінні P і T для цього газу не є незалежними, а пов'язані між собою однозначним співвідношенням $P = \alpha T^4$.

Задача 1.8. Термічне і калоричне рівняння мають вигляд: $P = \frac{1}{3}\alpha T^4$ і $U = \alpha T^4 V$. Знайти ентропію системи.

Розв'язок.

З основної термодинамічної рівності

$$TdS = dU + PdV$$

знаходимо зміну ентропії:

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

Оскільки зміна внутрішньої енергії є повним диференціалом, то одержимо:

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 4\alpha T^3 V dT + \alpha T^4 dV.$$

Звідки знаходимо вираз для ентропії

$$dS = \frac{4\alpha T^3 V dT + \alpha T^4 dV + \frac{1}{3}\alpha T^4 dV}{T} = 4\alpha T^2 V dT + \frac{4}{3}\alpha T^3 dV.$$

Враховуючи правило знаходження повного диференціала

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

одержимо

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V &= 4\alpha T^2 V, & \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \frac{4}{3}\alpha T^3, \\ dS &= 4\alpha T^2 V dT, & dS &= \frac{4}{3}\alpha T^3 dV, \end{aligned}$$

проінтегрувавши, знайдемо ентропію системи:

$$\begin{aligned} S &= 4\alpha V \int T^2 dT, & S &= \frac{4}{3}\alpha T^3 \int dV \\ S &= \frac{4}{3}\alpha T^3 V, & S &= \frac{4}{3}\alpha T^3 V. \end{aligned}$$

1.14. Методи охолодження газів. Процес Джоуля-Томсона.

В середині XIX ст. англійські фізики Д. Джоуль і В. Томсон експериментально встановили, що при адіабатичному розширенні газу без здійснення ним корисної роботи температура газу змінюється. Процес такого необоротного розширення називають **адіабатичним дроселюванням**, а явище зміни температури газу в цьому процесі називають **ефектом Джоуля-Томсона**. На прикладі опису цього ефекту розглянемо застосування методу термодинамічних потенціалів.

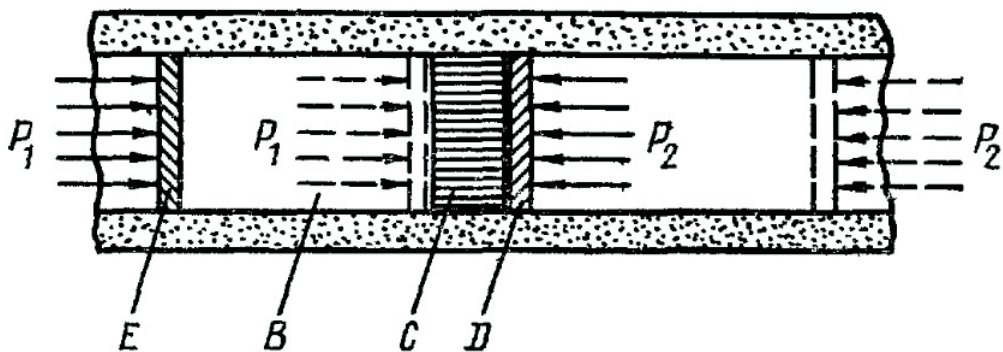


Рис. 1.9

Принципова схема дослідів Д. Джоуля і В. Томсона приведена на рис. 1.9. В добре теплоізолювану трубу B вставлена пориста перегородку C (дросель). За допомогою рухомих поршнів E і D тиск досліджуваного газу зліва і справа від пробки підтримуються постійними і відповідно рівними P_1 і P_2 ($P_1 > P_2$). Під дією різниці тисків $\Delta P = P_1 - P_2$ газ продавлюється через перегородку і при цьому розширюється від тиску P_1 , до тиску P_2 . Здійснювана газом робота розширення практично цілком витрачається на подолання тертя газу в перегородці, а теплота, що виділяється при терті $Q_{\text{тр}} = A_{\text{тр}}$ йде на нагрівання газу.

За першим законом термодинаміки зміна внутрішній енергії газу при проходженні через дросель рівна:

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

Через відсутність теплообміну між газом і зовнішніми тілами, кількість тепла, що підводиться до газу Q , рівна $Q_{\text{тр}}$. Робота A' , що виконується над газом зовнішніми силами, рівна алгебраїчній сумі робіт, що виконуються рухомими поршнями E (робота A'_1) і D (робота A'_2), і роботи сил тертя $A'_{\text{тр}}$:

$$A' = A'_1 + A'_2 + A'_{\text{тр}}.$$

Враховуючи, що робота, що здійснюється газом проти сил тертя,

$$A_{\text{тр}} = -A'_{\text{тр}} = Q_{\text{тр}},$$

отримуємо

$$\Delta U = Q_{\text{тр}} + A'_1 + A'_2 - Q_{\text{тр}} = A'_1 + A'_2. \quad (1.127)$$

Робота ізобарного витіснення поршнем E всього газу масою m і об'ємом V_1 рівна

$$A'_1 = \int_0^{V_1} P_1 dV = P_1 V_1. \quad (1.128)$$

Аналогічно отримаємо, що

$$A'_2 = -P_2 V_2. \quad (1.129)$$

У цих формулах V_1 і V_2 – об'єми, займані даною масою газу перед дроселем, тобто при тиску P_1 і після дроселя, тобто при тиску P_2 . Знак мінус у формулі (1.129) показує, що поршень D протидіє перетіканню газу через дросель. Таким чином, зміна внутрішньої енергії (див. (1.127)) рівна

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2. \quad (1.130)$$

З урахуванням (1.104) перепишемо останню рівність у вигляді

$$H_1 = U_1 + P_1 V_1 = H_2 = U_2 + P_2 V_2 \quad (1.131)$$

і бачимо, що процес перетікання газу через пористу перегородку є ізоентальпійним процесом $H_1 = H_2 = \text{const}$. Тому реальний процес Джоуля-Томсона замінимо уявним ізоентальпійним процесом, що переводить газ з того ж початкового стану P_1, V_1, T_1 в кінцевий стан P_2, V_2, T_2 .

Оскільки нас цікавить зміна температури газу, що супроводжує процес Джоуля-Томсона (ця зміна, очевидно, буде такою ж як і в уявному ізоентальпійному процесі), знайдемо похідну $(\partial T / \partial P)_H$. Переходячи до природних для H змінних S і P ¹, маємо:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H &= \frac{\partial(T, H)}{\partial(P, H)} = \frac{\partial(T, H)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, H)} = \\ &= \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S & \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S & \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_H & \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H & \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P \end{vmatrix} = \\ &= \left[\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \right] \cdot \left[\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P - \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H \right]. \end{aligned}$$

Оскільки, згідно (1.106) $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P$, а $\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_P = 0$ ($\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H = 0$, тому що S і P незалежні змінні в даному випадку), то отримаємо

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

В силу рівності $dH = TdS + VdP$ (див. (1.106) і (1.107)) та врахувавши, що

¹Практично перехід від одних термодинамічних змінних до інших зручно проводити, використовуючи визначники-якобіани переходу

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} = \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x}. \quad (1.132)$$

З їх допомогою частинні похідні записуються у вигляді

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial y}{\partial x} & \frac{\partial y}{\partial y} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad (1.133)$$

а перехід від одних змінних до інших здійснюється наступним чином:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}. \quad (1.134)$$

Якщо три величини x, y і z зв'язані функціональною залежністю $f(x, y, z) = 0$, то зручно використовувати наступну тотожність:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1 \quad (1.135)$$

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \text{ знаходимо}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{1}{T} \left[T \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S - V \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \right] = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S - \frac{V}{C_p}.$$

Скориставшись формулою

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

знаходимо остаточно

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{T}{C_p} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \frac{V}{T} \right] \quad (1.136)$$

У випадку ідеального газу $(PV = RT, \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} = \frac{V}{T})$ отримуємо

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = 0, \text{ тобто ефект Джоуля-Томсона відсутній.}$$

Для дослідження формули (1.136) у випадку реальних газів зручно перейти в правій частині до змінних T, V , користуючись співвідношенням (1.135)

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H &= -\frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - V \right] \\ &= -\frac{(\partial V / \partial P)_T}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right] = -\frac{\lambda (\partial V / \partial P)_T}{C_p}. \end{aligned} \quad (1.137)$$

Оскільки $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$, то знак похідної $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$ співпадає зі знаком величини $\lambda = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$.

Розглянемо поведінку газу, що описується рівнянням Ван-дер-Ваальса

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

В цьому випадку

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

і

$$\lambda = \frac{2a}{V^2} - \frac{RTb}{(V - b)^2}. \quad (1.138)$$

При $\lambda < 0$ маємо негативний ефект Джоуля-Томсона (просочування газу крізь перегородку супроводжується нагріванням), при $\lambda > 0$ – позитивний ефект (газ охолоджується) і при $\lambda = 0$ маємо так звану точку інверсії (зміна знаку ефекту). Точки інверсії визначаються рівнянням

$$\lambda = \frac{2a}{V^2} - \frac{RT_i b}{(V-b)^2} = 0. \quad (1.139)$$

Оскільки нас цікавить температура інверсії, як функція тиску, виключимо з цього рівняння об'єм за допомогою рівняння Ван-дер-Ваальса. З рівняння (1.139) знаходимо

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

Введемо позначення $\sqrt{RT_i b/2a} = x$. Тоді

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

Підставляючи в рівняння Ван-дер-Ваальса, отримаємо для x квадратне рівняння

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

звідки

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

і температура інверсії рівна

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

Вводячи критичну температуру $T_K = 8a/27Rb$ і критичний тиск $P_K = a/27b^2$, перепишемо останню формулу у вигляді

$$T_i = 3T_K \left[1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{P}{9P_K}} \right]^2. \quad (1.140)$$

Ми бачимо, що при $P < 9P_K$ існують дві точки інверсії: верхня \overline{T}_i і нижня \underline{T}_i , різниця між якими зменшується із зростанням тиску; при $P = 9P_K$ обидві точки інверсії зливаються в одну $\overline{T}_i = \underline{T}_i = 3T_K$. Навпаки, при $P \rightarrow 0$ маємо $\overline{T}_i \rightarrow \frac{27}{4}T_K$; $\underline{T}_i \rightarrow \frac{3}{4}T_K$. Для більшості газів нижня точка інверсії знаходиться в області рідкого стану.

Задача 1.9. Фотонний газ, що має температуру T , знаходиться в об'ємі V . Величину цього об'єму різко збільшують на $\Delta V \ll V$, здійснюючи необоротний адиабатичний процес. Вважаючи, що фотонний газ не виконує при даному процесі роботи, визначити зміну його температури ΔT . Розв'язати задачу для випадку оборотного адиабатичного розширення фотонного газу. При розв'язуванні задачі використовувати вирази для внутрішньої енергії $U = 3\alpha T^4 V$ та ентропії $S = 4\alpha T^3 V$ фотонного газу.

Розв'язок.

Оскільки даний необоротний адиабатичний процес відбувається без теплообміну з навколишнім середовищем $\Delta Q = 0$, і, відповідно до умови задачі, вважається, що при його протіканні робота не здійснюється $A = 0$, то з першого початку термодинаміки випливає, що внутрішня енергія фотонного газу зберігається: $U(V, T) = \text{const}$. Оскільки $dU(V, T)$ є повним диференціалом, то маємо:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 12\alpha T^3 V dT + 3\alpha T^4 dV = 0.$$

У випадку скінченної зміни параметрів стану матимемо:

$$\Delta U = 12\alpha T^3 V \Delta T + 3\alpha T^4 \Delta V = 0.$$

Звідки знаходимо:

$$\Delta T = -\frac{T}{4V} \Delta V.$$

Для оборотного адиабатичного процесу повинна зберігатися ентропія фотонного газу: $S(V, T) = \text{const}$. Тому

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = 12\alpha T^2 V dT + 4\alpha T^3 dV = 0,$$

$$\Delta S = 12\alpha T^2 V \Delta T + 4\alpha T^3 \Delta V = 0$$

або

$$\Delta T = -\frac{T}{3V} \Delta V.$$

Як випливає з одержаних результатів, охолодження фотонного газу залежить від того, який адиабатичний процес (оборотний чи необоротний) над ним виконується. При цьому оборотне адиабатичне розширення забезпечує більш інтенсивне охолодження фотонного газу, ніж необоротне.

1.15. Системи із змінним числом частинок. Хімічний потенціал

Крім термодинамічних функцій важливою величиною в термодинаміці та інших розділах фізики є хімічний потенціал. Для зручності викладу введемо кількість частинок системи N .

Нехай проста система складається з N частинок одного сорту і припустимо, що ця кількість змінна, тобто система може обмінюватися частинками із середовищем. Тоді внутрішня енергія системи U буде функцією об'єму V , ентропії S і кількості частинок N , отже,

$$dU(V, S, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} dN. \quad (1.141)$$

Враховуючи (1.94) і (1.95) та ввівши позначення

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}, \quad (1.142)$$

отримаємо

$$dU = TdS - PdV + \mu dN. \quad (1.143)$$

Функцію μ називають **хімічним потенціалом**. Із (1.143) випливає, що хімічний потенціал дорівнює зміні внутрішньої енергії системи у разі зміни кількості її частинок за умови незмінної ентропії та об'єму.

За допомогою (1.143) знайдемо співвідношення

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}; \quad (1.144)$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN, \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, P}; \quad (1.145)$$

$$d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN, \quad \mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T, P}. \quad (1.146)$$

Отже, хімічний потенціал можна отримати диференціюванням довільної термодинамічної функції за кількістю частинок, але за умови незмінності інших параметрів.

Якщо система складається з частинок різного сорту, тоді

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (1.147)$$

де

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j}, \quad (j \neq i) \quad (1.148)$$

хімічний потенціал частинок i -го сорту.

Термодинамічні функції адитивні. Тому можна записати

$$\Phi = \Phi(P, T, N) = N\Phi_0(P, T), \quad (1.149)$$

де $\Phi_0(P, T)$ – термодинамічний потенціал Гіббса, віднесений до однієї частинки. Тут враховано, що температура T і тиск P – не адитивні величини, отже, не залежать від N . Із (1.146) і (1.149) випливає, що

$$\mu = \mu(T, P) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T, P} = \Phi_0(P, T) = \frac{\Phi}{N}, \quad (1.150)$$

тобто хімічний потенціал збігається з термодинамічним потенціалом Гіббса, віднесеним до однієї частинки.

У випадку систем зі змінною кількістю частинок часто використовують термодинамічну функцію

$$G = F(V, T) - \mu N = U - TS - \mu N, \quad (1.151)$$

яку називають **великим термодинамічним потенціалом Гіббса**. Враховуючи, що $\mu N = \Phi(P, T) = U - TS + PV$, можна записати

$$G = -PV. \quad (1.152)$$

На підставі (1.151) і (1.144) маємо

$$\begin{aligned} dG &= dF - d(\mu N) = -SdT - PdV + \mu dN - Nd\mu - \mu dN = \\ &= -SdT - PdV - Nd\mu, \end{aligned} \quad (1.153)$$

тобто

$$G = G(T, V, \mu). \quad (1.154)$$

Тоді оскільки dG є повним диференціалом, то

$$dG(T, V, \mu) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{V, \mu} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_{T, \mu} dV + \left(\frac{\partial G}{\partial \mu} \right)_{T, V} d\mu. \quad (1.155)$$

Із (1.153) і (1.155) випливає, що

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{V, \mu}; \quad P = - \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_{T, \mu}; \quad N = - \left(\frac{\partial G}{\partial \mu} \right)_{T, V}. \quad (1.156)$$

1.16. Стержень у зовнішньому магнітному полі. Явище магніострикції та п'єзомагнітний ефект

Перейдемо тепер від розгляду термодинамічних властивостей однорідних систем, що описуються параметрами P , V , до розгляду інших термодинамічних систем.

В якості першого прикладу розглянемо стержень довжини l , що розтягується повздовжньою силою f . Робота, що виконується при розтягуванні стержня на величину dl , виражається формулою

$$\delta A = -f dl. \quad (1.157)$$

Порівнюючи з формулою роботи для газів $\delta A = PdV$, ми бачимо, що для переходу від співвідношень термодинаміки газів до співвідношень термодинаміки стрижнів потрібно у всіх формулах зробити заміну

$$P \rightarrow -f, \quad V \rightarrow l. \quad (1.158)$$

Таким чином, роль узагальненої сили в термодинаміці стержнів виконує величина $-f$, а роль узагальненої координати – довжина стрижня l . Тоді основна термодинамічна тотожність (1.69) запишеться у вигляді

$$dU(S, l) = TdS + f dl. \quad (1.159)$$

Далі розглянемо парамагнетики – речовини, які намагнічуються тільки у присутності зовнішнього магнітного поля і для яких напрям намагніченості співпадає з напрямом зовнішнього поля.

З молекулярної точки зору парамагнетиком є речовина, кожна молекула якої має постійний магнітний момент. У відсутність зовнішнього поля орієнтація магнітних моментів окремих молекул хаотична і в середньому сума магнітних моментів рівна нулю. Включення магнітного поля з напруженістю \vec{H} приводить до домінуючої орієнтації магнітних диполів вздовж напрямку поля і до виникнення відмінного нуля магнітного моменту парамагнетика \vec{M} . Ця величина носить назву **вектора намагніченості**. Із зростанням напруженості поля \vec{H} і зменшенням інтенсивності теплового руху (із зменшенням T) степінь орієнтації елементарних магнітних диполів збільшується. Спостерігається ефект насичення (гранична намагніченість)

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

Кожному фіксованому значенню напруженості поля \vec{H} і заданій температурі T відповідає проміжне значення намагніченості між $M = 0$ і $M = M_0$. Робота намагнічування при зміні вектора намагніченості на $d\vec{M}$ рівна, як відомо з електродинаміки

$$\delta A = -\vec{H} d\vec{M} = -H dM. \quad (1.160)$$

Знак мінус в (1.160) вказує (так само, як у випадку стержнів) на, що робота при $dM > 0$ виконується зовнішнім полем. Таким чином, між параметрами термодинаміки газів і термодинаміки магнетиків існує наступна відповідність

$$P \rightarrow -H, \quad V \rightarrow M. \quad (1.161)$$

З урахуванням цього (вважаючи $V = \text{const}$), основна термодинамічна тотожність (1.69) для магнетика запишеться у вигляді

$$dU(S, M) = T dS + H dM. \quad (1.162)$$

Розглянемо тепер стержень (парамагнітний) в магнітному полі. Вираз для роботи має вигляд

$$\delta A = -f dl - H dM. \quad (1.163)$$

Для розгляду тих фізичних ефектів, що нас цікавлять зручно перейти від змінних l, M до змінних f і H . Для цього згідно (1.118) введемо ентальпію (щоб не плутати з магнітним полем H , будемо її тут позначати не H , а W)

$$W = U - fl - HM, \quad dW = T dS - l df - M dH. \quad (1.164)$$

Умовою того, що права частина є повним диференціалом (при $S = \text{const}$), є рівність

$$\left(\frac{\partial l}{\partial H} \right)_{S,f} = \left(\frac{\partial M}{\partial f} \right)_{S,H}. \quad (1.165)$$

Похідна $\left(\frac{\partial l}{\partial H} \right)_{S,f}$ характеризує **явище магніострикції**: деформацію стержня (видовження або скорочення) при зміні магнітного поля. Похідна $\left(\frac{\partial M}{\partial f} \right)_{S,H}$ пов'язана з **п'єзомагнітним ефектом** – ефектом намагнічування (розмагнічування) стержня при дії розтягуючої (стискуючої) сили. Співвідношення (1.165) без жодного аналізу внутрішнього (молекулярного) механізму явищ вказує на глибокий фізичний зв'язок цих ефектів. Магніострикція та п'єзомагнітний ефект можуть існувати тільки одночасно, тобто якщо для деякого стержня $\left(\frac{\partial M}{\partial f} \right)_{S,H} = 0$, то і $\left(\frac{\partial l}{\partial H} \right)_{S,l} = 0$.

Далі, співвідношення (1.165) вказує на зв'язок між напрямками обох ефектів. Якщо при збільшенні розтягуючої сили намагніченість стержня зростає $\left(\frac{\partial M}{\partial f} \right)_{S,H} > 0$ то стержень видовжується при збільшенні напруженості поля $\left(\frac{\partial l}{\partial H} \right)_{S,l} > 0$ і навпаки. У природі існують тіла і того, і іншого типу.

Умови (при $f = \text{const}$)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_{S,f} = - \left(\frac{\partial M}{\partial S} \right)_{H,f} \quad (1.166)$$

і (при $H = \text{const}$)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial f} \right)_{S,H} = - \left(\frac{\partial l}{\partial S} \right)_{H,f}. \quad (1.167)$$

описують інші ефекти: охолодження при адіабатичному розмагнічуванні (1.166) і зміну температури стержня при адіабатичному розтягуванні (1.167).

Задача 1.10. Стержень довжиною l , розтягується силою f і розташований вздовж магнітного поля напруженістю \vec{H} . Відомо, що його намагніченість рівна

$$M = \frac{alH}{f}, \quad a = \text{const.}$$

Знайти відносне видовження стержня при лінійній магнітострижції, якщо поле змінюється від 0 до H .

Розв'язок.

Ввівши ентальпію (1.164) та скориставшись виразом (1.165) отримаємо співвідношення

$$\left(\frac{\partial l}{\partial H} \right)_f = \left(\frac{\partial M}{\partial f} \right)_H,$$

яке зв'язує явище магнітострижції з п'езомагнітним ефектом.

Скориставшись виразом для намагніченості M , одержимо:

$$\frac{\partial l}{\partial H} = aH \frac{\partial}{\partial f} \left(\frac{l}{f} \right) = aH \left[\frac{1}{f} \frac{\partial l}{\partial f} - \frac{l}{f^2} \right] = -\frac{aHl}{f^2} \left[1 - \frac{f}{l} \frac{\partial l}{\partial f} \right].$$

Ввівши позначення $\alpha = \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial f}$ – коефіцієнт пружності при розтязі, будемо мати

$$\frac{\partial l}{\partial H} = -\frac{al}{f^2} [1 - f\alpha] H.$$

Відокремимо змінні в одержаному рівнянні та проінтегруємо його ліву та праву частини

$$\int_l^{l+\Delta l} \frac{dl}{l} = -\frac{a}{f^2} [1 - f\alpha] \int_0^H H dH,$$

де Δl – абсолютне видовження стержня

$$\ln \left(\frac{l + \Delta l}{l} \right) = \ln \left(1 + \frac{\Delta l}{l} \right) = -\frac{aH^2}{2f^2} [1 - \alpha f].$$

при $\frac{\Delta l}{l} \ll 1$, $\ln \left(1 + \frac{\Delta l}{l} \right) \approx \frac{\Delta l}{l}$, тоді остаточно отримуємо вираз для відносного видовження стержня

$$\frac{\Delta l}{l} = -\frac{aH^2}{2f^2} [1 - \alpha f].$$

Задача 1.11. Магнетик у магнітному полі \vec{H} і знаходиться під тиском P . Вивести залежність між об'ємною магнітострикцією $\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_P$ та п'єзомагнітним ефектом $\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_H$ для ізотермічного (оборотного) намагнічування. Обчислити відносну зміну об'єму при магнітострикції у слабкому полі, що збільшується від 0 до H .

Розв'язок.

З урахуванням (1.162) зміна внутрішньої енергії магнетика запишеться у вигляді

$$dU(S, M) = TdS - PdV + H dM.$$

В даному випадку при розгляді об'ємної магнітострикції зручно ввести термодинамічний потенціал Гібса (аналогічно до виразу (1.111)):

$$\Phi(P, T, H) = U - TS + PV - MH.$$

Його диференціал (див. (1.110)) рівний:

$$d\Phi = -SdT + VdP - MdH.$$

При $T = \text{const}$ з умови існування повного диференціала термодинамічного потенціалу Гібса $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial H} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial H \partial P}$ (див. формулу (1.113)) знаходимо зв'язок між явищем магнітострикції та п'єзомагнітним ефектом:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{P,T} = - \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,H}.$$

Намагніченість представимо у вигляді

$$M = \chi HV,$$

де χ – магнітна сприйнятливість, а V – об'єм магнетика. Тоді матимемо

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_P = - \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_H = - \frac{\partial(\chi HV)}{\partial P} = -H \frac{\partial(\chi V)}{\partial P} = -H \left[V \frac{\partial \chi}{\partial P} + \chi \frac{\partial V}{\partial P} \right].$$

Ввівши ізотермічну стисливість $\beta = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$, отримаємо

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_P = -H \left[V \frac{\partial \chi}{\partial P} - \chi \beta V \right] = VH \left[\beta \chi - \frac{\partial \chi}{\partial P} \right].$$

Відокремивши змінні в рівнянні

$$\frac{dV}{V} = \left[\beta \chi - \frac{\partial \chi}{\partial P} \right] H dH$$

та проінтегрувавши

$$\int_V^{V+\Delta V} \frac{dV}{V} = \left[\beta\chi - \frac{\partial\chi}{\partial P} \right] \int_0^H H dH,$$

де ΔV – зміна об'єму магнетика, одержимо:

$$\ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V} \right) = \left[\beta\chi - \frac{\partial\chi}{\partial P} \right] \frac{H^2}{2}.$$

При малих змінах об'єму $\frac{\Delta V}{V} \ll 1$, будемо маємо

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{H^2}{2} \left[\beta\chi - \frac{\partial\chi}{\partial P} \right].$$

1.17. Умови термодинамічної рівноваги

Згідно з нульовим началом термодинаміки (див. стор. 9), замкнена система з часом завжди переходить до рівноважного стану, але дослідні дані свідчать, що й незамкнена система за певних зовнішніх умов може перебувати в рівноважному стані. У зв'язку з цим розглянемо питання про умови термодинамічної рівноваги незамкнених систем за різних зовнішніх факторів.

У загальному випадку другий закон термодинаміки має вигляд (1.65)

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T},$$

де знак "=" стосується оборотних, а знак ">" – необоротних процесів, тому $\delta Q \leq TdS$. Підставляючи це значення δQ у перший закон термодинаміки для простої системи (1.10), дістанемо основну термодинамічну рівність-нерівність (1.68)

$$dU \leq TdS - PdV,$$

за допомогою якої замість (1.98), (1.105) і (1.110) отримаємо співвідношення

$$dF \leq -SdT - PdV, \quad (1.168)$$

$$dH \leq TdS + VdP, \quad (1.169)$$

$$d\Phi \leq -SdT + VdP. \quad (1.170)$$

Із (1.68), (1.168) – (1.170) випливає низка важливих висновків, які стосуються загальних умов рівноваги незамкнених систем та інших питань. Розглянемо стосовно умов термодинамічної рівноваги кілька випадків.

1. Система замкнена. Тоді згідно з першим та другим законом термодинаміки у системі можливі процеси зі зростанням ентропії, внаслідок яких

встановлюється стан термодинамічної рівноваги, тобто $S = S_{\max}$. Тому необхідні та достатні умови рівноваги замкненої системи записують як

$$\delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0, \quad (1.171)$$

де δS і $\delta^2 S$ – перша і друга варіації ентропії².

2. Система незамкнена, ізотермічно-ізохорна. У цьому випадку $dT = 0$, $dV = 0$ і співвідношення (1.168) набуває вигляду

$$dF \leq 0, \quad (1.172)$$

з якого випливає, що в системі можливі процеси зі зменшенням вільної енергії. В рівноважному стані $F = F_{\min}$. Тому умови рівноваги мають вигляд

$$\delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0. \quad (1.173)$$

3. Система незамкнена, ізотермічно-ізобарна ($dT = 0$, $dP = 0$). Тоді на підставі (1.170) отримаємо

$$d\Phi \leq 0. \quad (1.174)$$

Отже, в рівноважному стані $\Phi = \Phi_{\min}$, а умови рівноваги записують як

$$\delta\Phi = 0, \quad \delta^2\Phi > 0. \quad (1.175)$$

4. Система незамкнена, ізоентропійно-ізобарна ($dS = 0$, $dP = 0$). У цьому разі, згідно з (1.169),

$$dH \leq 0. \quad (1.176)$$

Тому в рівноважному стані $H = H_{\min}$, а умови рівноваги мають вигляд

$$\delta H = 0, \quad \delta^2 H > 0. \quad (1.177)$$

5. Система незамкнена, ізоентропійно-ізохорна ($dS = 0$, $dV = 0$). Тоді на підставі (1.68)

$$dU \leq 0. \quad (1.178)$$

Отже, в рівноважному стані $U = U_{\min}$, а умови рівноваги записують так:

$$\delta U = 0, \quad \delta^2 U > 0. \quad (1.179)$$

²Якщо функція $f(x)$ є дійсною та має неперервну похідну першого порядку на відрізку $[a, b]$, то варіація функції δf на цьому відрізку обчислюється за формулою: $\delta f = \int_a^b |f'| dx$.

1.18. Рівновага фаз і фазові переходи. Рівняння

Клапейрона-Клаузіуса

Термодинамічна система може бути однорідною або неоднорідною. При цьому вона складається з кількох однорідних частин, відокремлених одна від одної видимими поверхнями поділу. З цього погляду всі термодинамічні системи поділяють на два класи – гомогенні та гетерогенні.

Гомогенною називають однорідну систему, фізичні властивості якої однакові в усіх точках. Прикладами таких систем є гази або суміш газів, рідини, розчини тощо.

Гетерогенною є система, що складається з кількох гомогенних частин, на межі яких фізичні властивості змінюються стрибкоподібно. Гетерогенні системи називають ще двофазними, трифазними і т. д.

Фазою називають фізично однорідну (гомогенну) частину системи, яка відрізняється своїми фізичними властивостями від інших її частин і відокремлена від них чіткою межею поділу. Різними фазами системи є різні агрегатні стани речовини (газ, рідина, тверде тіло), різні кристалічні модифікації твердого тіла, різні магнітні й електричні стани (пара- і ферромагнетика, провідники і надпровідники) тощо.

Велике значення має також поняття компонента. **Компонент** – це частина системи, вміст якої не залежить від вмісту інших частин. Наприклад, повітря – це однофазна система, але вона має кілька компонент – кисень, азот, вуглекислий газ і т. д. Якщо з повітря видалити кисень, це не вплине на вміст азоту, і навпаки. Система вода–лід двофазна, але однокомпонентна (компонент H_2O). У цьому разі, якщо видалити, наприклад, кисень, видалиться також і водень.

Для визначення умов рівноваги гетерогенної системи спочатку розглянемо однокомпонентну двофазну систему, яку вважатимемо замкненою. Загальні умови її рівноваги мають вигляд (1.171)

$$\delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0.$$

Позначимо ентропії двох фаз як S_1 і S_2 . Тоді на підставі їх адитивності запишемо

$$\delta S = \delta(S_1 + S_2) = \delta S_1 + \delta S_2 = 0 \quad (1.180)$$

Фази можуть обмінюватися частинками, тому застосуємо до них основне рівняння термодинаміки (1.143), на підставі якого отримаємо

$$\delta S_1 = \frac{1}{T_1} \delta U_1 + \frac{P_1}{T_1} \delta V_1 - \frac{\mu_1}{T_1} \delta N_1,$$

$$\delta S_2 = \frac{1}{T_2} \delta U_2 + \frac{P_2}{T_2} \delta V_2 - \frac{\mu_2}{T_2} \delta N_2,$$

отже, (1.180) набуває вигляду

$$\frac{1}{T_1} \delta U_1 + \frac{1}{T_2} \delta U_2 + \frac{P_1}{T_1} \delta V_1 + \frac{P_2}{T_2} \delta V_2 - \frac{\mu_1}{T_1} \delta N_1 - \frac{\mu_2}{T_2} \delta N_2 = 0. \quad (1.181)$$

Внутрішня енергія $U = U_1 + U_2$, об'єм $V = V_1 + V_2$ та кількість частинок $N = N_1 + N_2$ замкненої системи є сталими величинами, тому

$$\delta U = \delta U_1 + \delta U_2 = 0,$$

$$\delta V = \delta V_1 + \delta V_2 = 0,$$

$$\delta N = \delta N_1 + \delta N_2 = 0,$$

або

$$\delta U_2 = -\delta U_1, \quad \delta V_2 = -\delta V_1, \quad \delta N_2 = -\delta N_1. \quad (1.182)$$

З урахуванням (1.182) рівняння (1.181) запишемо так:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V_1 + \left(\frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1} \right) \delta N_1 = 0. \quad (1.183)$$

Варіації δU_1 , δV_1 та δN_1 відмінні від нуля, тому нулю дорівнюють усі три вирази в дужках. Отже,

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (1.184)$$

Таким чином, умови рівноваги двофазної однокомпонентної системи полягають в рівності температур і тисків фаз та в рівності хімічних потенціалів компонент в обох фазах.

Умови рівноваги (1.184) мають простий фізичний зміст. Рівність температур означає термічну (теплову) рівновагу, рівність тисків – механічну рівновагу, а рівність хімічних потенціалів – дифузну (динамічну) рівновагу. З рівності хімічних потенціалів

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) \quad (1.185)$$

випливає залежність

$$P = P(T) \quad (1.186)$$

між тиском і температурою, за яких дві фази перебувають у стані рівноваги.

Криву, яка відповідає залежності (1.186) на діаграмі PT , називають **кривою рівноваги фаз**. Її схематично зображено на рис. 1.10

Дві фази рівноважні лише за тих значень температури і тиску, які відповідають точкам кривої. Всі інші значення T і P відповідають рівноважному стану системи або у вигляді фази 1, або у вигляді фази 2. Прикладом є система рідина–насичена пара. У цьому випадку фаза 1 – це насичена пара, фаза 2 – рідина, а функція $P(T)$ визначає температурну залежність тиску насиченої пари.

У стані B система однофазна (рідина). При ізобарному зростанні температури (процес BC) в точці A утворюється фаза 1 (насичена пара) і за сталої температури T_1 відбувається перехід речовини із фазового стану 2 у фазовий стан 1 (рідина переходить у насичену пару). Цей процес називають

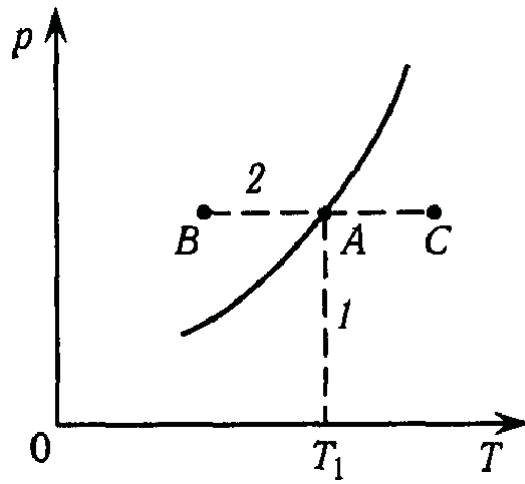


Рис. 1.10

фазовим переходом, після чого система знову стає однофазною (насичена пара).

Рівняння, за допомогою якого визначають функцію $P(T)$, можна знайти із умови (1.185). На її підставі можна записати

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T dP. \quad (1.187)$$

Із (1.187) випливає рівняння

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T}. \quad (1.188)$$

Згідно з (1.150) та (1.112) і (1.113)

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Phi}{N}\right)_P = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P = -\frac{S}{N},$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\Phi}{N}\right)_T = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial\Phi}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{N}$$

тому замість (1.188) можна записати рівняння

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2} = -\frac{\Delta S}{V_1 - V_2}. \quad (1.189)$$

Дослідні дані доводять, що фазовий перехід відбувається за сталої температури. Тоді

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-Q}{T(V_1 - V_2)}, \quad (1.190)$$

де Q – кількість теплоти, отримана системою під час фазового переходу деякої маси речовини m із фази 1 у фазу 2, а V_1 і V_2 – відповідно об'єми маси m у фазових станах 1 і 2.

Проте частіше користуються кількістю теплоти $\lambda = -Q$, виділеної під час фазового переходу, яку називають **теплотою переходу**. Її зазвичай відносять або до одиниці маси (питома теплота переходу), або до одного моля (молярна теплота переходу). Тоді рівняння (1.190) набуває вигляду

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_1 - V_2)} \quad (1.191)$$

і його називають **рівнянням Клапейрона-Клаузіуса**. За його допомогою можна знайти функцію $P(T)$, яка визначає криву рівноваги фаз або залежність температури фазового переходу від тиску.

В загальному випадку рівняння (1.191) не розв'язується, оскільки величини λ , V_1 і V_2 є функціями температури, які в різних випадках мають різний вигляд. Проте у деяких випадках можливі певні спрощення, внаслідок чого рівняння можна розв'язати.

Для прикладу застосуємо рівняння Клапейрона-Клаузіуса до рівноважної системи рідина – насичена пара та розглянемо фазовий перехід насичена пара \rightarrow рідина, при якому, як показують дослідні дані, виділяється теплота переходу ($\lambda > 0$). У цьому випадку V_1 – об'єм 1 моля насиченої пари, а V_2 – об'єм 1 моля рідини.

Якщо стан системи не близький до критичного, то $V_2 \ll V_1 = V$ і можна вважати, що $V_1 - V_2 \simeq V$, тобто

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{TV}.$$

Застосовуючи до насиченої пари рівняння стану ідеального газу $PV = RT$, отримаємо рівняння

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda P}{RT^2} \quad (1.192)$$

Для невеликого інтервалу температур теплоту переходу λ будемо вважати сталою величиною. Тоді рівняння (1.192) можна розв'язати методом відокремлення змінних

$$\frac{dP}{P} = \frac{\lambda dT}{RT^2},$$

після чого знаходимо

$$P = Ce^{-\frac{\lambda}{RT}}, \quad (1.193)$$

де C – стала інтегрування. Сталу C можна знайти, якщо відомий тиск P_0 при деякому значенні температури T_0 . Тоді

$$P_0 = Ce^{-\frac{\lambda}{RT_0}}.$$

Виражаючи

$$C = P_0 e^{\frac{\lambda}{RT_0}},$$

знаходимо

$$P = e^{\frac{\lambda}{T} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}. \quad (1.194)$$

Із (1.193) або (1.194) випливає, що у разі зростання температури тиск насиченої пари також зростає.

Задача 1.12. У таблиці приведено значення тиску насиченої пари азоту при трьох температурах.

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм. рт. ст.}$
-195	833
-196	741
-197	657

Користуючись ними, обчислити питому теплоту випаровування рідкого азоту λ при температурі $t = -196^\circ\text{C}$. Вважати, що газоподібний азот аж до температури конденсації описується рівнянням Менделєєва-Клапейрона. Питомим об'ємом рідкого азоту знехтувати у порівнянні з об'ємом газоподібного азоту.

Розв'язок.

Нехай V_1 – питомий об'єм газоподібного азоту, а V_2 – питомий об'єм рідкого азоту, згідно умови задачі $V_2 \ll V_1 = V$ і можна вважати, що $V_1 - V_2 \simeq V$, тоді рівняння Клапейрона-Клаузіуса (1.191) набуває вигляду:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{TV}.$$

Оскільки газоподібний гелій описується рівнянням Менделєєва-Клапейрона (для одиничної маси)

$$PV = \frac{1}{\mu}RT \quad \Rightarrow \quad V = \frac{RT}{\mu P},$$

то

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda \mu P}{RT^2}. \quad (1.195)$$

Звідки знаходимо питому теплоту випаровування рідкого азоту

$$\lambda = \frac{RT^2}{\mu} \left(\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} \right).$$

Підставляючи числові значення одержуємо $\lambda = \text{Дж/кг}$.

Задача 1.13. У закритій посудині об'ємом 5 л знаходиться 1 кг води при температурі $T = 373$ К. Простір над водою заповнений насиченою парою (повітря відкачано). Знайти збільшення маси насиченої пари Δm при підвищенні температури на $\Delta T = 1$ К. Питома теплота пароутворення води при $T = 373$ К і нормальному тиску $P = 101,3$ кПа становить $\lambda = 2,257 \times 10^3$ кДж/кг.

Розв'язок.

Нехай v_1 – питомий об'єм насиченої пари, а v_2 – питомий об'єм рідини (води), будемо вважати, що $v_2 \ll v_1$ і $v_1 - v_2 \simeq v_1$, тоді рівняння Клапейрона-Клаузіуса (1.191) набуває вигляду:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_1 - v_2)} \approx \frac{\lambda}{Tv_1} = \frac{\lambda m}{TV_1},$$

де m – маса насиченої пари, а V_1 – її об'єм. Згідно умови задачі $V_1 = V$, де V – об'єм посудини. Тоді маємо:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda m}{TV}.$$

Якщо вважати, що насичена пара описується рівнянням Менделєєва-Клапейрона $PV = \frac{m}{\mu}RT$, то повна зміна тиску насиченої пари за сталого об'єму V буде рівна:

$$dP = \frac{\partial P}{\partial m} dm + \frac{\partial P}{\partial T} dT = \frac{RT}{\mu V} dm + \frac{mR}{\mu V} dT.$$

Звідки

$$\frac{dP}{dT} = \frac{RT}{\mu V} \frac{dm}{dT} + \frac{mR}{\mu V}.$$

Підставивши одержане значення dP/dT в рівняння Клапейрона-Клаузіуса будемо мати

$$\frac{RT}{\mu V} \frac{dm}{dT} + \frac{mR}{\mu V} = \frac{\lambda m}{TV}.$$

З цього співвідношення знаходимо зміну маси насиченої пари із зміною температури

$$\frac{dm}{dT} = \left(\frac{\lambda m}{TV} - \frac{mR}{\mu V} \right) \frac{\mu V}{RT}.$$

Врахувавши, що $\frac{m}{V} = \frac{\mu P}{RT}$ остаточно одержимо:

$$\frac{dm}{dT} = \left(\frac{\lambda \mu P}{RT^2} - \frac{P}{\mu T} \right) \frac{\mu V}{RT} = \frac{\mu V P}{RT^2} \left(\frac{\lambda \mu}{RT} - 1 \right)$$

або

$$dm = \frac{\mu V P}{RT^2} \left(\frac{\lambda \mu}{RT} - 1 \right) dT.$$

Перейшовши до скінчених приростів маси і температури будемо мати:

$$\Delta m = \frac{\mu V P}{RT^2} \left(\frac{\lambda \mu}{RT} - 1 \right) \Delta T.$$

Підставивши числові значення фігуруючих фізичних величин з умови задачі ($\mu = 0,018$ кг/моль, $R = 8,314$ Дж/(моль К)), знаходимо: $\Delta m = 0,095$ г.

Задача 1.14. У закритій посудині при температурі $t = 20^\circ\text{C}$ знаходиться вологе повітря з відносною вологістю $f = 80\%$. На скільки градусів треба знизити температуру стінок посудини, щоб на них почала випадати роса? Питома теплота паротворення води при 20°C $\lambda = 2,512 \times 10^3$ кДж/кг. Водяну пару розглядати як ідеальний газ.

Розв'язок.

Для наближеної оцінки в рівнянні (1.195) замінимо похідну dP/dT відношенням кінцевих приростів. Отримаємо

$$\frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} = \frac{RT_1^2}{\lambda \mu P_1},$$

де P_1 і P_2 – тиск насиченої пари при температурах T_1 і T_2 . Тиск пари в повітрі при температурі T_1 і відносній вологості f буде рівний $P = fP_1$ (за означенням відносна вологість рівна $f = P/P_1$). При температурі T_1 пара є ненасиченою. Для того, щоб вона стала насиченою (на стінках посудини з'явилася роса) її треба охолодити до температури T_2 (точка роси). Процес охолодження відбувається в закритій посудині при сталому об'ємі $V = \text{const}$, тому

$$\frac{P_2}{T_2} = \frac{P}{T_1} \Rightarrow \frac{P_2}{T_2} = \frac{fP_1}{T_1} \Rightarrow P_2 = fP_1 \frac{T_2}{T_1}.$$

Підставимо ці значення в попереднє співвідношення

$$\begin{aligned} T_2 - T_1 &= \frac{RT_1^2}{\lambda \mu P_1} \left(fP_1 \frac{T_2}{T_1} - P_1 \right) = \frac{RT_1^2}{\lambda \mu} \left(f \frac{T_2}{T_1} - 1 \right), \\ T_2 - T_1 &= \frac{RT_1}{\lambda \mu} (fT_2 - T_1), \\ T_2 \left(\frac{RT_1 f}{\lambda \mu} - 1 \right) &= -T_1 \left(1 - \frac{RT_1}{\lambda \mu} \right), \\ T_2 &= -T_1 \frac{\lambda \mu - RT_1}{RT_1 f - \lambda \mu}, \\ T_2 - T_1 + T_1 &= -T_1 \frac{\lambda \mu - RT_1}{RT_1 f - \lambda \mu}. \end{aligned}$$

Остаточно маємо

$$T_2 - T_1 = \frac{f - 1}{\lambda\mu - RT_1 f} RT_1^2.$$

Підставляючи числові значення фізичних величин ($T_1 = 293 \text{ K}$, $\mu = 0,018 \text{ кг/моль}$, $R = 8,314 \text{ Дж/(моль K)}$), знаходимо: $T_2 - T_1 = -3,3 \text{ K}$.

Для знаходження більш точного розв'язку у формулі (1.195) відокремимо змінні та проінтегруємо:

$$\begin{aligned} \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} &= \frac{\lambda\mu}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}, \\ \ln \left(\frac{f P_1 \frac{T_2}{T_1}}{P_1} \right) &= -\frac{\lambda\mu}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \\ \ln \left(f \frac{T_2}{T_1} \right) &= \frac{\lambda\mu}{RT_1 T_2} (T_2 - T_1), \\ T_2 - T_1 &= \frac{RT_1 T_2}{\lambda\mu} \ln \left(f \frac{T_2}{T_1} \right). \end{aligned}$$

Підставляючи числові значення, перетворимо це рівняння до виду

$$T_2 - T_1 = 0,0539 T_2 \ln \left(f \frac{T_2}{T_1} \right). \quad (1.196)$$

Для знаходження розв'язку цього рівняння застосовуємо метод послідовних наближень. У нульовому наближенні покладемо $T_2 = T_1$. Користуючись цим, знаходимо перше наближення:

$$T_2 - T_1 = 0,0539 T_1 \ln f = -3,52 \text{ K}.$$

Обчисливши звідси T_2 і підставивши в праву частину рівняння (1.196), знайдемо друге наближення: $T_2 - T_1 = -3,66705 \text{ K}$. Продовжуючи так далі, отримуємо третє наближення: $T_2 - T_1 = -3,67313 \text{ K}$, четверте наближення: $T_2 - T_1 = -3,67360 \text{ K}$. З точністю до трьох значущих цифр $T_2 - T_1 = -3,67 \text{ K}$. Таким чином, заміна похідної dP/dT відношенням кінцевих приростів приводить до помилки $\sim 10\%$.

1.19. Правило фаз Гіббса. Потрійна точка

З огляду на вищесказане в попередньому параграфі виникає запитання: скільки фаз можуть одночасно перебувати у стані термодинамічної рівноваги? Для відповіді на це запитання спочатку узагальнимо умови рівноваги фаз (1.184) на систему, яка складається з n фаз та r компонентів.

Оскільки компонент один, змінними, від яких залежать хімічні потенціали, є температура і тиск. Тому

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) = \mu_3(T, P),$$

тобто маємо систему двох незалежних рівнянь з двома невідомими. Її розв'язком є деякі значення температури T_0 і тиску P_0 , оскільки три фази можуть перебувати у стані термодинамічної рівноваги лише за $T = T_0$, $P = P_0$. На діаграмі PT з точки (P_0, T_0) починаються три криві рівноваги фаз, тому її називають **потрійною точкою**.

Криві рівноваги фаз і потрійна точка $O(P_0, T_0)$ системи вода – лід – насичена пара схематично зображені на рис. 1.11, де фаза 1 – насичена

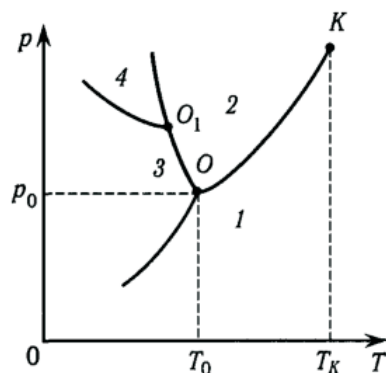


Рис. 1.11

пара, фаза 2 – вода в рідкому стані, фаза 3 – лід (лід 1), фаза 4 – лід (лід 2). Фази лід 1 і лід 2 – різні кристалічні модифікації льоду. У цьому випадку $P_0 = 609 \text{ Па}$; $T_0 = 273,16^\circ\text{К}$ (точно) є основною реперною точкою абсолютної температурної шкали.

Крива рівноваги фаз вода – насичена пара завершується точкою K , яка зображує критичний стан, а крива рівноваги вода – лід 1 завершується іншою потрійною точкою O_1 системи вода – лід 1 – лід 2.

Крива рівноваги фаз лід 1 – насичена пара в області низьких температур потребує додаткового аналізу, пов'язаного з квантовими властивостями речовини.

1.20. Температурна залежність поверхневого натягу рідини

Застосуємо метод термодинамічних потенціалів для дослідження температурної залежності поверхневого натягу рідини.

Дослідні дані доводять, що для збільшення площі поверхні рідини розтягуванням поверхневої плівки при сталій масі, потрібно виконати певну роботу проти сил поверхневого натягу. Крім того, в процесі збільшення площі

поверхні рідина охолоджується, отже, за ізотермічних умов вона обмінюється теплом з термостатом.

З поверхневим натягом пов'язаний коефіцієнт поверхневого натягу σ , який за визначенням дорівнює роботі зовнішніх сил, необхідній для збільшення площі поверхні рідини Σ на одиницю при температурі T і сталому об'єму V . Ця робота дорівнює відповідній роботі рідини, взятій з протилежним знаком, тобто

$$\sigma = -\frac{\delta A_{T,V}}{d\Sigma}. \quad (1.201)$$

Кількість теплоти q_T , яку рідина має отримати під час утворення одиниці площі поверхні при $T = \text{const}$, називають **прихованою теплотою** утворення одиниці площі поверхні:

$$q_T = \frac{\delta Q_T}{d\Sigma}. \quad (1.202)$$

У підрозд. 1.13 (див. (1.117)) показано, що при ізотермічному процесі робота системи виконується завдяки зменшенню вільної енергії. Тому

$$dF_T = -\delta A_{T,V} = \sigma d\Sigma,$$

тобто

$$\sigma = \frac{dF_T}{d\Sigma}. \quad (1.203)$$

Отже, коефіцієнт поверхневого натягу можна визначити як зміну вільної енергії при зміні площі поверхні на одиницю за умови $T = \text{const}$.

При постійному об'ємі рідини з (1.117) випливає, що

$$dF = -SdT - \delta A_{T,V} = -SdT + \sigma d\Sigma, \quad (1.204)$$

оскільки dF є повним диференціалом, то можна записати

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,\Sigma} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_T. \quad (1.205)$$

З урахуванням $\delta Q = TdS$ рівняння (1.205) набуває вигляду

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,\Sigma} = -\frac{1}{T} \frac{\delta Q_T}{d\Sigma} = -\frac{q_T}{T}. \quad (1.206)$$

Як уже зазначалося, у разі збільшення площі поверхні для підтримання температури рідина має отримувати від термостата певну кількість теплоти, тобто $q_T > 0$. Тоді з (1.206) випливає, що

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0,$$

отже, у разі підвищення температури поверхневий натяг зменшується. Цей висновок підтверджується дослідними даними.

1.21. Механічна рівновага для сферичної поверхні

Знайдемо умови рівноваги для краплі, що знаходиться в парі (рис. 1.12). Стан системи визначатимемо тиском і температурою. Для того, щоб знайти умови рівноваги, потрібно дослідити термодинамічний потенціал Гіббса Φ (1.111) і знайти його мінімум з урахуванням поверхневої вільної енергії. У даному випадку термодинамічний потенціал Гіббса має вигляд

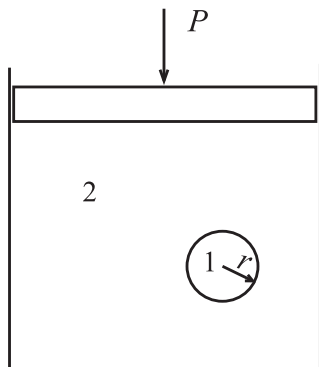


Рис. 1.12

$$\begin{aligned}\Phi &= F + PV + \sigma\Sigma = m_1 f_1 + PV_1 + m_2 f_2 + PV_2 + \sigma\Sigma = \\ &= m_1(f_1 + Pv_1) + m_2(f_2 + Pv_2) + \sigma\Sigma.\end{aligned}\quad (1.207)$$

Тут m_1 , $m_2 = m - m_1$, і v_1 , v_2 – відповідно маси і питомі об'єми першої (рідкої) і другої (пароподібної) фаз; тиск P розглядаємо як зовнішній параметр; $f_1(v_1, T)$ і $f_2(v_2, T)$ – питомі вільні енергії; Σ – площа поверхні краплі; σ – коефіцієнт поверхневого натягу на межі двох фаз. Будемо вважати, що σ залежить від температури T і незалежить від v_1 , v_2 .

Крапля рідини матиме сферичну форму, оскільки їй відповідає мінімальна площа поверхні Σ при заданому об'ємі.

В якості незалежних внутрішніх параметрів задачі, які потрібно варіювати для знаходження рівноваги, будемо розглядати величини v_1 , v_2 і m_1 , решта величин – маса другої фази m_2 , радіус краплі r і її площа поверхні Σ – пов'язані з ними співвідношеннями: $m_2 = m - m_1$, $m_1 v_1 = 4\pi r^3/3$, $\Sigma = 4\pi r^2$.

Для того щоб написати умову рівноваги, необхідно знайти похідні від Φ за v_1 , v_2 і m_1 та прирівняти їх до нуля. Диференціюючи Φ за v_2 (Σ залежить лише від об'єму краплі v_1), знаходимо

$$\frac{\partial\Phi}{\partial v_2} = m_2 \left(\frac{\partial f_2}{\partial v_2} + P \right) = 0, \quad (1.208)$$

таким чином

$$P_2 = -\frac{\partial f_2}{\partial v_2} = P. \quad (1.209)$$

Це – тривіальний результат: тиск пари рівний тиску над поршнем. Про диференціювавши Φ за питомим об'ємом краплі v_1 , знайдемо

$$\frac{\partial \Phi}{\partial v_1} = m_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial v_1} + P \right) + \sigma \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial v_1} \right)_{m_1} = m_1(-P_1 + P) + \sigma \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial v_1} \right)_{m_1} = 0. \quad (1.210)$$

Таким чином, тиск усередині краплі P_1 не рівний P , а рівний

$$P_1 = P + \frac{\sigma}{m_1} \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial v_1} \right)_{m_1}. \quad (1.211)$$

Обчислимо другий доданок. Оскільки $\frac{\partial v_1}{\partial r} = \frac{4\pi r^2}{m_1}$ і $\frac{\partial \Sigma}{\partial r} = 8\pi r$, то

$$\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial v_1} \right)_{m_1} = \frac{\partial \Sigma}{\partial r} \left(\frac{\partial r}{\partial v_1} \right)_{m_1} = \frac{\partial \Sigma}{\partial r} \frac{m_1}{4\pi r^2} = \frac{2m_1}{r}. \quad (1.212)$$

$$P_1 = P + \frac{2\sigma}{r}. \quad (1.213)$$

Остання формула показує, що на поверхні поділу двох фаз – краплі і пари – існує стрибок тисків, рівний $2\sigma/r$. Другий доданок в правій частині формули (1.213) називається **поверхневим тиском**. Поверхневий тиск рівний нулю, якщо межа поділу плоска, і нехтовно малий для великих тіл, оскільки кривизна поверхні для них невелика. Однак в маленьких крапельках або бульбашках поверхневий тиск буде значним і тим більшим, чим менший радіус кривизни.

Таким чином, умова рівноваги двох фаз – краплі і пари: при заданій температурі сума зовнішнього і поверхневого тиску рівна тиску в краплі.

Далі будемо змінювати m_1 , залишаючи постійними v_1 і v_2 : це відповідає переходу рідини із краплі в пару і навпаки. Треба зауважити, що цей процес випаровування і конденсації, що супроводжується дифузиею, є більш тривалим, ніж процес вирівнювання тисків.

Диференціюючи Φ за m_1 , знаходимо

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial m_1} \right)_{v_1 v_2} = f_1 + P v_1 - f_2 - P v_2 + \sigma \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial m_1} \right)_{v_1 v_2}. \quad (1.214)$$

Обчислимо $\partial \Sigma / \partial m_1$:

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial m_1} = \frac{\partial \Sigma}{\partial r} \left(\frac{\partial r}{\partial m_1} \right)_{v_1 v_2} = \frac{\partial \Sigma}{\partial r} \frac{v_1}{4\pi r^2} = \frac{2v_1}{r}. \quad (1.215)$$

Таким чином,

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial m_1} \right)_{v_1 v_2} = f_1 + P v_1 - f_2 - P v_2 + \frac{2\sigma v_1}{r}. \quad (1.216)$$

Вважаючи, що умови рівноваги $\partial\Phi/\partial v_1 = 0$ і $\partial\Phi/\partial v_2 = 0$ виконуються, так що має місце співвідношення (1.213)

$$P_1 = P + \frac{2\sigma}{r},$$

перепишемо (1.216) у вигляді

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial m_1}\right)_{v_1 v_2} = f_1 + \left(P + \frac{2\sigma}{r}\right)v_1 - f_2 - Pv_2 = (f_1 + P_1 v_1) - (f_2 + Pv_2). \quad (1.217)$$

Введемо питомі термодинамічні потенціали Гіббса пари та рідини

$$\varphi_1(P_1, T) = f_1(v_1, T) + P_1 v_1, \quad \varphi_2(P_2, T) = f_2(v_2, T) + Pv_2.$$

Тоді

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial m_1}\right)_{v_1 v_2} = \varphi_1(P_1, T) - \varphi_2(P_2, T). \quad (1.218)$$

Для скорочення запису далі будемо писати $\varphi_1(P_1)$ замість $\varphi_1(P_1, T)$.

Нехай маємо перенасичену пару, так що $P > P_H(T)$, причому тиск насиченої пари P_H визначається з умови $\varphi_1(P_H) = \varphi_2(P_H)$, тобто на плоскій межі поділу фаз ($r \rightarrow \infty$). На плоскій межі поділу пара при тиску $P > P_H(T)$ буду конденсовуватись. З'ясуємо, як буде поводитися в цих умовах крапля радіусом r . Для цього треба дослідити знак і величину $\partial\Phi/\partial m_1$ в залежності від радіуса краплі r .

Якщо крапля мала, то з (1.213) випливає що $P_1 > P$ і так як, $\partial\varphi/\partial P = v > 0$, то $\varphi_1(P_1) > \varphi_2(P)$, а тому $\partial\Phi/\partial m_1 > 0$. При збільшенні краплі $r \rightarrow \infty$ (плоска поверхня), то, так як $P > P_H$ і рівновага відповідає рідкому стану, то $\varphi_1(P_1) < \varphi_2(P)$ і $\partial\Phi/\partial m_1 < 0$. В точці, де $\varphi_1(P_1) = \varphi_2(P)$ і $\partial\Phi/\partial m_1 = 0$ потенціал Φ має максимум³. Радіус краплі r_K , який відповідає цьому максимуму, називається **критичним радіусом**, який визначається з рівняння

$$\varphi_1\left(P + \frac{2\sigma}{r_K}\right) = \varphi_2(P). \quad (1.219)$$

Таким чином, якщо в перенасичену пару внести краплю з радіусом, більшим за критичний, то зростання краплі буде пов'язане з зменшенням термодинамічного потенціалу; отже, буде відбуватися конденсація. Якщо ж радіус краплі менший за критичний, то буде проходити випаровування краплі: вона зникне, оскільки, при збільшенні краплі термодинамічний потенціал росте.

Отже, для конденсації перенасиченої пари необхідна наявність в ній **зародків конденсації** – крапель радіусом більшим за критичний. Перенасичена пара може існувати, не конденсуючись, тривалий час. Її стан є прикладом метастабільного стану. Обчислимо критичний радіус краплі. Для малих

³якщо при переході через критичну точку похідна функції змінює знак з плюса на мінус, то в цій точці функція має максимум

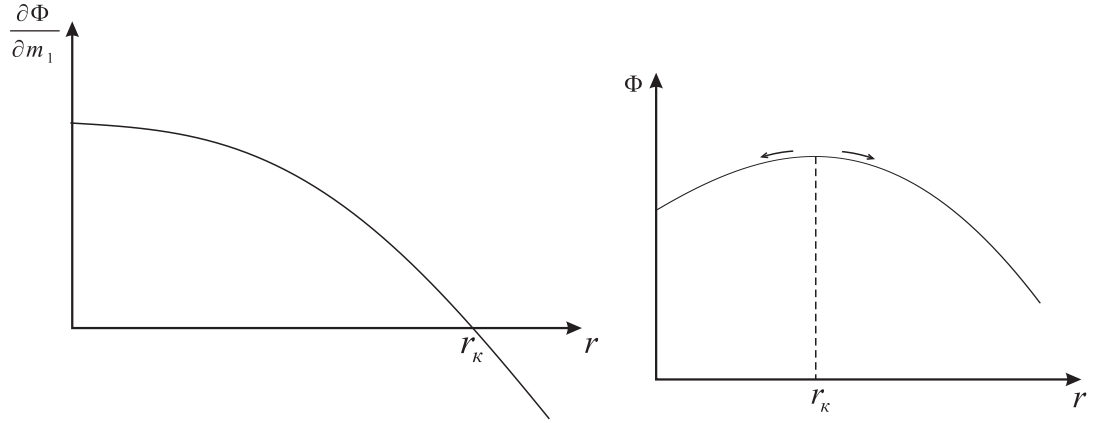


Рис. 1.13

значень $P_1 - P$ термодинамічний потенціал $\varphi_1(P_1)$ можемо розкласти в ряд Тейлора в околі толчки P :

$$\varphi_1(P_1) = \varphi_1(P) + \frac{\partial\varphi_1}{\partial P_1}(P_1 - P), \quad (1.220)$$

і так як $\partial\varphi/\partial P_1 = v_1$, $P_1 - P = 2\sigma/r$, то

$$\varphi_1(P_1) = \varphi_1(P) + \frac{2\sigma v_1}{r}, \quad (1.221)$$

так що рівняння для критичного радіуса r_K (врахувавши, що $\varphi_1(P_1) = \varphi_2(P)$) можна записати у вигляді:

$$\varphi_1(P) - \varphi_2(P) = -\frac{2\sigma v_1}{r_K}. \quad (1.222)$$

Далі, вважаючи що перенасичення пари є невеликим $P - P_H \ll 1$,

$$\varphi_1(P) - \varphi_2(P) = \varphi_1(P_H) + \frac{\partial\varphi_1}{\partial P}(P - P_H) - \varphi_2(P_H) - \frac{\partial\varphi_2}{\partial P}(P - P_H). \quad (1.223)$$

Врахувавши, що $\varphi_1(P_H) = \varphi_2(P_H)$, маємо

$$\varphi_1(P) - \varphi_2(P) = \frac{\partial\varphi_1}{\partial P}(P - P_H) - \frac{\partial\varphi_2}{\partial P}(P - P_H) = (v_1 - v_2)(P - P_H). \quad (1.224)$$

Тоді рівняння для критичного радіуса r_K буде мати вигляд

$$\frac{2\sigma v_1}{r_K} = (v_2 - v_1)(P - P_H). \quad (1.225)$$

звідки

$$r_K = \frac{2\sigma v_1}{(v_2 - v_1)(P - P_H)}. \quad (1.226)$$

Із цієї формули видно, що критичний радіус пропорційний поверхневому натягу. Член $(P - P_H)$ в знаменнику показує, що чим більше перенасичена пара, тим менший r_K , а отже, тим швидше почнеться конденсація.

При випаровуванні рідини роль зародків відіграють бульбашки пари, при кристалізації рідини – кристалики. Якісно у випадку кристалізації все відбувається так само, як і при конденсації пари.

Зазначимо, що роль зародків при конденсації і кристалізації можуть відігравати не тільки краплі або кристалики даної речовини, але і сторонні частинки (домішки, пил). Тому, для того щоб одержати, переохолоджену пару або переохолоджену рідину, необхідно очистити речовину від домішок та пилу.

1.22. Рівняння Ван-дер-Ваальса і фазова рівновага. Правило Максвелла

Рівняння Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (1.227)$$

є інтерполяційним рівнянням стану, що приблизно описує як газоподібний, так і рідкий стан речовини. Типова ізотерма газу Ван-дер-Ваальса зображена на рис. 1.14.

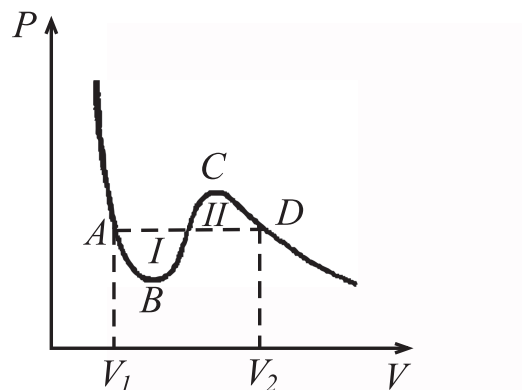


Рис. 1.14

Це дійсно так, оскільки, рівняння (1.227) можна переписати у формі алгебраїчного рівняння третьої степені відносно об'єму

$$PV^3 - (Pb + RT)V^2 + aV - ab = 0, \quad (1.228)$$

яке в залежності від числових значень P і V для даного газу може мати або один, або три дійсні корені.

Ліва круто спадаюча гілка ізотерми відповідає рідкому стану речовини з його малою стисливістю, права полого гілка – газоподібному стану. Перехід

з рідкого стану в газоподібний (і назад) за звичайних умов відбувається не вздовж ізотерми рівняння Ван-дер-Ваальса $ABCD$, а вздовж ізобари AD (зображена пунктирною лінією), яка одночасно є і реальною ізотермою.

Точки ізобари-ізотерми AD зображають двофазні стани речовини. Чим ближче до точки A , тим більше в системі рідини і навпаки. Гілки AB і CD ізотерми Ван-дер-Ваальса зображають метастабільні стани речовини: переохолоджену рідину і пересичену пару, і можуть бути реалізовані за відомих умов. Ділянка BC , на якій $(\partial P/\partial V)_T > 0$, відповідає абсолютно нестійким станам речовини які ні за яких умов не можуть бути реалізованими. Із зростанням температури область AD на ізотермі Ван-дер-Ваальса зменшується (на рис. 1.15 $T_1 < T_2 < T < T_3 < T_K < T_5 < T_6$) і при температурі

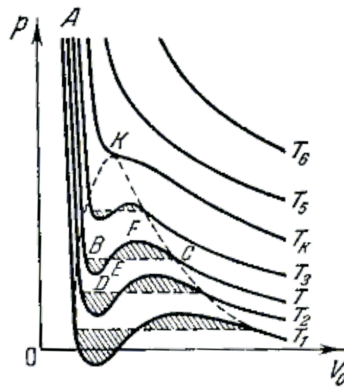


Рис. 1.15

T_K (критична температура) перетворюється на точку перегину. У цій точці (критична точка) маємо

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_K} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_K} = 0. \quad (1.229)$$

З рівнянь (1.227) і (1.229) можна знайти всі три параметри критичної точки – критичну температура T_K , критичний тиск P_K і критичний об'єм V_K :

$$T_K = \frac{8a}{27Rb}, \quad P_K = \frac{a}{27b^2}, \quad V_K = 3b. \quad (1.230)$$

При $T \rightarrow T_K$ зникає різниця між рідким і газоподібним станом речовини, перетворюються в нуль питома теплота пароутворення та коефіцієнт поверхневого натягу. Якщо температура вища за критичну, відсутня область двофазного стану і ізотерми Ван-дер-Ваальса зображають стани однофазної системи, причому чим вище температура, тим ближче ці ізотерми до ізотерм ідеального газу $PV = \text{const}$. При тиску, більшому за критичний, речовина знаходиться або в рідкому, або в газоподібному стані. Межею між ними служить критична ізотерма. Отже, газ, температура якого більша за критичну, неможливо перевести в рідкий стан шляхом ізотермічного стиснення.

Доведемо, що рівняння фазової рівноваги

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

еквівалентне умові рівності площ I та II на рис. 1.14 (**правило Максвелла**).

Дійсно, як випливає з (1.117), робота при ізотермічному процесі рівна зменшенню вільної енергії. Для роботи на ізотермі $ABCD$ маємо

$$A_T = \int_{ABCD} PdV = F_1 - F_2.$$

З іншого боку, умова рівності хімічних потенціалів рідини і газу $\mu_1 = \mu_2$ дає

$$F_1 + PV_1 = F_2 + PV_2$$

$$\int_{ABCD} PdV = P(V_2 - V_1), \quad (1.231)$$

тобто інтеграл вздовж кривої Ван-дер-Ваальса рівний площі прямокутника під ізобарою AD , а, отже, площі I і II рівні. На PV -діаграмі ми маємо, таким чином, стрибок об'єму $(V_2 - V_1)$, величина якого визначається за правилом Максвелла.

1.23. Класифікація фазових переходів. Фазові переходи першого роду

Будемо розглядати протікання фазового переходу при постійному тиску і температурі. Термодинамічний потенціал (1.146) для двофазної системи залежить, окрім P і T , від числа частинок (молів) у кожній фазі N_1 і N_2 :

$$d\Phi(T, P, N_1, N_2) = -SdT + VdP + \mu_1dN_1 + \mu_2dN_2, \quad (1.232)$$

де

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_1} \right)_{T, P, N_2}, \quad \mu_2 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_2} \right)_{T, P, N_1}$$

– хімічні потенціали першої і другої фази відповідно, або

$$d\Phi_{T, P} = \mu_1dN_1 + \mu_2dN_2. \quad (1.233)$$

Записуючи співвідношення (1.232), ми припускаємо, що в системі відсутні градієнти тиску і температури, так що стан «рівноважний» по цих параметрах. Нерівноважне значення може мати лише число частинок N_1 і N_2 , нас цікавить, як змінюватимуться ці числа в процесі вирівнювання.

Якщо в системі відбувається процес вирівнювання, то, як було з'ясовано в підрозділі 1.17, термодинамічний потенціал зменшується: $d\Phi < 0$. Але

$$N_1 + N_2 = N = \text{const}, \quad dN_1 = -dN_2$$

а, отже,

$$(\mu_1 - \mu_2)dN_1 < 0, \quad (1.234)$$

звідки витікає, що $dN_1 < 0$ при $\mu_1 > \mu_2$ і, навпаки, $dN_1 > 0$ при $\mu_1 < \mu_2$, тобто потік речовини направлений від фази з більшим хімічним потенціалом до фази з меншим хімічним потенціалом.

В стані термодинамічної рівноваги термодинамічний потенціал системи Φ має мінімум, $d\Phi = 0$, звідки випливає, що рівновага двох фаз досягається при $\mu_1 = \mu_2$.

Таким чином, для потоку речовини з однієї фази в іншу хімічний потенціал відіграє таку саму роль, як температура для потоку тепла або ж тиск для потоку газу у відповідних процесах вирівнювання. Потік тепла направлений від точок з більшою температурою до точок з меншою температурою і припиняється, коли температури вирівнюються. Потік газу направлений від точок з більшим тиском до точок з меншим тиском і припиняється, коли тиски вирівнюються. *Потік речовини направлений від фази з більшим хімічним потенціалом до фази з меншим хімічним потенціалом і припиняється, коли хімічні потенціали вирівнюються.*

Отже, рівновага двох фаз речовини вимагає, крім рівності тисків $P_1 = P_2$ і рівності температур $T_1 = T_2$, ще рівність хімічних потенціалів обох фаз:

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) \quad (1.235)$$

Рівняння (1.235) показує, що при фазовому переході хімічний потенціал змінюється неперервно (без стрибка). Проте, у загальному випадку похідні хімічного потенціалу $\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = -\frac{S}{N} = -\tilde{S}$ і $\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{N} = \tilde{V}$ при фазовому переході змінюються стрибкоподібно, тобто питомий об'єм і питома ентропія першої фази не рівні питомому об'єму і питомій ентропії другої фази: $\tilde{V}_1 \neq \tilde{V}_2$, $\tilde{S}_1 \neq \tilde{S}_2$. Такі фазові переходи називаються **фазовими переходами першого роду**. Оскільки фазовий перехід відбувається при незмінній температурі T , то з формул $dS = \delta Q/T$, (1.189) та (1.190) знаходимо, що стрибок ентропії $\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1$ пов'язаний з теплотою переходу λ формулою

$$\lambda = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1), \quad (1.236)$$

і твердження про те, що при фазовому переході першого роду $\tilde{S}_2 \neq \tilde{S}_1$, еквівалентне $\lambda \neq 0$. Таким чином, *фазові переходи першого роду супроводжуються стрибкоподібною зміною об'єму і поглинанням або виділенням теплоти переходу*. До таких переходів належать всі зміни агрегатного стану (кипіння, плавлення і т. д.) і багато взаємних перетворень кристалічних модифікацій однієї і тієї ж речовини.

1.24. Фазові переходи другого роду

Поряд з розглянутими вище фазовими переходами першого роду, при яких в точці переходу хімічний потенціал змінюється неперервно $\mu_1 = \mu_2$, а його похідні $\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = -\tilde{S}$ і $\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \tilde{V}$ змінюються стрибкоподібно, існують **фазові переходи другого роду**, при яких перші похідні хімічного потенціалу не мають стрибків (у точці переходу $\tilde{S}_1 = \tilde{S}_2$, $\tilde{V}_1 = \tilde{V}_2$), але стрибком змінюються другі похідні:

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial\tilde{S}}{\partial T}\right)_P = -\frac{\tilde{C}_P}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial P\partial T}\right) = \left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P. \quad (1.237)$$

Таким чином, при фазових переходах другого роду не відбувається стрибкоподібною зміни об'єму та поглинання чи виділення теплоти переходу, але стрибком змінюються стисливість, коефіцієнт об'ємного розширення і теплоємність.

Фазові переходи другого роду найчастіше пов'язані із стрибкоподібною зміною яких-небудь властивостей симетрії тіла. Наприклад, під час переходу магнетика з феромагнітного стану в парамагнітний стрибком змінюється симетрія в розташуванні елементарних магнітних моментів.

З наведеного прикладу видно, що стрибкоподібна зміна симетрії в точці фазового переходу другого роду пов'язана з переміщенням доволі малого числа атомів або з їх переміщенням на малі відстані, і тому це переміщення не приводить ні до затрат енергії, ні до стрибкоподібною зміни об'єму.

Для фазових переходів другого роду можна отримати формулу аналогічну формулі Клапейрона-Клаузіуса (1.191). Формула Клапейрона-Клаузіуса не має змісту для фазових переходів другого роду, оскільки її права частина є невизначеністю типу 0/0.

Запишемо вираз для $[\mu]$ (символом $[A]$ позначено $A_2 - A_1$ – стрибок величини A при переході з першої фази в другу) вздовж кривої фазового переходу з точністю до членів другого порядку по dP і dT (розклад в ряд Тейлора функції двох змінних):

$$[\mu] = \left[\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T\right] dP + \left[\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P\right] dT + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial P^2}\right)_T\right] (dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial P\partial T}\right)_T\right] dP dT + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_P\right] (dT)^2,$$

або

$$[\mu] = [\tilde{V}]dP - [\tilde{S}]dT + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right] (dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_T\right] dP dT - \frac{1}{2} \frac{[C_P]}{T} (dT)^2.$$

Оскільки при фазовому переході другого роду $[\tilde{V}] = 0$ і $[\tilde{S}] = 0$, то

$$[\mu] = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right] (dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_T \right] dP dT - \frac{1}{2} \frac{[C_P]}{T} (dT)^2. \quad (1.238)$$

Вздовж кривої фазової рівноваги $[\mu] = 0$, тоді

$$\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right] (dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP dT - \frac{1}{2} \frac{[C_P]}{T} (dT)^2 = 0$$

або

$$\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right] \left(\frac{dP}{dT} \right)^2 + 2 \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right] \frac{dP}{dT} - \frac{[C_P]}{T} = 0. \quad (1.239)$$

З останньої рівності і знайдемо диференціальне рівняння кривої рівноваги. Для того, щоб значення dP/dT було єдиним, дискримінант квадратного рівняння (1.239) повинен дорівнювати нулю:

$$\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right]^2 + \frac{[C_P]}{T} \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right] = 0. \quad (1.240)$$

Для похідної dP/dT вздовж кривої фазової рівноваги з (1.239) отримуємо два еквівалентні вирази

$$\frac{dP}{dT} = - \frac{\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right]}{\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right]} = \frac{[C_P]}{T \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P \right]}. \quad (1.241)$$

Сукупність рівнянь (1.240), (1.241) носить назву **рівнянь Еренфеста**.

Рівняння (1.241) можна переписати в більш зручній формі:

$$[C_P] = -T \left(\frac{dP}{dT} \right)^2 \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right], \quad (1.242)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P = - \frac{dP}{dT} \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T \right]. \quad (1.243)$$

В загальному випадку, якщо на систему діє узагальнена сила A , якій відповідає зовнішній параметр a , рівняння Еренфеста набувають вигляду

$$[C_A] = -T \left(\frac{dA}{dT} \right)^2 \left[\left(\frac{\partial a}{\partial A} \right)_T \right], \quad (1.244)$$

$$\left[\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_P \right] = - \frac{dA}{dT} \left[\left(\frac{\partial a}{\partial A} \right)_T \right]. \quad (1.245)$$

1.25. Фазовий перехід провідник – надпровідник

Застосуємо рівняння Клапейрона-Клаузіуса та Еренфеста до опису переходу провідника з нормального стану n в надпровідний стан s . Відмінною рисою такого стану є повна відсутність електричного опору у провідника. Однак, надпровідний і нормальний стан металу відрізняються не лише електричними провідностями, але і значеннями деяких термодинамічних величин (ентропія, об'єм, теплоємність, намагніченість і т.д.). Це означає, що ці стани є різними термодинамічними фазами речовини, а перехід з одного стану в інший є фазовим переходом. Як відомо, такі перетворення відбуваються у деяких провідників при певній температурі T_K . Надпровідність можна зруйнувати, якщо накласти зовнішнє магнітне поле, напруженість якого досягає деякого критичного значення H_K (критичне поле). Величина критичного поля залежить від температури $H_K = H_K(T)$ і обертається в нуль при $T = T_K$: $H_K(T_K) = 0$.

Залежність напруженості H_K критичного поля від температури T аналогічна залежності $P = P(T)$ при рівновазі рідина-пара і на діаграмі (H_K, T_K) зображається кривою (рис. 1.16), яка відокремлює області нормально-

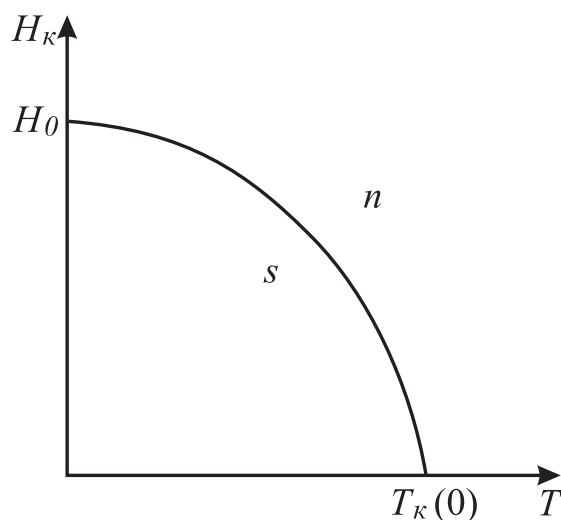


Рис. 1.16. Залежність величини критичного поля від температури

го n - і надпровідного s -станів. Якщо провідник знаходиться у полі з напруженістю $H_K < H_0$, то надпровідність зникає (настає) при температурі $T_K(H) < T_K(0)$, де $T_K(0)$ – критична температура зникнення стану надпровідності за відсутності магнітного поля. Аналітично ця крива досить точно може бути апроксимована параболою

$$H_K(T) = H_0 \left[1 - (T/T_K)^2 \right].$$

Якщо провідник знаходиться в магнітному полі, то його перехід в надпровідний стан супроводжується тепловим ефектом а, отже, є фазовим переходом першого роду. В цьому випадку перехід описується рівнянням Клапейрона-Клаузіуса. При відсутності магнітного поля теплота переходу рівна нулю і перетворення n в s є фазовим переходом другого роду.

Перехід металу із нормального стану у надпровідний супроводжується зміною його магнітних властивостей. Ця зміна полягає в тому, що магнітне поле не проникає в середину провідника. Отже, в товщі масивного надпровідника індукція магнітного поля рівна нулю (ефект Мейснера):

$$B_s = H + 4\pi M_s = 0,$$

тому намагніченість надпровідника рівна

$$M_s = -\frac{1}{4\pi}H. \quad (1.246)$$

Звідки знаходимо магнітну сприйнятливість $\kappa = \partial M_s / \partial H$ для надпровідника

$$\kappa = -\frac{1}{4\pi}. \quad (1.247)$$

Таким чином, у зовнішньому магнітному полі надпровідник поводитья як "абсолютний" діамагнетик, тобто намагнічується проти вектора напруженості зовнішнього магнітного поля і причому так, що магнітна індукція усередині надпровідника рівна нулю.

Тому елементарна робота намагнічення рівна

$$\delta W = H dM_s. \quad (1.248)$$

Поклавши в рівнянні Еренфеста (1.244) $A = H$ і $a = M$, отримуємо для стрибка теплоємності

$$[C] = C_s - C_n = -T_K \left(\frac{dH_K}{dT} \right)_{H_K=0}^2 \left[\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \right], \quad (1.249)$$

де $H_K(T)$ – напруженість, яка залежить від температури критичного поля, при якому здійснюється перехід нормального провідника в надпровідник ($H_K(T)$ визначається з умови рівності хімічних потенціалів цих фаз); похідна dH_K/dT береться при $H_K = 0$ і $T = T_K$. Для надпровідника (див. (1.246), (1.247))

$$M_s = -\frac{1}{4\pi}H \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial M_s}{\partial H} \right)_T = -\frac{1}{4\pi},$$

для нормального провідника

$$M_n = \frac{\mu - 1}{4\pi}H \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial M_n}{\partial H} \right)_T = \frac{\mu - 1}{4\pi}.$$

Таким чином

$$\left[\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \right] = \left(\frac{\partial M_s}{\partial H} \right)_T - \left(\frac{\partial M_n}{\partial H} \right)_T = -\frac{\mu}{4\pi}.$$

Але $\mu = 1 + 4\pi\kappa$, а магнітна сприйнятливість для парамагнітних і діамагнітних речовин порядку $\kappa \sim 10^{-5} - 10^{-6}$, тому

$$\left[\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \right] = -\frac{1}{4\pi}$$

$$C_s - C_n = \frac{T_K}{4\pi} \left(\frac{dH_K}{dT} \right)_{H_K=0}^2. \quad (1.250)$$

Це вираз для стрибка теплоємності при надпровідному переході за відсутності магнітного поля називається **формулою Рутгерса**. З неї видно, що теплоємність у надпровідному стані більша, ніж теплоємність у нормальному стані $C_s > C_n$.

Розглянемо тепер надпровідник в магнітному полі ($H \neq 0$). Тоді термодинамічний потенціал Φ і його диференціал запишуться у вигляді

$$\Phi = U - TS + PV - HM, \quad d\Phi = -SdT + VdP - MdH$$

а диференціал хімічного потенціалу ($\mu N = \Phi$) надпровідника в полі визначається формулою

$$d\mu_s = -\tilde{S}dT + \tilde{V}_s dP - \tilde{M}dH,$$

де \tilde{V}_s – питомий об'єм надпровідника, \tilde{S} – питома ентропія, \tilde{M} – питома намагніченість.

Підставляючи сюди для надпровідника $\tilde{M}_s = -H/(4\pi)$ і інтегруючи потім отриманий вираз

$$d\mu_s = -\tilde{S}dT + \tilde{V}_s dP + \frac{1}{4\pi} H dH$$

по H при деякій температурі T , для надпровідного стану отримуємо ($T = \text{const}$, $T = \text{const}$)

$$\mu_s(T, P, H) - \mu_s(T, P, 0) = \frac{H^2}{8\pi}. \quad (1.251)$$

Таким чином, хімічний потенціал надпровідника в магнітному полі більший, ніж у відсутність поля на величину $H^2/(8\pi)$.

Хімічний потенціал нормального провідника можна вважати не залежним від магнітного поля, оскільки слабким пара- або діамагнетизмом можна в першому наближенні знехтувати і вважати, що $\mu_n(T, P, H) = \mu_n(T, P, 0) = \mu_n(T, P)$. Таким чином, при достатньо сильному магнітному полі надпровідний стан стає термодинамічно невигідним, $\mu_s(T, P, H) > \mu_n(T, P)$, і надпровідність руйнується. В точках фазового переходу, коли n і s знаходяться в рівновазі, хімічні потенціали обох фаз однакові, тому з умови $\mu_n(T, P, H_K) = \mu_s(T, P, H_K)$, яка визначає $H_K(T)$, отримуємо основне рівняння термодинаміки надпровідників:

$$\mu_n(T, P, H_K) - \mu_s(T, P, 0) = \frac{H_K^2}{8\pi}. \quad (1.252)$$

Враховавши, що $(\partial\mu/\partial T)_P = -\tilde{S}$ продиференціюємо цю рівність за T вздовж кривої фазового переходу $H_K = H_K(T)$ і отримаємо

$$\tilde{S}_s - \tilde{S}_n = \frac{H_K}{4\pi} \left(\frac{\partial H_K}{\partial T} \right)_P. \quad (1.253)$$

Аналогічно, диференціюючи співвідношення (1.252) по тиску, знайдемо $((\partial\mu/\partial P)_T = \tilde{V})$

$$\tilde{V}_s - \tilde{V}_n = -\frac{H_K}{4\pi} \left(\frac{\partial H_K}{\partial P} \right)_T. \quad (1.254)$$

Формули (1.253) і (1.254) показують, що якщо перехід з нормального в надпровідний стан відбувається в магнітному полі (при $T < T_K$), то він супроводжується стрибкоподібною зміною ентропії і об'єму, тобто є фазовим переходом першого роду. Домножуючи обидві частини формули (1.253) на T , знаходимо вираз для молярної теплоти переходу

$$\lambda = T(\tilde{S}_s - \tilde{S}_n) = \frac{H_K T}{4\pi} \left(\frac{\partial H_K}{\partial T} \right)_P. \quad (1.255)$$

Оскільки $H_K(T)$ є монотонно спадною функцією, то $\lambda < 0$. Отже, тепло поглинається при переході з надпровідного стану в нормальний і виділяється при зворотному переході.

Якщо перехід з s -стану в n -стан (або навпаки) здійснюється при $H = 0$, то $T = T_K(0)$ і $H_K = 0$. В цьому випадку скачки ентропії і об'єму згідно (1.253) та (1.254) рівні нулю. Перехід в цьому випадку є фазовим переходом другого роду.

Знайдемо скачки теплоємності для цього випадку. Диференціюючи співвідношення (1.253) по T і домножаючи на T отриману рівність, знайдемо $(C = T(\partial\tilde{S}/\partial T)_P)$

$$C_s - C_n = \frac{T}{4\pi} \left[H_K \left(\frac{\partial^2 H_K}{\partial T^2} \right)_P + \left(\frac{\partial H_K}{\partial T} \right)_P^2 \right]. \quad (1.256)$$

При $H = 0$, $T = T_K(0)$ і $H_K = 0$ з останнього виразу отримуємо формулу Рутгерса (1.250).

2. РІВНОВАГА В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ

2.1. Рівновага в гомогенній системі

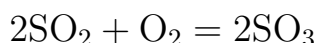
В гомогенній системі можуть проходити хімічні реакції між її складовими частинами і споріднені з ними процеси дисоціації, іонізації, полімеризації і т. д., які також пов'язані зі зміною числа частинок в закритій системі. Всі такі, процеси зазвичай називають одним терміном – **хімічна реакція**.

2.1.1. Умова хімічної рівноваги

Нехай в однорідній термодинамічній системі протікає хімічна реакція, яку ми запишемо у вигляді

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (2.1)$$

де A_i – хімічні символи речовин, що беруть участь у реакції; ν_i – *стехіометричні коефіцієнти*, які показують скільки молекул i -ї речовини виникає ($\nu_i > 0$) або зникає ($\nu_i < 0$) в результаті одного акту реакції. Наприклад, для реакції



символи A_i і ν_i мають наступні значення: $A_1 = \text{SO}_2$, $\nu_1 = 2$, $A_2 = \text{O}_2$, $\nu_2 = 1$, $A_3 = \text{SO}_3$, $\nu_3 = -2$.

Поряд з "прямою" хімічною реакцією в системі завжди протікає і зворотна реакція. Поки не досягнуто стану рівноваги, одна з цих реакцій переважає над іншою. В стані термодинамічної рівноваги пряма і зворотна реакції врівноважують одна одну і концентрації початкових і кінцевих продуктів реакції стають постійними.

Нехай реакція протікає при постійному тиску і температурі. Тоді рівновага настає при мінімумі термодинамічного потенціалу:

$$d\Phi = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i = 0,$$

врахувавши умову $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ отримаємо

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0. \quad (2.2)$$

Але $dn_i = \nu_i z / N_A$, де z – число актів реакції, а N_A – число Авогадро. Звідси знаходимо **умову хімічної рівноваги**

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (2.3)$$

Порівнюючи формули (2.1) і (2.3), бачимо, що для отримання умови хімічної рівноваги потрібно в рівнянні хімічної реакції замінити символи A_i відповідними хімічними потенціалами μ_i . Якщо в системі проходить декілька хімічних реакцій, то рівновага визначається сукупністю рівнянь вигляду (2.3), для застосування яких до конкретних хімічних реакцій необхідно знати вирази для хімічних потенціалів.

2.1.2. Закон діючих мас

Для ідеальних газів хімічний потенціал з точністю до ентропійної константи відомий⁴. Тому за допомогою (2.3) можна встановити ряд закономірностей для хімічних реакцій в суміші ідеальних газів, коли кожен газ поводить незалежно від інших, маючи парціальний тиск P_i .

Хімічний потенціал ідеального газу має вигляд

$$\mu = RT \ln P + \mu_0(T),$$

де

$$\mu_0(T) = C_P T(1 - \ln T) - TS_0 + u_0. \quad (2.4)$$

У випадку суміші газів для i -ї компоненти

$$\mu_i = RT \ln P_i + \mu_{0i}(T),$$

де P_i – парціальний тиск цієї компоненти.

Загальний тиск суміші $P = \sum P_i$. Для ідеального газу

$$P_i = P \frac{N_i}{\sum N_i} = c_i P,$$

де c_i – концентрація i -го газу. Таким чином

$$\mu_i = RT \ln c_i P + \mu_{0i}(T) \quad (2.5)$$

і умова хімічної рівноваги (2.3) для реакцій в газовій суміші приймає вигляд

$$\sum_i \nu_i [RT \ln c_i P + \mu_{0i}(T)] = 0,$$

звідки

$$RT \sum_i \nu_i \ln c_i + RT \sum_i \nu_i \ln P + \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T) = 0,$$

⁴Хімічний потенціал ідеального газу може бути легко знайдений за допомогою співвідношень

$$\begin{aligned} \Phi &= U - TS + PV, \\ U &= n(C_V T + u_0), \\ S &= n[C_P \ln T - R \ln P + S_0], \\ PV &= nRT, \end{aligned}$$

де u_0 – внутрішня енергія моля газу при $T = 0$, S_0 – постійна ентропії. Звідки знаходимо

$$\begin{aligned} \mu_i = \frac{\partial \Phi}{\partial n} &= \frac{\partial}{\partial n} n(RT \ln P + (C_V - C_P \ln T + R)T - TS_0 + u_0) = \\ &= RT \ln P + C_P T(1 - \ln T) - TS_0 + u_0 = \\ &= RT \ln P + \mu_0(T), \end{aligned}$$

де величину $\mu_0(T) = C_P T(1 - \ln T) - TS_0 + u_0$ будемо називати *хімічною константою газу*.

$$\sum_i \ln c_i^{\nu_i} = - \sum_i \nu_i \ln P - \frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T),$$

$$\prod c_i^{\nu_i} = P^{-\sum_i \nu_i} \exp \left[-\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T) \right] = K(T, P) \quad (2.6)$$

Вважаючи ν_i додатними для речовин, що вступають в реакцію, і від'ємними для речовин, що утворюються в результаті реакції, перепишемо (2.6) у вигляді:

$$\prod_j c_j^{\nu_j} / \prod_s c_s^{\nu_s} = K(T, P). \quad (2.7)$$

Рівняння (2.6) або (2.7) представляють **закон діючих мас**: відношенням добутку степеней концентрацій речовин, що вступають в реакцію, до добутку степеней концентрацій речовин, що утворюються в результаті реакції, з показниками степеня, рівними відповідним стехіометричним коефіцієнтам, є величина стала при постійній температурі і тиску.

Величину

$$K(T, P) = P^{-\sum_i \nu_i} \exp \left[-\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T) \right] \quad (2.8)$$

називають **сталюю хімічної рівноваги**, вона залежить від тиску, температури та реакції. Із закону діючих мас випливає, що чим більша стала реакції $K(T, P)$, тим більше рівновага зміщена у бік кінцевих продуктів реакції і навпаки. У зв'язку з цим важливо знати, як залежить $K(T, P)$ від тиску і температури. Залежності сталої реакції від тиску визначається множителем $P^{-\sum_i \nu_i}$, і в залежності від величини $\sum_i \nu_i$ можна виділити три випадки:

1. $\sum_i \nu_i > 0$. В результаті реакції число молекул (а отже, і об'єм газу) зростає. В цьому випадку збільшення тиску приводить до зменшення сталої реакції а, отже, до зменшення виходу кінцевих продуктів реакції.
2. $\sum_i \nu_i < 0$. Число молекул (і об'єм газу) зменшується в результаті протікання реакції. В цьому випадку із збільшенням тиску постійна реакція і вихід кінцевих продуктів зростають.
3. $\sum_i \nu_i = 0$. Число молекул (і об'єм газу) не змінюються в результаті протікання реакції. В цьому випадку постійна реакції і вихід кінцевих продуктів не залежать від тиску.

Для того, щоб з'ясувати характер залежності $K(T, P)$ від температури, продиференціюємо за T логарифм сталої реакції:

$$\ln K(T, P) = \ln P^{-\sum_i \nu_i} - \frac{\sum_i \nu_i \mu_{0i}(T)}{RT},$$

$$\frac{\partial}{\partial T} [\ln K(T, P)] = \frac{\sum_i \nu_i [\mu_{0i}(T) - T \mu'_{0i}(T)]}{RT^2}. \quad (2.9)$$

Підставляючи значення $\mu_{0i}(T)$ з формули (2.4) і використовуючи формулу $PV = RT$, знаходимо

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} [\ln K(T, P)] &= \frac{\sum_i \nu_i [C_{Pi}T + u_{0i}]}{RT^2} = \frac{\sum_i \nu_i [C_{Vi}T + u_{0i} + RT]}{RT^2} = \\ &= \frac{\sum_i \nu_i (C_{Vi}T + u_{0i}) + \sum_i \nu_i RT}{RT^2} = \\ &= \frac{\sum_i \nu_i (C_{Vi}T + u_{0i}) + P \sum_i \nu_i V}{RT^2}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

де V – об'єм одного моля газу. Неважко бачити, що перший доданок в чисельнику правої частини є зміна внутрішньої енергії суміші газів, а другий доданок – робота, що виконується при реакції, розраховані на один моль кожної з реагуючих речовин. Тому

$$\frac{\partial}{\partial T} [\ln K(T, P)] = \frac{Q}{RT^2},$$

де Q – тепло, що виділяється або поглинається в під час реакції, в розрахунку на один моль кожного з реагуючих газів.

Звідси маємо при $Q > 0$ (ендотермічна реакція)

$$\frac{\partial}{\partial T} [\ln K(T, P)] > 0.$$

Із зростанням температури постійна реакції а, отже, вихід кінцевих продуктів реакції зростають.

Навпаки, при $Q < 0$ (екзотермічна реакція) маємо

$$\frac{\partial}{\partial T} [\ln K(T, P)] < 0.$$

Постійна реакції і вихід кінцевих продуктів зменшуються із зростанням температури.

Закон діючих мас можна виразити не тільки через концентрації, але і через парціальні тиски, якщо в рівняння хімічної рівноваги (2.3) підставити $\mu_i = RT \ln P_i + \mu_{0i}(T)$:

$$\prod_i P_i^{\nu_i} = K_P(T).$$

Постійна рівноваги $K_P(T)$ в цьому випадку зовсім не залежить від тиску, а залежить тільки від температури. В деяких випадках ця форма закону діючих мас є більш зручною.

2.1.3. Закон розведення Оствальда

При розчиненні деякої речовини (наприклад, кухонної солі NaCl) в розчиннику (воді) відбувається дисоціація цієї речовини, тобто розпад молекул розчиненої речовини на позитивні і негативні іони (Na^+ , Cl^-). Одночасно з цим відбувається і процес молізації, тобто об'єднання іонів у нейтральні молекули. При рівновазі обидва ці процеси йдуть з однаковою швидкістю: скільки молекул дисоціює, стільки ж і молізується. Явище дисоціації можна розглядати як окремий випадок хімічної реакції, а рівновагу при дисоціації – як окремий випадок хімічної рівноваги.

Застосуємо до цієї рівноваги закон діючих мас. Кількісно дисоціація характеризується величиною $\alpha = n/N$, яку називають **ступенем дисоціації** (n – кількість дисоційованих молекул розчиненої речовини, N – загальне число молекул розчиненої речовини).

Нехай число молекул розчинника рівне N_0 . Тоді концентрація розчиненої речовини $c = N/N_0$, концентрація додатних іонів цієї речовини $c_1 = n/N_0$, концентрація негативних іонів цієї речовини $c_2 = n/N_0$, концентрація нерозчинених молекул речовини $c_3 = (N - n)/N_0$.

За законом діючих мас, при рівновазі

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} = K,$$

де K – стала дисоціації, або

$$\frac{n/N_0 \cdot n/N_0}{(N - n)/N_0} = \frac{(N/N_0)^2 \cdot (n/N)^2}{N/N_0 \cdot (N - n)/N} = \frac{N/N_0 \cdot (n/N)^2}{1 - n/N} = K,$$

звідки

$$\frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = K.$$

Це рівнянням виражає **закон розведення Оствальда**. Воно пов'язує коефіцієнт дисоціації α з концентрацією c розчиненої речовини і показує, що із зменшенням концентрації (тобто збільшенням розведення) ступінь дисоціації зростає. У дуже слабких розчинах, коли $c \rightarrow 0$, ступінь дисоціації $\alpha \rightarrow 1$, тобто майже всі молекули дисоційовані.

Коефіцієнт дисоціації α може бути визначений з формули для електропровідності σ розчину, яку отримують в теорії електролітичної дисоціації:

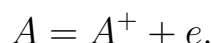
$$\sigma = F\alpha\eta(u^+ + u^-),$$

де F – стала Фарадея; η – концентрація, рівна числу молів розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину; u^+ і u^- – рухливість, відповідно, позитивних і негативних іонів.

Експериментальне підтвердження закону розведення Оствальда є хорошим доказом правильності теорії електролітичної дисоціації.

2.1.4. Теплова іонізаційна рівновага. Формула Саха

При достатньо високій температурі (коли хімічна сполука вже повністю дисоційована) зіткнення атомів газу приводять до їх іонізації. При цьому частина атомів розпадається на позитивний іон A^+ і електрон e . Одночасно з цим відбувається і зворотний процес рекомбінації, в ході якого іон і електрон з'єднуються в нейтральний атом. При рівновазі обидва ці процесу йдуть з однаковою швидкістю. Рівняння реакції має вигляд



Застосуємо до цієї теплової іонізаційної рівноваги одноатомного газу закон діючих мас і знайдемо ступінь іонізації α газу (що визначає відношення числа іонізованих атомів до повного числа N початково нейтральних атомів) залежно від тиску, температури. Тоді для числа і концентрацій електронів, іонів та нейтральних атомів при рівновазі, відповідно, маємо

$$\begin{aligned} n_e &= \alpha N, & n_{A^+} &= \alpha N, & n_A &= (1 - \alpha)N, \\ \sum_{i=1}^3 n_i &= \alpha N + \alpha N + (1 - \alpha)N = (1 + \alpha)N, \\ c_e = c_{A^+} &= \frac{\alpha}{1 + \alpha}, & c_A &= \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}, \\ \sum \nu_i &= \nu_A + \nu_{A^+} + \nu_e = 1 - 1 - 1 = -1. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Із закону діючих мас

$$c_A^{\nu_A} c_{A^+}^{\nu_{A^+}} c_e^{\nu_e} = P \cdot K(T),$$

де P – сума парціальних тисків атомного, іонного та електронного газів, знаходимо

$$\frac{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}}{\frac{\alpha}{1 + \alpha} \frac{\alpha}{1 + \alpha}} = \frac{(1 - \alpha)(1 + \alpha)^2}{1 + \alpha \alpha^2} = \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} = P \cdot K(T),$$

звідки

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + P \cdot K(T)}}.$$

Постійна хімічної рівноваги

$$K(T) = \exp \left[-\frac{1}{kT} \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T) \right].$$

З формул (2.4) і (2.11) видно, що

$$\sum_i \nu_i \mu_{0i}(T) = u_0 + u_0^+ - \mu_{0e}(T).$$

Для $\mu_{0e}(T)$ електронного газу (для якого $C_P = 5/2 k$ і $u_{0e} = 0$) маємо

$$\mu_{0e}(T) = kT \ln \frac{b}{(kT)^{5/2}},$$

де постійна b пов'язана з ентропійною постійною S_0 і рівна

$$b = \frac{1}{2} \left(\frac{h^2}{2nm} \right)^{3/2}.$$

У випадку одноатомних газів зазвичай вважають що $u_0 = 0$, тобто відраховують енергію від нормального рівня атома. Тоді енергія іонізованого атома

$$u_0^+ = I = eV,$$

де V – іонізаційний потенціал атома; e – заряд електрона. Таким чином,

$$\sum_i \nu_i \mu_{0i}(T) = -kT \ln \frac{b}{(kT)^{5/2}} - I, \quad K(T) = \frac{b \exp[I/(kT)]}{(kT)^{5/2}},$$

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{bP \exp[I/(kT)]}{(kT)^{5/2}}}}. \quad (2.12)$$

Цей вираз для залежності ступеня іонізації α від тиску і температури було отримано індійським фізиком М.Н. Саха і називається **формулою Саха**. З неї видно, що α швидко росте з температурою. Знання α може бути використане для визначення температури. Множник при експоненті є дуже малим, тому при температурі, коли $kT \sim I$, $\alpha \approx 1$, газ виявляється практично повністю іонізованим.

Формула Саха має важливі застосування у фізиці атмосфери зірок, де проходить сильна термічна іонізація парів металів.

2.1.5. Осмотичний тиск. Рівняння Вант-Гоффа

Розглянемо термодинамічні властивості **слабких розчинів**, тобто таких розчинів, в яких число молекул розчинених речовин значно менше числа молекул розчинника.

Нехай N – число молекул розчинника в розчині, а n – число молекул речовини, що розчиняється. **Концентрацією розчину** назовемо відношення $c = n/N$; згідно зробленого припущення $c \ll 1$.

Знайдемо вираз для термодинамічного потенціалу розчину. Нехай $\Phi_0(T, P, N)$ є термодинамічним потенціалом чистого розчинника (в якому нічого не розчинено). Згідно формули (1.149) його можна записати у вигляді $\Phi_0 = N\mu_0(P, T)$, де $\mu_0(P, T)$ – хімічний потенціал чистого розчинника. Тоді термодинамічний потенціал розчину можемо записати у вигляді:

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + nRT \ln \frac{n}{eN}, \quad e = 2, 718 \dots, \quad (2.13)$$

де другий доданок враховує зміну термодинамічного потенціалу Φ_0 при введенні в розчинник n молекул розчиненої речовини.

З (2.13) легко знайти хімічні потенціали для розчинника⁵:

$$\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial N} = \mu_0 - RT \frac{n}{N} = \mu_0 - RT c. \quad (2.14)$$

Далі припустимо, що два розчини однієї і тієї ж речовини в одному і тому ж розчиннику, але з різними концентраціями c_1 і c_2 , відокремлені один від одного перегородкою, крізь яку можуть проникати молекули розчинника, але не розчиненої речовини (напівпроникна перегородка). Тиск з обох боків перегородки буде при цьому різним. Різницю цих тисків називають **осмотичним тиском**.

Умовою рівноваги між обома розчинами буде (окрім рівності їх температур) рівність хімічних потенціалів розчинника в них. Хімічні потенціали розчиненої речовини при цьому не повинні бути однакові, оскільки внаслідок напівпроникності перегородки рівновага має місце тільки по відношенню до розчинника.

Позначивши тиск в обох розчинах через P_1 і P_2 та скориставшись виразом (2.14), отримаємо умову рівноваги у вигляді

$$\mu_0(P_1, T) - c_1 RT = \mu_0(P_2, T) - c_2 RT. \quad (2.15)$$

Різниця тисків $P_2 - P_1 = \Delta P$ (тобто осмотичний тиск) для слабких розчинів відносно мала. Тому можна розкласти $\mu_0(P_2, T)$ в ряд за степенями ΔP і залишити тільки два перші члени:

$$\mu_0(P_2, T) = \mu_0(P_1, T) + \Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P}.$$

Підставляючи це в (2.15), знаходимо

$$\Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P} = (c_2 - c_1) RT.$$

Але похідна $\partial \mu_0 / \partial P$ є молярним об'єм \tilde{V} чистого розчинника. Таким чином,

$$\Delta P = (c_2 - c_1) \frac{RT}{\tilde{V}}. \quad (2.16)$$

⁵ $\frac{\partial}{\partial N} [n \ln \frac{n}{eN}] = n \frac{eN}{n} \frac{n}{e} (-\frac{1}{N^2}) = -\frac{n}{N}$.

Зокрема, якщо з одного боку перегородки знаходиться чистий розчинник ($c_1 = 0, c_2 = c$), то осмотичний тиск

$$\Delta P = c \frac{RT}{\tilde{V}} = \frac{n}{V} RT, \quad (2.17)$$

де n є число молекул розчиненої речовини в об'ємі V розчинника (враховуючи слабкість розчину V з великою точністю рівний повному об'єму розчину). Формулу (2.17) називають **рівнянням Вант-Гоффа**. Слід звернути увагу на те, що вона застосовна до слабких розчинів незалежно від конкретного роду речовин (як розчинника, так і розчиненої речовини), а також на схожість цієї формули з рівнянням стану ідеального газу. Замість тиску газу тут фігурує осмотичний тиск, замість об'єму газу – об'єм розчину, замість кількості частинок в газе – кількість молекул розчиненої речовини.

2.2. Основні положення термодинаміки нерівноважних процесів

2.2.1. Локальна рівновага і основне рівняння термодинаміки нерівноважних процесів

У термодинамічно рівноважних системах, як відомо, температура T і хімічний потенціал μ постійні уздовж всієї системи:

$$\text{grad } T = 0, \quad \text{grad } \mu = 0.$$

Якщо ці умови не виконуються ($\text{grad } T \neq 0, \text{grad } \mu \neq 0$), то в системі виникають необоротні процеси перенесення маси, енергії, тепла, імпульсу, ентропії, електричного заряду і так далі.

При узагальненні класичної термодинаміки на нерівноважні процеси спираються на уявлення про **локальну рівновагу**. Відомо, що час релаксації росте із збільшенням розмірів системи, так що окремі макроскопічно малі частини системи переходять самовільно в рівноважний стан значно раніше, ніж встановлюється рівновага між цими частинами. Тому в нерівноважній термодинаміці приймають що, хоча в цілому стан системи нерівноважний, окремі її малі частини можуть перебувати у рівноважному стані (точніше, квазірівноважному), але характеризуються термодинамічними параметрами, які повільно змінюються з часом та від точки до точки.

Розміри цих фізично малих рівноважних частин нерівноважної системи і часи зміни термодинамічних параметрів в них визначаються в термодинаміці експериментально. Зазвичай приймається, що фізичний елементарний об'єм l^3 , з одного боку, містить велике число частинок ($v_0 \ll l^3$, v_0 – об'єм, який займає одна частинка), а з іншого боку, неоднорідності макроскопічних параметрів $a_i(\vec{r})$ на довжині l є малими порівняно із значенням самих

параметрів ($|\partial a_i / \partial x| l \ll a_i$), тобто

$$v_0^{1/3} \ll l \ll \left| \frac{1}{a_i} \frac{\partial a_i}{\partial x} \right|^{-1}. \quad (2.18)$$

Час τ зміни термодинамічних параметрів у фізично малих рівноважних частинах набагато більший часу τ_l релаксації в них і набагато менший за час τ_L , за який встановлюється рівновага у всій системі:

$$\tau_l \ll \tau \ll \tau_L. \quad (2.19)$$

В умовах, коли справедливим є уявлення про локальну рівновагу (2.18), (2.19), можна побудувати послідовну феноменологічну термодинаміку необоротних процесів. Властивості нерівноважної системи при цьому визначаються локальними термодинамічними потенціалами, які залежать від просторових координат і часу тільки через характеристичні термодинамічні параметри, для яких справедливі рівняння термодинаміки. Так, якщо в якості характеристичних змінних вибрати локальну густину внутрішньої енергії $u(\vec{r}, t)$, питомий об'єм $v(\vec{r}, t)$ ($v = \rho^{-1}$, ρ – локальна густина маси середовища) і локальні концентрації $c_i(\vec{r}, t)$ різних компонентів, то стан фізично елементарного об'єму в околі точки \vec{r} у момент часу t описується локальною ентропією $s = s[u(\vec{r}, t), v(\vec{r}, t), c_1(\vec{r}, t), \dots, c_n(\vec{r}, t)]$, яка визначається рівнянням Гіббса (див. (1.147))

$$Tds = du + Pdv - \sum_i \mu_i dc_i. \quad (2.20)$$

Рівняння (2.20) для питомих (по масі) локальних величин, яке об'єднує перший і другий принципи термодинаміки, є **основним рівнянням нерівноважної термодинаміки**.

Оскільки локальна ентропія s (одиниці маси або ρs – одиниці об'єму) залежить від термодинамічних параметрів $a_i(\vec{r}, t)$ так само, як і при повній рівновазі, то при необоротному процесі в адіабатній системі швидкість зміни ентропії в одиниці об'єму рівна

$$\sigma = \frac{d(\rho s)}{dt} = \sum_i \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \frac{da_i}{dt}. \quad (2.21)$$

Розглядаючи збільшення ентропії при зміні локальних макроскопічних параметрів a_i в адіабатних умовах як "причину" необоротного процесу, величини $\frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \equiv X_i$ називають **термодинамічними силами**, а величини $\frac{da_i}{dt} \equiv I_i$, що визначають швидкість зміни параметрів a_i – **термодинамічними потоками**. Вираз (2.21) для швидкості зміни ентропії можна записати у вигляді

$$\sigma = \sum_i I_i X_i. \quad (2.22)$$

Ентропія всієї нерівноважної системи аддитивно складається з ентропій її окремих частин:

$$S = \int_V \rho s dV. \quad (2.23)$$

2.2.2. Рівнянь балансу і закони збереження різних величин

Для визначення за допомогою основного рівняння (2.20) термодинаміки нерівноважної системи швидкості зміни ентропії та зміни з часом всіх інших її термодинамічних функцій до цього рівняння необхідно додати рівняння балансу низки величин (маси, внутрішньої енергії та ін.), а також рівняння, що зв'язують потоки I_i цих величин з термодинамічними силами X_i . Знайдемо рівняння балансу і закони збереження різних величин.

Будь-яка екстенсивна величина $B(x, y, z, t)$ макроскопічної системи задовільняє рівнянню балансу

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{I}_{B, \vec{n}} + \sigma_B, \quad (2.24)$$

де $\vec{I}_{B, \vec{n}}$ – густина повного потоку величини $B = \rho b$ (ρ – густина речовини, b – значення величини B , віднесене до маси), σ_B – зміна B за рахунок її джерел, віднесена до об'єму і часу.

Рівняння (2.24), в якому σ_B рівне нулю, виражає закон збереження величини B . Так, закон збереження маси має вигляд гідродинамічного рівняння неперервності

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \vec{u}, \quad (2.25)$$

де \vec{u} – масова швидкість в даній точці (x, y, z) в момент часу t .

Густина повного потоку $\vec{I}_{B, \vec{n}}$, взагалі кажучи, не зводиться до конвективного потоку $B\vec{u}$, тобто до перенесення величини B з потоком речовини, а містить також члени іншої природи (тепловий потік, дифузійний потік і т. д.):

$$\vec{I}_{B, \vec{n}} = B\vec{u} + \vec{I}_B \quad (2.26)$$

(\vec{I}_B – неконвективна частина потоку).

Таким чином, рівняння балансу (2.24) адитивної величини можна записати у вигляді

$$\frac{\partial(\rho b)}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho b \vec{u} + \vec{I}_B) + \sigma_B, \quad (2.27)$$

де частинна похідна $\frac{\partial(\rho b)}{\partial t}$ визначає зміну величини $B = \rho b$ в даній нерухомій точці простору. Цю похідну можна виразити через повну похідну величини $B(x, y, z, t)$:

$$\frac{dB}{dt} = \frac{\partial B}{\partial t} + \frac{\partial B}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial B}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial B}{\partial z} \frac{dz}{dt} = \frac{\partial B}{\partial t} + u_x \frac{\partial B}{\partial x} + u_y \frac{\partial B}{\partial y} + u_z \frac{\partial B}{\partial z}.$$

Отже,

$$\frac{dB}{dt} = \frac{\partial B}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla)B = \frac{\partial B}{\partial t} + \vec{u} \operatorname{grad} B. \quad (2.28)$$

До цього зауважимо, що зміна dB величини B частинки речовини складається з двох частин: із зміни B в даній точці простору та із зміни B при переході від даної точки простору до точки віддаленої на відстань $d\vec{r}$, яку проходить частинка речовини за час dt .

Тому закон збереження маси (2.25) і рівняння балансу величини B (2.27) можна записати відповідно у вигляді⁶

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{u} \operatorname{grad} \rho = -\operatorname{div}(\rho \vec{u}) + \vec{u} \operatorname{grad} \rho = -\vec{u} \operatorname{grad} \rho - \rho \operatorname{div} \vec{u} + \vec{u} \operatorname{grad} \rho,$$

тобто

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \operatorname{div} \vec{u}, \quad (2.29)$$

$$\rho \frac{db}{dt} = -\operatorname{div} \vec{I}_B + \sigma_B, \quad (2.30)$$

Відповідно до загальної формули (2.30) рівняння балансу ентропії буде мати вигляд

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \vec{I}_s + \sigma, \quad (2.31)$$

де \vec{I}_s – густина потоку ентропії, σ – локальна швидкість виникнення ентропії.

Для знаходження явного вигляду \vec{I}_s і σ формулу (2.31) зіставляють з виразом для $\rho \frac{ds}{dt}$, отриманим з рівняння Гіббса (2.20)

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\rho}{T} \frac{du}{dt} + \frac{\rho P}{T} \frac{dv}{dt} - \sum_i \frac{\rho \mu_i}{T} \frac{dc_i}{dt}, \quad (2.32)$$

у яке підставляють вирази для похідних за часом і приросту ентропії (2.22).

В якості прикладу знайдемо рівняння балансу ентропії з явним виглядом для \vec{I}_s і σ в однорідному твердому тілі, в якому є градієнт температури.

Нехай $u(x, y, z, t)$ – питома внутрішня енергія. Зміною об'єму тіла внаслідок теплового розширення будемо нехтувати; потік частинок у випадку твердого тіла також рівний нулю. Тому з (2.32) маємо

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\rho}{T} \frac{du}{dt}. \quad (2.33)$$

⁶ $\operatorname{div}(\psi \vec{a}) = \vec{a} \operatorname{grad} \psi + \psi \operatorname{div} \vec{a}$, ψ – скалярна функція,

$\operatorname{div}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) = \operatorname{div} \vec{a}_1 + \operatorname{div} \vec{a}_2$,

$\operatorname{div} c \vec{a} = c \operatorname{div} \vec{a}$, $c = \operatorname{const}$.

За законом збереження енергії (відповідно до загальної формули (2.30) при $\sigma_B = 0$),

$$\rho \frac{du}{dt} = -\operatorname{div} \vec{I}_Q, \quad (2.34)$$

де \vec{I}_Q – вектор густини потоку теплоти (енергії). З цих рівнянь для балансу ентропії отримуємо

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{I}_Q, \quad (2.35)$$

оскільки

$$\operatorname{div} \frac{\vec{I}_Q}{T} = \frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{I}_Q + \vec{I}_Q \operatorname{grad} \frac{1}{T} = \frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{I}_Q - \frac{1}{T^2} \vec{I}_Q \operatorname{grad} T,$$

то

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \frac{\vec{I}_Q}{T} - \frac{1}{T^2} \vec{I}_Q \operatorname{grad} T. \quad (2.36)$$

Зіставляючи рівняння (2.36) з рівнянням балансу ентропії (2.31), знаходимо, що густина потоку ентропії \vec{I}_s і швидкість приросту ентропії σ відповідно рівні

$$\vec{I}_s = \frac{1}{T} \vec{I}_Q, \quad (2.37)$$

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{I}_Q \operatorname{grad} T = \sum_{i=1}^3 I_i X_i, \quad (2.38)$$

де $X_i = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_i}$ – декартова компонента термодинамічної сили, яка відповідає декартовій координаті потоку I_i .

Додатково використовуючи встановлені на досліді співвідношення між потоками і термодинамічними силами, можна показати, що відповідно до другого закону термодинаміки $\sigma \geq 0$. Зокрема, використовуючи закон теплопровідності Фур'є для однорідного ізотропного тіла про пропорційність \vec{I}_Q градієнту температури

$$\vec{I}_Q = -\kappa \operatorname{grad} T \quad (\kappa > 0) \quad (2.39)$$

де κ – коефіцієнт теплопровідності, з (2.37) і (2.39) отримуємо

$$\vec{I}_s = -\frac{\kappa}{T} \operatorname{grad} T, \quad (2.40)$$

$$\sigma = \frac{\kappa}{T^2} (\operatorname{grad} T)^2. \quad (2.41)$$

Оскільки $\kappa > 0$, то з (2.41) випливає, що локальний приріст ентропії $\sigma \geq 0$, що відповідає зростанню ентропії, відповідно до другого закону термодинаміки.

2.2.3. Лінійні процеси. Перехресні ефекти. Співвідношення взаємності Онсагера.

У рівноважному стані термодинамічні сили X_i , потоки I_i та швидкість зміни ентропії σ рівні нулю. Тому при малих відхиленнях від положення рівноваги природно вважати, що між потоками і силами існує лінійний зв'язок

$$I_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k. \quad (2.42)$$

Коефіцієнти L_{ik} в (2.42) називаються **феноменологічними** або **кінетичними коефіцієнтами**. Діагональні коефіцієнти L_{ii} визначають "прямі" явища переносу, а недіагональні коефіцієнти L_{ik} визначають "перехресні" або "спряжені" процеси. Так, за законом теплопровідності градієнт температури викликає потік теплоти, градієнт концентрації викликає дифузію, а за законом Ома градієнт потенціалу електричного поля викликає струм і так далі. Поряд з цими прямими процесами переносу виникають і спряжені з ними процеси. Наприклад, при існуванні градієнта температури окрім перенесення теплоти може відбуватися і перенесення маси (термодифузія). Такі перехресні процеси характеризуються недіагональними коефіцієнтами L_{ik} . Так, густина потоку маси \vec{I}_1 за наявності градієнта концентрації і градієнта температури рівна

$$\vec{I}_1 = -L_{11} \text{grad } c - L_{12} \text{grad } T.$$

В лінійний закон (2.42) входить велике число феноменологічних параметрів L_{ik} . Проте число цих незалежних коефіцієнтів вдається зменшити, якщо врахувати часову і просторову симетрію.

У 1931 р. Л. Онсагер, виходячи з інваріантності мікроскопічних рівнянь руху відносно зміни знаку часу (часова симетрія) та на основі уявлень про нерівноважний стан системи, викликаний зовнішніми силами, як деяку флуктуацію рівноважної системи, встановив, що в області лінійності необоротних процесів, за відсутності зовнішнього магнітного поля та обертання системи як цілого, матриця кінетичних коефіцієнтів симетрична:

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n). \quad (2.43)$$

Якщо ж на систему діє зовнішнє магнітне поле H або вона обертається з кутовою швидкістю ω , то

$$L_{ik}(H) = L_{ki}(-H), \quad L_{ik}(\omega) = L_{ki}(-\omega). \quad (2.44)$$

Ці співвідношення симетрії називають **співвідношеннями взаємності Онсагера**.

Фізично цей другий закон термодинаміки лінійних необоротних процесів означає, що існує симетрія при взаємодії різних процесів: зростання потоку

I_k , обумовлене збільшенням на одиницю сили X_i (при постійних $X_{k \neq i}$), рівне зростанню потоку I_i , обумовленому збільшенням на одиницю X_k .

Низку властивостей кінетичних коефіцієнтів можна встановити виходячи безпосередньо з термодинамічних законів лінійних необоротних процесів. Зокрема, для таких процесів загальна формула (2.22) (з урахуванням (2.42)) для швидкості зміни ентропії набуває квадратичного відносно термодинамічних сил вигляду

$$\sigma = \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k. \quad (2.45)$$

Згідно другого закону термодинаміки для необоротних процесів, $\sigma > 0$, а, отже, квадратична форма (2.45) є додатно визначеною, що накладає деякі обмеження на кінетичні коефіцієнти L_{ik} .

Як відомо, для того, щоб симетрична матриця L_{ik} була додатною, необхідно і достатньо, щоб її детермінант

$$\det L_{ik} = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & \dots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \dots & L_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{n1} & L_{n2} & \dots & L_{nn} \end{vmatrix} \quad (2.46)$$

і головні мінори були додатними, тобто діагональні коефіцієнти повинні бути додатними:

$$L_{ii} > 0, \quad (2.47)$$

а недіагональні коефіцієнти задовольняти нерівностям

$$\begin{vmatrix} L_{ii} & L_{i,i+1} \\ L_{i+1,i} & L_{i+1,i+1} \end{vmatrix} > 0, \quad (2.48)$$

$$\begin{vmatrix} L_{ii} & L_{i,i+1} & L_{i,i+2} \\ L_{i+1,i} & L_{i+1,i+1} & L_{i+1,i+2} \\ L_{i+2,i} & L_{i+2,i+1} & L_{i+2,i+2} \end{vmatrix} > 0, \quad \text{і так далі.} \quad (2.49)$$

Співвідношення взаємності (2.43) та (2.44) для лінійних процесів еквівалентні варіаційному принципу, названому Онсагером **принципом найменшого розсіяння енергії** (або **принципом мінімуму швидкості зміни ентропії Пригожина**): *стаціонарний стан системи, в якій відбувається необоротний процес, характеризується тим, що швидкість виникнення ентропії має мінімальне значення за даних зовнішніх умов, що перешкоджають переходу системи у рівноважний стан.*

З цього випливає, що подібно до того як рівноважний стан характеризується максимальною ентропією, так стаціонарний процес характеризується мінімумом швидкості виникнення ентропії.

Основне рівняння нерівноважної термодинаміки (2.20) при використанні лінійного закону та співвідношень взаємності Онсагера дозволяє встановити загальні зв'язки між кінетичними коефіцієнтами різних процесів перенесення в даній системі.

2.2.4. Стійкість стаціонарних станів. Принцип Ле Шательє

Як відомо в рівноважній термодинаміці, ізольована система з часом переходить в рівноважний стан з максимальною ентропією, а система в термостаті при постійному об'ємі – в рівноважний стан з мінімальною енергією Гіббса і т.д. Аналогічно, як показує дослід, в системі, що знаходиться під впливом незалежних від часу чинників, через деякий час встановлюється стаціонарний стан з мінімумом швидкості виникнення ентропії σ . При зміні стану такої системи (достатньо близької до стану рівноваги), вона знову повертається в початковий стаціонарний стан. Це вказує на стійкість стаціонарного стану.

При наявності зовнішнього впливу на систему в стаціонарному стані, в системі виникають внутрішні потоки, що послабляють результати цього впливу – **принцип Ле Шательє**⁷ в лінійній термодинаміці необоротних процесів. Він дає можливість передбачити напрям протікання процесу в системі, що виведена зовнішнім впливом із стану стійкої рівноваги. Умовою застосовності принципу Ле Шательє є наявність в системі стану стійкої рівноваги.

Таким чином, в області лінійності необоротних процесів швидкість зміни ентропії відіграє таку саму роль, як і термодинамічні потенціали в теорії рівноважних систем.

При відсутності зовнішніх полів, близькі до рівноваги стаціонарні стани однорідні в просторі. Із стійкості цих станів випливає, що спонтанне виникнення впорядкованості у вигляді просторових або часових розподілів, якісно відмінних від рівноважних, неможливе.

Розглянемо тепер деякі застосування нерівноважної термодинаміки Онсагера.

2.3. Термоелектричні явища

Одним з найважливіших застосувань лінійної термодинаміки необоротних процесів є побудова теорії термоелектричних явищ, які завжди пов'язані з необоротним перенесенням теплоти. Експериментально відомо три термоелектричні явища в ізотропних тілах.

⁷Його аналогом є правило Ленца для напрямку індукційного струму в контурі.

1. Ефект Зеебека: на стику двох різних провідників, що мають різницю температур dT , виникає ЕРС $\mathcal{E} = \alpha_{12}dT$ ($\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2$ – коефіцієнт термо-ЕРС між даними провідниками; α – коефіцієнт диференціальної термо-ЕРС даного провідника). Тому якщо з двох різних провідників скласти замкнуте коло і місця їх контактів підтримувати при різних температурах, то в цьому колі виникає ЕРС. Величину α вважають додатною, якщо термострум, що виникає в провіднику, тече від гарячого контакту до холодного.

2. Ефект Пельтьє: при проходженні електричного струму в термічно однорідній системі в місці з'єднання двох різних провідників виділяється або поглинається теплота (*теплота Пельтьє*), пропорційна силі струму.

3. Ефект Томсона: при проходженні електричного струму в провіднику з градієнтом температури крім теплоти Джоуля виділяється додаткова кількість теплоти (*теплота Томсона*), пропорційна градієнту температури і силі струму.

Для теоретичного пояснення цих явищ знайдемо локальну швидкість виникнення ентропії σ в неоднорідному провіднику при проходженні по ньому струму і наявності в ньому градієнта температури. Будемо виходити з рівнянь (2.20) (2.42) (2.43).

Нехай струм густиною \vec{j} створюється рухомими зарядами $-e$ ($e > 0$) під дією електричного поля $\vec{E} = -\text{grad } \varphi$ (φ – електричний потенціал). Зміною об'єму виділеної частини металу при проходженні по ньому струму будемо нехтувати.

За наявності електричного поля рівновага настає у разі рівності електрхімічних потенціалів $\bar{\mu} = \mu - e\varphi$, а не хімічних потенціалів μ .

Якщо μ віднести до моля рухомих заряджених частинок, то dN визначатиме число молей цих частинок, що входять в даний об'єм металу, і рівняння (2.20) матиме вигляд

$$TdS = dU - (\mu - F\varphi)dN \quad (2.50)$$

де $F = eN_A$ – абсолютне значення заряду моля електронів – стала Фарадея, рівна 96 500 Кл/моль (N_A – стала Авогадро), так що $\mu/F = \mu/(eN_A) = \xi/e$ ($\xi = \mu/N_A$ – хімічний потенціал, розрахований на 1 електрон). З рівняння (2.50) отримуємо

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial t} - \frac{1}{T} (\mu - F\varphi) \frac{\partial N}{\partial t}. \quad (2.51)$$

Похідну $\partial N/\partial t$ знайдемо із закону збереження заряду, а похідну $\partial U/\partial t$ – із закону збереження енергії. Підставивши їх у формулу (2.50), знайдемо вираз для σ .

Число носіїв заряду в 1 г металу рівне $N_A N$, де N – число мілів рухомих зарядів в 1 г. Якщо масова густина електронів (тобто маса електронів в 1 см³ металу) рівна ρ , то $-mN_A N e/V = -\rho N_A N e$ – заряд одиниці об'єму а, отже, за законом збереження заряду

$$-\frac{\partial}{\partial t}(-\rho N_A N e) = \text{div } \vec{j},$$

звідки

$$\rho \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{1}{F} \operatorname{div} \vec{j}. \quad (2.52)$$

При проходженні струму кожна одиниця об'єму, з одного боку, втрачає енергію із-за теплового потоку \vec{I} (ця втрата рівна $-\operatorname{div} \vec{I}$), а з іншого боку, отримує за одиницю часу, по-перше, електричну енергію $\vec{j} \vec{E}$ ⁸ і, по-друге, додаткову потенціальну енергію $\frac{\partial}{\partial t}(-\rho N_A N e)\varphi = -\varphi \operatorname{div} \vec{j}$ внаслідок зростання заряду одиниці об'єму. Таким чином, за законом збереження енергії

$$\rho \frac{\partial U}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{I} + \vec{j} \vec{E} - \varphi \operatorname{div} \vec{j}. \quad (2.53)$$

Підставляючи формули (2.52) і (2.53) в (2.51), отримуємо

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial S}{\partial t} &= \frac{1}{T} \left[-\operatorname{div} \vec{I} + \vec{j} \vec{E} - \varphi \operatorname{div} \vec{j} \right] - \frac{1}{T} (\mu - F\varphi) \frac{1}{F} \operatorname{div} \vec{j} = \\ &= -\frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{I} + \frac{1}{T} \vec{j} \vec{E} - \frac{\xi}{T e} \operatorname{div} \vec{j}. \end{aligned}$$

Оскільки

$$\operatorname{div} \frac{\vec{I}}{T} = \frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{I} + \vec{I} \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right)$$

та

$$\operatorname{div} \left(\frac{\xi}{T e} \vec{j} \right) = \frac{\xi}{T e} \operatorname{div} \vec{j} + \vec{j} \operatorname{grad} \left(\frac{\xi}{T e} \right),$$

то

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} \left(\frac{\vec{I} + \frac{\xi}{e} \vec{j}}{T} \right) &= \vec{I} \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \vec{j} \vec{E} + \vec{j} \operatorname{grad} \left(\frac{\xi}{T e} \right) \\ &= -\vec{I} \frac{1}{T^2} \operatorname{grad} T + \frac{1}{T} \vec{j} \left(\vec{E} + T \operatorname{grad} \left(\frac{\xi}{T e} \right) \right). \end{aligned}$$

Остаточно отримуємо

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} \left(\frac{1}{T} \left(\vec{I} + \frac{\xi}{e} \vec{j} \right) \right) = \frac{1}{T} \left[\vec{I} \left(-\frac{1}{T} \operatorname{grad} T \right) + \vec{j} \left(\vec{E} + T \operatorname{grad} \left(\frac{\xi}{T e} \right) \right) \right]. \quad (2.54)$$

Це рівняння показує, що зміна ентропії в даному місці може відбуватися як за рахунок притоку ентропії ззовні, так і необоротних процесів, що протікають усередині даного об'єму. Перепишемо це рівняння у вигляді

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} I_s = \sigma, \quad (2.55)$$

⁸ $W = \int_V \vec{j} \vec{E} dV$ – енергія електричного поля у всьому об'ємі провідника

де $I_s = \frac{1}{T} \left(\vec{I} + \frac{\xi}{e} \vec{j} \right)$ – густина потоку ентропії;

$$\sigma = \frac{1}{T} \left[\vec{I} \left(-\frac{1}{T} \text{grad } T \right) + \vec{j} \left(\vec{E} + T \text{grad} \left(\frac{\xi}{Te} \right) \right) \right]. \quad (2.56)$$

– локальний приріст ентропії за одиницю часу.

Вираз (2.56) є лінійною функцією потоків \vec{I} і \vec{j} . Самі ж потоки, згідно лінійного закону (2.42), є лінійними функціями коефіцієнтів, що стоять при них у формулі (2.56) коефіцієнтів:

$$\begin{aligned} \vec{I} &= -L_{11} \frac{1}{T} \text{grad } T + L_{12} \left(\vec{E} + T \text{grad} \frac{\xi}{eT} \right), \\ \vec{j} &= -L_{21} \frac{1}{T} \text{grad } T + L_{22} \left(\vec{E} + T \text{grad} \frac{\xi}{eT} \right). \end{aligned} \quad (2.57)$$

Згідно формулі (2.43)

$$L_{12} = L_{21}. \quad (2.58)$$

Розв'язуючи систему рівняння (2.57) відносно \vec{I} і \vec{E} , одержимо

$$\begin{aligned} \vec{E} + T \text{grad} \frac{\xi}{eT} &= \frac{\vec{j}}{L_{22}} + \frac{L_{21}}{L_{22}} \frac{1}{T} \text{grad } T, \\ \vec{I} &= -\frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{L_{22}T} \text{grad } T + \frac{L_{12}}{L_{22}} \vec{j}, \end{aligned}$$

та скориставшись відомими співвідношеннями $\text{grad } \varphi\psi = \psi \text{grad } \varphi + \varphi \text{grad } \psi$, $\text{grad } f(\varphi) = \frac{df}{d\varphi} \text{grad } \varphi$, де φ та ψ – скалярні функції, знайдемо

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \frac{1}{L_{22}} \vec{j} + \frac{L_{21}}{L_{22}} \frac{1}{T} \text{grad } T - T \text{grad} \frac{\xi}{eT} = \\ &= \frac{1}{L_{22}} \vec{j} + \frac{L_{21}}{L_{22}} \frac{1}{T} \text{grad } T - T \left(\frac{\xi}{e} \text{grad} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} \text{grad} \frac{\xi}{e} \right) = \\ &= \frac{1}{L_{22}} \vec{j} + \left(\frac{L_{21}}{L_{22}} + \frac{\xi}{e} \right) \frac{1}{T} \text{grad } T - \text{grad} \frac{\xi}{e}. \end{aligned}$$

Ввівши позначення

$$\kappa = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{L_{22}T}, \quad \Pi = -\frac{L_{12}}{L_{22}}, \quad (2.59)$$

$$\sigma = L_{22}, \quad \alpha = -\left(\frac{L_{21}}{L_{22}} + \frac{\xi}{e} \right) \frac{1}{T}, \quad (2.60)$$

остаточно будемо мати

$$\vec{I} = -\kappa \text{grad } T - \Pi \vec{j}, \quad (2.61)$$

$$\vec{E} = \frac{1}{\sigma} \vec{j} - \alpha \text{grad } T - \text{grad} \frac{\xi}{e}. \quad (2.62)$$

Як видно коефіцієнти κ , Π , α , $1/\sigma$ виражаються через L_{11} , L_{12} , L_{21} та L_{22} і їх зміст легко з'ясувати з аналізу формул (2.61) і (2.62).

Дійсно, із співвідношення (2.61) за відсутності струму в провіднику ($\vec{j} = 0$) отримуємо

$$\vec{I} = -\kappa \text{grad } T,$$

де κ – теплопровідність; із співвідношення (2.62) за відсутності градієнта температур в однорідному провіднику маємо

$$\vec{j} = \sigma \vec{E},$$

де σ – електропровідність.

Якщо в провіднику $\vec{j} = 0$, то з формули (2.62) випливає, що в такому провіднику існує поле \vec{E} , обумовлене $\text{grad } T$ і $\text{grad } \xi$:

$$\vec{E} = -\alpha \text{grad } T - \text{grad } \xi/e,$$

де α – *термоелектрорушійна сила* (термо-ЕРС). Якщо $\text{grad } T = 0$, то [див. (2.61)] потік теплоти $\vec{I} \neq 0$, а має значення $\Pi \vec{j}$. Цей потік обумовлений перенесенням заряду. Величину Π називають *коефіцієнтом Пельтьє*.

Із співвідношення (2.60) для однорідного провідника ($\xi = 0$) знаходимо наступний зв'язок між коефіцієнтами Π і α :

$$\Pi = \alpha T. \quad (2.63)$$

Це співвідношення, називається другим *співвідношенням Томсона*. Воно виражає в частинному випадку принцип Онсагера.

З виразу (2.56) для приросту ентропії видно, що термодинамічні сили, згідно означення Онсагера, при необоротних процесах рівні:

а) при теплопровідності

$$\vec{X} = -\frac{1}{T} \text{grad } T;$$

б) при проходженні електричного струму

$$\vec{X} = \vec{E} = -\text{grad } \varphi;$$

в) при дифузії

$$\vec{X} = T \text{grad} \frac{\mu}{T};$$

Розглянемо тепер термічно неоднорідну систему із струмом і знайдемо зміну енергії $\rho \partial U / \partial t$ за одиницю часу в одиниці об'єму такої хімічно однорідної системи. Згідно рівняння (2.53), при підстановці в нього виразів для \vec{I} і \vec{E} з (2.61) і (2.62) у випадку постійного струму (коли $\text{div } \vec{j} = 0$ і врахувавши що $\Pi = \alpha T + \xi/e$) будемо мати

$$\begin{aligned}
\rho \frac{\partial U}{\partial t} &= -\text{div} \left(-\kappa \text{grad } T - \Pi \vec{j} \right) + \vec{j} \left(\frac{1}{\sigma} \vec{j} - \alpha \text{grad } T - \text{grad} \frac{\xi}{e} \right) - \varphi \text{div } \vec{j} = \\
&= \text{div}(\kappa \text{grad } T) + \text{div}(\Pi \vec{j}) + \frac{j^2}{\sigma} - \alpha \vec{j} \text{grad } T - \vec{j} \text{grad} \frac{\xi}{e} - \varphi \text{div } \vec{j} = \\
&= \text{div}(\kappa \text{grad } T) + \frac{j^2}{\sigma} + \Pi \text{div } \vec{j} + \vec{j} \text{grad } \Pi - \alpha \vec{j} \text{grad } T - \vec{j} \text{grad} \frac{\xi}{e} - \\
&- \varphi \text{div } \vec{j} = \\
&= \text{div}(\kappa \text{grad } T) + \frac{j^2}{\sigma} + \vec{j} \text{grad} \left(\alpha T + \frac{\xi}{e} \right) - \alpha \vec{j} \text{grad } T - \vec{j} \text{grad} \frac{\xi}{e} = \\
&= \text{div}(\kappa \text{grad } T) + \frac{j^2}{\sigma} + \vec{j} \text{grad } \alpha T + \vec{j} \text{grad} \frac{\xi}{e} - \alpha \vec{j} \text{grad } T - \vec{j} \text{grad} \frac{\xi}{e} = \\
&= \text{div}(\kappa \text{grad } T) + \frac{j^2}{\sigma} + \vec{j} \frac{d(\alpha T)}{dT} \text{grad } T - \alpha \vec{j} \text{grad } T = \\
&= \text{div}(\kappa \text{grad } T) + \frac{j^2}{\sigma} + \left(\frac{d(\alpha T)}{dT} - \alpha \right) \vec{j} \text{grad } T = \\
&= \text{div}(\kappa \text{grad } T) + \frac{j^2}{\sigma} + \left(T \frac{d\alpha}{dT} + \alpha - \alpha \right) \vec{j} \text{grad } T.
\end{aligned}$$

Остаточно будемо мати

$$\rho \frac{\partial U}{\partial t} = \text{div}(\kappa \text{grad } T) + \frac{j^2}{\sigma} + T \frac{d\alpha}{dT} \vec{j} \text{grad } T. \quad (2.64)$$

З цього виразу видно, що зміна енергії в термічно неоднорідній системі обумовлена теплопровідністю $\text{div}(\kappa \text{grad } T)$, виділенням джоулевої теплоти j^2/σ та сумісною дією теплопровідності і електропровідності $T (d\alpha/dT) \vec{j} \text{grad } T$.

Кількість теплоти, що додатково виділяється в провіднику внаслідок температурної неоднорідності, називається *теплотою Томсона*, а саме явище – *ефектом Томсона*. Феноменологічно ця теплота рівна

$$q_T = \tau \vec{j} \text{grad } T,$$

де τ – коефіцієнт Томсона. Як впливає з (2.64),

$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT}. \quad (2.65)$$

Це співвідношення називається *першим співвідношенням Томсона*.

3. СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА

3.1. Основні поняття статистичної фізики

3.1.1. Мікроскопічна модель і макроскопічні змінні як статистичні середні

Згідно атомістичних уявленням, *макроскопічне тіло складається з великого числа молекул або атомів, рух яких описується законами класичної (або квантової) механіки.* Відповідно **класична мікроскопічна модель** – це система N матеріальних точок, рух яких підпорядкований законам механіки Ньютона.

Мікроскопічний стан у класичній моделі повністю описується $3N$ координатами \vec{r}_k ($k = 1, \dots, N$) матеріальних точок і їх швидкостями $\dot{\vec{r}}_k$ або імпульсами \vec{p}_k , тобто $6N$ змінними.

При проведенні **макроскопічного дослідження** мікроскопічний стан системи повністю не визначається, оскільки при цьому вимірюються значення лише обмеженого числа n механічних величин, які є функціями $6N$ мікропараметрів, причому $N \geq n$, оскільки в одному молі міститься $\approx 6 \cdot 10^{23}$ молекул, а n обчислюється лише одиницями.

Таким чином, для макроскопічних систем немає змісту будувати мікроскопічну теорію, в розумінні можливості вимірювання $6N$ мікроскопічних змінних. Для них неминучим є статистичний розгляд мікроскопічної моделі. Інакше кажучи, кожному мікроскопічному стану ставиться у відповідність деяка ймовірність, тобто мікростан розглядається як випадкова величина, а макроскопічно вимірюваним величинам ставляться у відповідність статистичні середні значення зображуючих їх функцій.

У класичній мікромоделі статистичний опис означає введення густини ймовірності мікростану $w(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N; t)$ за допомогою якої обчислюються статистичні середні

$$\bar{F} = \int F(\vec{r}_1, \dots, \vec{p}_N) w(\vec{r}_1, \dots, \vec{p}_N; t) d\vec{r}_1, \dots, d\vec{p}_N \quad (3.1)$$

механічних величин $F(\vec{r}_1, \dots, \vec{p}_N)$, що описують макроскопічно вимірювані параметри. Можна вважати, що обчислені таким чином середні значення практично співпадають з результатами макроскопічних вимірювань величин, якщо є достатньо малими середні квадратичні відхилення

$$\Delta(F) = \sqrt{(F - \bar{F})^2}, \quad (3.2)$$

як це впливає з нерівності Чебишева⁹. Таким чином, якщо макроскопічно

⁹Для випадкової величини x нерівність Чебишева можна записати у такому вигляді

$$W(|x - \bar{x}| > a) \leq \frac{(x - \bar{x})^2}{a^2}.$$

вимірювані величини мають структуру випадкових величин, що задовольняють закону великих чисел¹⁰, то можна вважати, що

$$\frac{\Delta(F)}{\bar{F}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad N \rightarrow \infty, \quad (3.3)$$

а оскільки N дійсно дуже велике, то обчислені середні \bar{F} практично співпадають з їх дійсними значеннями. Фізичний зміст цих тверджень можна наочно продемонструвати на рис 3.1. Реальне, випадкове значення фізи-

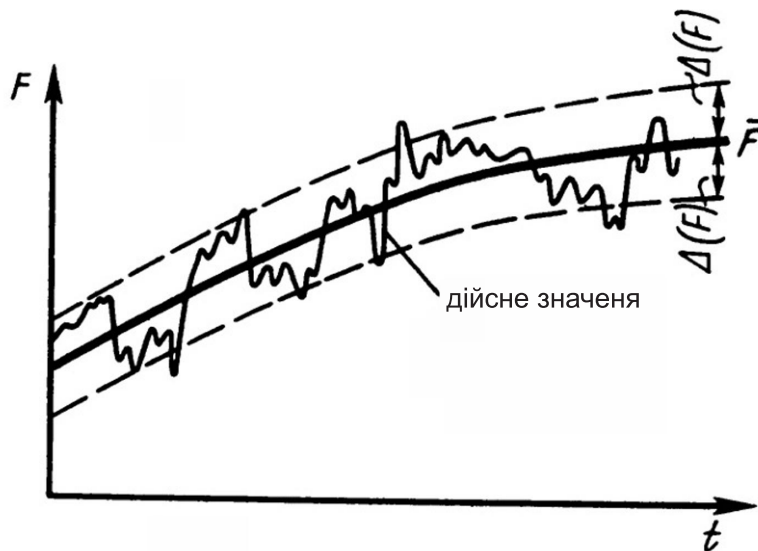


Рис. 3.1. Статистичний опис макропараметрів

чної величини F в даному конкретному випадку зображене неперіодично змінною лінією. У інших дослідах ця лінія може мати інший вигляд, проте завжди вона буде лежати в основному в межах двох пунктирних ліній, що оточують жирну лінію, що зображає середнє значення \bar{F} . Лінія реальних значень лише дуже рідко виходить за межі смуги шириною $2\Delta(F)$, обмеженої пунктирними лініями, оскільки, згідно нерівності Чебишева, ймовірність W події, при якій $|F - \bar{F}|$ буде перевищувати деяку величину a , задовольняє нерівності

$$W(|F - \bar{F}| > a) \leq \frac{\overline{(F - \bar{F})^2}}{a^2} \approx \frac{1}{a^2 N^2}. \quad (3.4)$$

Таким чином, виміряні на досвіді макроскопічні величини можуть отожднюватися із статистичними середніми від функцій мікроскопічних змінних.

З нерівності випливає, що ймовірність відхилень, які значно перевищують середньо квадратичне відхилення $\overline{(x - \bar{x})^2}$, швидко зменшується із збільшенням відхилення. Отже, при випробуваннях будь яка випадкова величина у більшості випадків буде приймати значення, які не відхиляються від середнього значення більше ніж на $\overline{(x - \bar{x})^2}$.

10*****

3.1.2. Опис руху в класичній механіці

Макроскопічні тіла складаються з дуже великого, але скінченного числа частинок (атомів, молекул, іонів, електронів), тому нас цікавитимуть механічні системи з скінченим числом степеней свободи $3N$, тобто такі системи, геометрична конфігурація яких визначається скінченим числом параметрів q_i ($i = 1, 2, \dots, 3N$), які називають **узагальненими координатами**. При русі системи узагальнені координати є функціями часу: $q_i = q_i(t)$; величини $dq_i/dt \equiv \dot{q}_i$ називаються **узагальненими швидкостями**.

Для всякої механічної системи існує так звана **функція Лагранжа**

$$\mathcal{L}(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N}, t) \equiv \mathcal{L}(q, \dot{q}, t) = K - U,$$

де K і U – кінетична і потенціальна енергії системи. Функція $\mathcal{L}(q, \dot{q}, t)$ залежить від узагальнених координат, швидкостей та часу і задовільняє рівнянням

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i}, \quad (i = 1, 2, \dots, 3N). \quad (3.5)$$

Ці рівняння називаються **рівняннями Лагранжа другого роду**.

Вид функції Лагранжа визначається динамічною структурою системи: масами її частинок, силами, що діють в ній, характером зв'язків, що існують в ній.

Співвідношення (3.5) треба розглядати як закон природи, як узагальнення експериментальних даних. Можна легко показати, що з (3.5) випливають рівняння класичної механіки Ньютона.

З механіки відомо, що систему (3.5) $3N$ рівнянь другого порядку можна замінити еквівалентною системою $6N$ рівнянь першого порядку, тобто канонічними рівняннями Гамільтона:

$$\left. \begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i}, & \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} & (i = 1, 2, \dots, 3N), \\ H &= \sum_{i=1}^{3N} p_i \dot{q}_i - \mathcal{L} = K + U, & p_i &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}. \end{aligned} \right\} \quad (3.6)$$

Тут H – функція Гамільтона, або гамільтоніан, а $(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$ – **сукупність канонічних змінних**. У загальних доведеннях всі канонічні змінні зручно позначати однією буквою X_i , вважаючи

$$q_i = X_i, \quad p_i = X_{i+3N} \quad (i = 1, 2, \dots, 3N). \quad (3.7)$$

Позначимо всю сукупність змінних (X_1, \dots, X_{6N}) буквою X , а добуток всіх диференціалів $dX_1 \dots dX_{6N} = dX$.

Оскільки рівняння Гамільтона є системою диференціальних рівнянь першого порядку, то значення всіх змінних X у момент часу t вважаються повністю визначеними, якщо відомі значення цих змінних X^0 у момент $t = 0$. Таким чином, задання всіх канонічних змінних в початковий момент часу

визначає повністю стан системи в будь-який наступний момент. Отже, сукупність змінних X повністю визначає мікроскопічний стан системи. Цим рівняння Гамільтона вигідно відрізняються від рівнянь Лагранжа, які є рівняннями другого порядку і для визначення стану системи в наступні моменти часу необхідно задавати в початковий момент не тільки значення всіх координат q_1^0, \dots, q_{3N}^0 , але і швидкостей $\dot{q}_1^0, \dots, \dot{q}_{3N}^0$. При розв'язанні задач статистичної фізики, набагато зручніше зображати мікроскопічний стан однорідним набором канонічних змінних X , а не набором координат і швидкостей. Отже, *класична атомістична модель представляє собою класичну гамільтонову систему.*

3.1.3. Класична статистична модель. Фазовий простір. Фазові середні

Згідно (3.6), (3.7), класична атомістична модель являє собою гамільтонову систему, стан якої повністю описується сукупністю $6N$ канонічних змінних X , що задовольняють рівняння Гамільтона:

$$\dot{X}_i = \frac{\partial H}{\partial X_{i+3N}}, \quad \dot{X}_{i+3N} = -\frac{\partial H}{\partial X_i} \quad (i = 1, 2, \dots, 3N), \quad (3.8)$$

причому задання початкового стану (X^0) повністю визначає стан системи (X^t) в будь-який наступний або попередній момент часу t . Це властивість гамільтонової форми класичної механіки дозволяє ввести геометрично наочне зображення системи і її рух у фазовому просторі.

Фазовий простір або Γ -простір – це уявний $6N$ -вимірний геометричний простір, координатами якого є $6N$ канонічних змінних X_1, \dots, X_{6N} . Точка у фазовому просторі зображає стан всієї системи в заданий момент часу. З плином часу фазова точка переміщується по фазовому простору, утворюючи **фазову траєкторію**. Остання зображає, очевидно, рух всіх N матеріальних точок. В деяких випадках, наприклад для ідеального газу, зручно ввести фазовий простір, що відповідає координатам і спряженим імпульсам однієї молекули – μ -простір.

У механіці розглядаються тільки такі гамільтоніани, для яких розв'язки рівнянь Гамільтона є однозначними, тобто кожна початкова фазова точка визначає єдину фазову траєкторію. Отже, фазові траєкторії не перетинаються.

Простим прикладом фазового простору є *фазова площина* – фазовий простір системи з однією степінню свободи. Це єдина система, фазовий простір якої можна наочно зобразити у нашому тривимірному світі, бо вже для системи з двома степенями свободи фазовий простір є чотиривимірним.

В якості прикладу розглянемо на фазовій площині фазові траєкторії лінійного гармонійного осцилятора. Розв'язки рівнянь Гамільтона для гармонійного осцилятора мають вигляд

$$q = q_0 \sin \omega t, \quad p = m\dot{q} = m\omega q_0 \cos \omega t = p_0 \cos \omega t,$$

звідки знаходимо рівняння фазової траєкторії

$$\left(\frac{q}{q_0}\right)^2 + \left(\frac{p}{p_0}\right)^2 = 1, \quad p_0 = m\omega q_0,$$

яка зображається сукупність концентричних еліпсів (рис. 3.2).

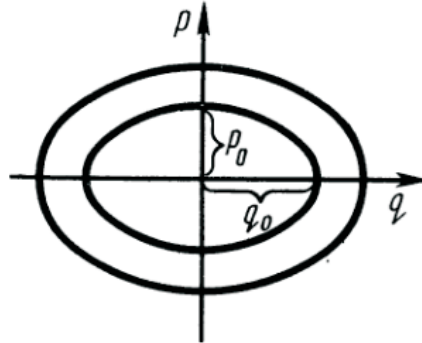


Рис. 3.2. Фазова траєкторія гармонічного осцилятора

Вважаючи сукупність канонічних змінних X випадковою величиною, як це має місце при статистичному розгляді динамічної мікромоделі, кожному мікростану X ставимо у відповідність деяку густину ймовірності $w(X, t)$, яка статистично описує стан і рух фазових точок у фазовому просторі. Фазову густину ймовірності $w(X, t)$ іноді називають **фазовим розподілом** ймовірності або **фазовим розподілом**.

Знаючи фазову густину ймовірності, можна обчислити ймовірність виявлення системи в заданому фазовому об'ємі G :

$$W(G) = \int_G w(X, t) dX. \quad (3.9)$$

Якщо область G охоплює весь фазовий об'єм Γ ($G = \Gamma$), зайнятий всіма можливими фазовими точками, то $W(G)$ є ймовірністю достовірної події і рівна одиниці. Звідси отримуємо умову нормування

$$\int_{(X)} w(X) dX = 1, \quad (3.10)$$

де X в дужках під знаком інтеграла означає інтегрування за всіма змінних X .

Якщо макроскопічними параметрами, тобто макроскопічно вимірюваними величинами, є функції канонічних змінних $F_k(X)$, причому $k = 1, 2, \dots, n$, де $n \ll N$, то їх статистичні або фазові середні рівні

$$\bar{F}_k = \int_{(X)} F_k(X) w(X, t) dX. \quad (3.11)$$

Формула (3.11) дає усереднення за статистичним ансамблем. **Статистичним ансамблем** називають сукупність N_0 дуже великого числа ($N_0 \rightarrow \infty$) однакових систем ("копій" даної системи), які перебувають в однакових макроскопічних станах, але їх мікростани змінюються незалежно, тому в кожний момент часу вони перебувають у різних мікростанах, тобто мають різні значення миттєвих макропараметрів.

Як вже наголошувалося раніше, різниця між цими статистичними середніми і спостережуваними дійсними значеннями $F(X)$ є нехтовно малою, якщо є достатньо малими середні квадратичні відхилення $\Delta(F)$ внаслідок нерівності Чебишева (3.4). Обчислюючи в цьому випадку середні значення \bar{F} ми знаходимо статистичний закон поведінки величини F . За цим законом практично достовірно можна передбачати істинні значення величини F .

3.1.4. Квантова статистична модель

Основним завданням статистичної фізики є **обчислення макроскопічних параметрів (макропараметрів)** – тиску P , об'єму V , температури T тощо, які характеризують макроскопічну систему загалом і визначають **макроскопічний стан (макростан) системи**.

Це завдання у статистичній фізиці вирішується на основі існування мікрочастинок (атомів, молекул, йонів тощо), з яких складається макросистема, та на підставі їх властивостей і особливостей поведінки.

Мікрочастинки мають квантові властивості. Тому макросистема в принципі є квантовою системою, отже, її стан має визначатися хвильовою функцією. Якщо система містить N частинок, кожна з яких має f ступенів вільності, хвильова функція повинна мати вигляд

$$\Psi = \Psi_{n_1, n_2, \dots, n_{fN}}(q_1, q_2, \dots, q_{fN}, t), \quad (3.12)$$

де n_1, n_2, \dots, n_{fN} – сукупність квантових чисел (**мікропараметрів**), кількість яких дорівнює числу ступенів вільності системи fN ; q_1, q_2, \dots, q_{fN} – координати частинок.

Хвильова функція (3.12), або набір квантових чисел n_1, n_2, \dots, n_{fN} , визначає **квантовий стан** макросистеми, який у статистичній фізиці називають **мікроскопічним станом**, або **мікростаном**.

Зрозуміло, що макропараметри залежать від мікропараметрів, причому одним і тим самим значенням макропараметрів зазвичай відповідає велика кількість різних комбінацій квантових чисел n_1, n_2, \dots, n_{fN} , тобто різних мікростанів. Такі мікростани, в яких може перебувати макросистема за певних умов її існування (за заданих макропараметрів P, V, T, \dots), називають **доступними мікростанами**. Кількість доступних мікростанів макросистеми позначимо як Ω . Воно є мультиплікативною величиною та одним із ключових понять статистичної фізики, у зв'язку з чим потрібно вміти його обчислювати.

Нехай мікростани системи визначаються набором квантових чисел

n_1, n_2, \dots, n_{fN} , який позначимо через n , а можливі значення деякого макропараметра – як F_n .

Припустимо, що одночасно зафіксували розподіл N_0 систем статистичного ансамблю за всіма доступними мікростанами та позначили число систем в n -му мікростані як N_n . Тоді відношення

$$W_n = \frac{N_n}{N_0} \quad (3.13)$$

визначить ймовірність виявити довільну систему ансамблю в мікростані n зі значенням макропараметра F_n , середнє значення якого дорівнює

$$\bar{F} = \sum_n F_n W_n. \quad (3.14)$$

Підсумовування в (3.14) виконують за всіма доступними мікростанами. Ймовірність мікростану W_n називають **статистичною функцією розподілу** і вона нормується на одиницю

$$\sum_n W_n = 1. \quad (3.15)$$

3.1.5. Теорема Ліувіля про збереження фазового об'єму

При статистичному описі механічної гамільтонової системи матеріальних точок розглядається не рух однієї єдиної системи із заданими початковими значеннями канонічних змінних, а рух великої сукупності фазових точок, які зображають набір можливих станів даної системи.

Така сукупність фазових точок, які абстрактно зображають різні можливі мікроскопічні стани системи, називається **фазовим ансамблем**.

Якщо кожна точка фазового ансамблю розглядається як випадкова величина, тобто вводиться фазова густина ймовірності, то фазовий ансамбль називають **статистичним фазовим ансамблем**.

Рух фазового ансамблю у фазовому просторі можна розглядати як рух фазової рідини, ототожнюючи фазові точки з точками уявної фазової рідини, що заповнює фазовий простір.

Покажемо, що для гамільтонових систем **фазова рідина нестислива**. Дійсно, з рівнянь Гамільтона (3.6) або (3.8) випливає, що

$$\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) \equiv 0, \quad (3.16)$$

тобто, згідно (3.7),

$$\sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_i} = 0. \quad (3.17)$$

Отримане співвідношення можна розглядати як узагальнення на $6N$ -вимірний простір тривимірного рівняння

$$\operatorname{div} \vec{v} = \frac{\partial \dot{x}}{\partial x} + \frac{\partial \dot{y}}{\partial y} + \frac{\partial \dot{z}}{\partial z} = 0, \quad (3.18)$$

яке в гідродинаміці виражає умову нестисливості рідини. Тому і рівняння (3.17) можна розглядати як умову нестисливості фазової рідини.

Якщо фазова рідина нестислива, то при її русі залишається незмінним фазовий об'єм, зайнятий будь-якою частиною цієї рідини.

Таким чином, якщо визначити фазовий об'єм як $6N$ -вимірний об'єм частини фазового простору, обмежений замкнутою гіперповерхнею, утвореною фазовими точками, що відображають стан системи, то має місце теорема про збереження фазового об'єму, або теорема Ліувіля.

3.1.6. Рівняння руху статистичного фазового ансамблю

Статистичний фазовий ансамбль описується фазовою густиною ймовірності $w(X, t)$. Для розв'язання задач статистичної механіки важливо вміти знаходити $w(X, t)$ в довільний момент t по заданій початковій функції $w(X, 0)$ у момент часу $t = 0$. Інакше кажучи, необхідно знайти рівняння руху, яким задовільняє функція $w(X, t)$.

Розглянемо ансамбль фазових точок, зосереджених всередині області G_0 у момент $t = 0$. У момент t відмінний від нуля, всі фазові точки переміщуються по фазових траєкторіях і займають деяку нову область G_t , (рис. 3.3),

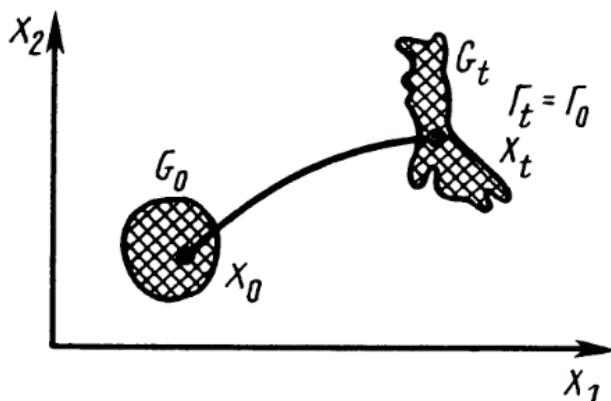


Рис. 3.3. Теорема Ліувіля: рівність фазових об'ємів

причому, за теоремою Ліувіля, об'єми Γ_0 і Γ_1 цих областей однакові. Внаслідок взаємно однозначної відповідності всіх точок області G_0 всім точкам області G_t ймовірність знаходження системи в області G_0 у момент $t = 0$ рівна ймовірності її знаходження в області G_t в момент t . Оскільки це твердження справедливе для як завгодно малих значень фазових об'ємів, то

внаслідок теореми Ліувіля ($\Gamma_0 = \Gamma_1$) фазові густини ймовірностей в точках X^0 і X^t також однакові:

$$w(X^0, 0) = w(X^t, t). \quad (3.19)$$

Застосуємо рівність (3.19) до нескінченно близьких моментів часу t і $t + dt$. Тоді

$$X^{t+dt} = X^t + dX$$

і, відповідно,

$$w(X, t) = w(X + dX, t + dt). \quad (3.20)$$

Тут і нижче фазові координати пишуться без індексу t оскільки вони розглядаються в один і той же момент часу. Розкладаючи праву частину (3.20) в ряд Тейлора за степенями dt і dX , одержуємо

$$w(X, t) = w(X, t) + \frac{\partial w}{\partial t} dt + \sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial w}{\partial X_i} dX_i + O(dt, dX),$$

звідки

$$\frac{\partial w}{\partial t} dt + \sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial w}{\partial X_i} dX_i = 0.$$

Розділивши цей вираз на dt і спрямувавши dt до нуля, знаходимо

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial w}{\partial X_i} \frac{dX_i}{dt} = 0,$$

або

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\dot{q}_i \frac{\partial w}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial w}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (3.21)$$

Враховуючи рівняння Гамільтона (3.6), отримуємо **рівняння руху статистичного фазового ансамблю**, або рівняння Ліувіля:

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial w}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial w}{\partial p_i} \right) = 0$$

або

$$\frac{\partial w}{\partial t} = [H, w], \quad (3.22)$$

де

$$[H, w] = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial w}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial w}{\partial q_i} \right) \quad (3.23)$$

– класичні дужки Пуассона.

Отже, *фазова густина ймовірності адіабатично ізольованої системи N матеріальних точок змінюється з часом, відповідно до рівняння руху (3.22).*

3.1.7. Флуктуації. Ергодична гіпотеза

Як уже зазначалося, основним завданням статистичної фізики і термодинаміки є обчислення рівноважних макроскопічних параметрів системи.

Рівноважному стану системи у статистичній фізиці відповідає певне число доступних мікростанів. Однак рівноважна система завжди взаємодіє з навколишнім середовищем — може обмінюватися з ним енергією, частинками тощо. Тому число доступних мікростанів рівноважної системи та їх імовірності весь час і дуже швидко змінюються у певних, відносно невеликих межах, внаслідок чого і миттєві значення макропараметрів, які є функціями мікроскопічних змінних, також дуже швидко змінюються ("дрижать") навколо деяких середніх значень. Такі швидкоплинні відхилення макропараметрів від середніх значень називають **флуктуаціями**.

Однак прилади, які вимірюють макропараметри — макроскопічні пристрої, внаслідок інерції під час вимірювання не можуть реагувати на швидку зміну миттєвих значень макропараметрів, отже, вимірюють їх середні значення. З'ясуємо що треба розуміти з молекулярної точки зору під рівноважними значенням того чи іншого макроскопічного параметра.

В класичній статистичній теорії макропараметр F розглядається як функція узагальнених координат та імпульсів $F = F(q, p)$. В деяких мікростанах система може перебувати довго і потрапляти в них часто, а в інших станах вона може перебувати лише незначний час. В результаті вимірювань ми будемо отримувати одні значення F частіше, інші рідше. Нехай в деякому стані i система перебуває протягом часу t_i , який є частиною повного часу спостереження T . В результаті $n_i = t_i/\Delta t$ вимірювань (де, Δt — час одного i -го спостереження) буде встановлено, що величина F має значення F_i . Повне число вимірювань буде рівне $n = T/\Delta t$.

Ймовірність i -го стану W_i визначається як

$$W_i = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t_i}{T}.$$

Очевидно, що ймовірність i -го стану і ймовірність того, що величина F прийме значення F_i , яке відповідає i -му стану, є тотожними поняттями. Тому можна записати:

$$W_{F_i} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t_i}{T},$$

де W_{F_i} — ймовірність того, що величина F прийме значення F_i . Оскільки $T = \sum t_i$, то справедлива умова

$$\sum W_i = \sum \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t_i}{T} = \lim_{T \rightarrow \infty} \sum \frac{t_i}{T} = 1$$

Нехай у нас є ряд значень величини F . Під середнім арифметичним ми будемо розуміти відношення суми числа всіх значень величини F до їх загальної кількості, тобто

$$\frac{\sum F_i n_i}{n}.$$

Статистичним середнім величини F , будемо називати границю відношення

$$\bar{F} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum \frac{F_i n_i}{n}.$$

Оскільки $n_i = t_i / \Delta t$ і $n = T / \Delta t$, то можна записати:

$$\bar{F} = \lim_{T \rightarrow \infty} \sum \frac{F_i t_i}{T} = \sum F_i W_i. \quad (3.24)$$

Тут підсумовування ведеться по всім можливим станам. Видно, що статистичне середнє \bar{F} співпадає з математичним очікуванням величини F .

Для систем, стани яких змінюються неперервно, так що замість ймовірності W_i ми повинні писати dW_i , формула (3.24) повинна бути переписана у вигляді

$$\tilde{F} = \int F dW = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(q(t), p(t)) dt, \quad (3.25)$$

де $F(q(t), p(t))$ – миттєве значення параметра F , T – час спостереження, по якому ведеться усереднення.

Таким чином, *рівноважне значення будь-якого макроскопічного параметра рівне середньому значенню за нескінченно великий проміжок часу від відповідної йому функції координат і швидкостей. Ці середні значення параметрів і характеризують термодинамічну рівновагу.*

Однак миттєві значення $F(q(t), p(t))$ загалом змінюються хаотично, тому функція $F(q(t), p(t))$ невідома й обчислювати середні значення \tilde{F} за формулою (3.25) неможливо. У зв'язку з цим Дж. Гіббс запропонував метод, згідно з яким усереднення за часом замінюється усередненням за статистичним ансамблем (3.11). В статистичній фізиці приймають, що

$$\bar{F} = \tilde{F} \quad (3.26)$$

або

$$\bar{F} = \int_{(q,p)} F(q, p) w(q, p, t) dqdp = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(q(t), p(t)) dt.$$

Це твердження називають **ергодичною гіпотезою**: *середнє за часом рівне середньому по ансамблю*. Тому вважатимемо, що \bar{F} і \tilde{F} стосуються одного й того самого середнього значення.

Як уже зазначалося, із визначення макропараметрів (вимірюваних) як середніх статистичних значень впливає висновок про відхилення їх миттєвих значень від середніх, які називають флуктуаціями.

Позначимо відхилення параметра F від середнього значення \bar{F} як

$$\Delta F = F - \bar{F}.$$

Відхилення ΔF теж є випадковою величиною, тому його середнє значення $\overline{\Delta F}$ (математичне очікування), як відомо з теорії ймовірностей рівне нулю. Це можна пояснити тим, що у різні моменти часу відхилення $F - \bar{F}$ мають різні чисельні значення та різні знаки, отже, $F - \bar{F} = 0$. Тому мірою середнього значення відхилення є середньоквадратичне відхилення (3.2), яке називають **середньоквадратичною флуктуацією**:

$$\Delta(F) = \sqrt{(\Delta F)^2} = \sqrt{(F - \bar{F})^2} = \sqrt{F^2 - (\bar{F})^2}. \quad (3.27)$$

Для оцінки флуктуацій використовують величину $\delta_F = \frac{\Delta(F)}{F}$, яка називається **відносною флуктуацією**.

Якщо $\delta_F \ll 1$, то це означає, що величина F в середньому настільки близька до \bar{F} , що заміна F на \bar{F} не вносить помітної помилки.

Покажемо, що це так. Розглянемо систему, що складається з N незалежних частин. Обчислимо для неї величину δ_F . Для будь-якої адитивної величини можна записати $F = \sum_{k=1}^N F_k$, де F_k – значення величини F для k -ї незалежної частини, і підсумовування ведеться по всіх незалежних частинах, що входять в систему.

Із закону додавання ймовірностей випливає, що

$$\bar{F} = \sum_{k=1}^N \bar{F}_k. \quad (3.28)$$

Обчислимо дисперсію (квадратичну флуктуацію) величини F , тобто величину

$$\overline{(\Delta F)^2} = \overline{\left[\Delta \sum_{k=1}^N F_k \right]^2}.$$

Оскільки відомо, що дисперсія суми незалежних величин рівна сумі дисперсій цих величин, то

$$\overline{\left[\Delta \sum_{k=1}^N F_k \right]^2} = \sum (\Delta F_k)^2. \quad (3.29)$$

Число доданків в сумі (3.29) рівне числу незалежних частин в системі, тобто N . Вважатимемо, що флуктуації в різних незалежних частинах системи по порядку величини близькі один до одного (оскільки всі частини рівноправні між собою). Тоді значення суми, записаної в правій частині формули (3.29), буде пропорційне числу доданків, тобто величині N , так що

$$\overline{\left[\Delta \sum_{k=1}^N F_k \right]^2} \sim N.$$

Середнє значення \bar{F} також пропорційно числу доданків в сумі формули (3.28), тобто пропорційне N . Тому відносна флуктуація величини F рівна

$$\delta_F = \frac{\Delta(F)}{\bar{F}} = \frac{\sqrt{(\Delta F)^2}}{\bar{F}} = \frac{\sqrt{\sum (\Delta F_k)^2}}{\sum \bar{F}_k} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (3.30)$$

Цей результат можна сформулювати у вигляді теореми: *якщо система складається з N незалежних частин, то відносна флуктуація будь-якої адитивної функції стану F обернено пропорційна кореню квадратному з числа частин N .*

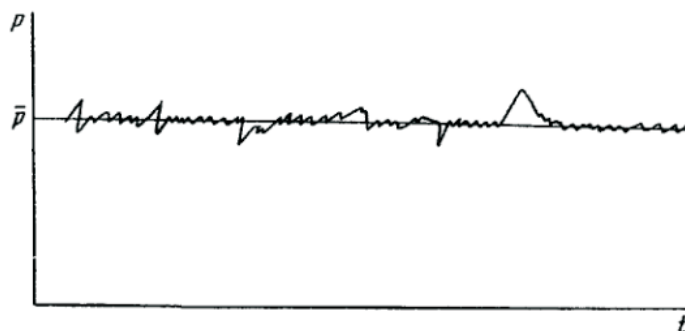


Рис. 3.4. До теореми про флуктуації

З сформульованої теореми випливає, що відносні флуктуації всіх фізичних величин, значення яких для всієї системи рівне сумі їх значень для всіх частинок, обернено пропорційні кореню з числа частинок. Оскільки число частинок в макроскопічній системі виражається зазвичай величезними числами (порядка $6 \cdot 10^{23}$), то відносна флуктуація будь-якої адитивної величини практично виявляється рівною нулю $\delta_F \sim \frac{1}{\sqrt{6 \cdot 10^{23}}} \sim 10^{-12}\%$. Це означає, що всі адитивні величини мають значення, дуже близькі до середніх. Тому заміна дійсних величин їх середніми значеннями може бути проведена з великою точністю. Середні значення різних величин, обчислені на основі законів статистичної фізики, з дуже великою степінню точність співпадають з їх дійсними значеннями. Це означає, що ймовірнісні передбачення набувають практично абсолютно достовірного характеру.

Приклад 3.1. *Густина ймовірності $w(x) = A$ ($A = \text{const}$) постійна на відрізку $[a, b]$ і рівна нулю поза ним. Обчислити середні значення \bar{x} , $\overline{x^2}$, дисперсію $(\Delta x)^2$ та відносну флуктуацію δ_x .*

Розв'язок.

Коефіцієнт нормування A знаходимо з умови нормування (3.10):

$$\int_a^b w(x) dx = A \int_a^b dx = 1, \quad \text{звідки} \quad A = \frac{1}{b-a}.$$

Середнє значення \bar{x} знаходимо за формулою (3.11):

$$\bar{x} = \int_a^b x w(x) dx = \frac{1}{b-a} \int_a^b x dx = \frac{b^2 - a^2}{2(b-a)} = \frac{b+a}{2}.$$

Середнє значення від квадрата випадкової величини $\overline{x^2}$:

$$\overline{x^2} = \int_a^b x^2 w(x) dx = \frac{1}{b-a} \int_a^b x^2 dx = \frac{b^3 - a^3}{3(b-a)} = \frac{b^2 + ab + a^2}{3}.$$

Тоді дисперсія і середньоквадратичне відхилення рівні:

$$(\overline{\Delta x})^2 = \overline{x^2} - \bar{x}^2 = \frac{b^2 + ab + a^2}{3} - \frac{(b+a)^2}{4} = \frac{(b-a)^2}{12}, \quad \Delta(x) = \sqrt{(\overline{\Delta x})^2} = \frac{b-a}{2\sqrt{3}}.$$

Відносна флуктуація δ_x рівна:

$$\delta_x = \frac{\Delta(x)}{\bar{x}} = \frac{b-a}{\sqrt{3}(a+b)}.$$

3.1.8. Класична система. Фазовий простір

Розглянемо класичну макроскопічну систему, яка складається з N частинок, кожна з яких має f ступенів вільності, то матимемо fN координат q_1, q_2, \dots, q_{fN} і fN імпульсів p_1, p_2, \dots, p_{fN} , тобто $2fN$ мікропараметрів, сукупність яких визначає мікростан класичної системи.

За заданих макропараметрів фазова точка може рухатися лише у певній ділянці фазового простору, об'єм якого $\Delta\Gamma$ є доступним фазовим об'ємом. Він є класичним аналогом кількості доступних мікростанів Ω квантової системи, тому між $\Delta\Gamma$ і Ω існує взаємозв'язок.

Нескінченно малий (елементарний) об'єм фазового простору $d\Gamma$ є добутком диференціалів усіх координат та імпульсів, тобто

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^{fN} dq_i dp_i, \quad (3.31)$$

тому

$$\Delta\Gamma = \int d\Gamma = \int \prod_{i=1}^{fN} dq_i dp_i, \quad (3.32)$$

де інтеграл обчислюють у межах, які відповідають певним умовам існування системи.

У випадку однієї частинки ($N = 1$), яка має лише три просторові ступені вільності ($f = 3$), елементарний об'єм μ -простору позначимо

$$d\gamma_0 = dx dy dz dp_x dp_y dp_z = dV dV_p, \quad (3.33)$$

в якій $dV_p = dp_x dp_y dp_z$ – нескінченно малий об'єм простору імпульсів¹¹.

Переходячи до сферичної системи координат, можемо записати

$$dV_p = p^2 dp d\Omega_T = p^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (3.34)$$

де $d\Omega_T$ – елементарний тілесний кут. Отже,

$$d\gamma_0 = p^2 dp dV d\Omega_T, \quad (3.35)$$

Формула (3.35) визначає доступний фазовий об'єм для частинки, яка міститься в об'ємі dV і має вектор імпульсу з модулем у межах від p до $p + dp$ та з напрямом у межах тілесного кута $d\Omega_T$.

У випадку, якщо всі напрями руху та всі координати частинки в об'ємі V є рівномірними, доступний фазовий об'єм за умови незалежності від напрямку руху і від її положення в об'ємі V визначимо як

$$d\gamma = p^2 dp \int dV \int d\Omega_T = p^2 dp \int dV \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi V p^2 dp. \quad (3.36)$$

Якщо частинка нерелятивістська і має відмінну від нуля масу спокою m , то її кінетична енергія рівна

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}, \quad p = \sqrt{2m\varepsilon}.$$

Об'єм фазового простору, який відповідає енергіям частинки меншим за ε , отримуємо інтегруванням (у сферичній системі координат) виразу (3.36) по всім координатам і по всім імпульсам, що задовільняють умову $0 \leq p \leq \sqrt{2m\varepsilon}$:

$$\gamma = 4\pi V \int_0^{\sqrt{2m\varepsilon}} p^2 dp = \frac{4\pi V p^3}{3} \Big|_0^{\sqrt{2m\varepsilon}} = \frac{4\pi (2m)^{3/2} \varepsilon^{3/2} V}{3}. \quad (3.37)$$

Доступний фазовий об'єм для частинки з кінетичною енергією від ε до $\varepsilon + \Delta\varepsilon$, рівний

$$\Delta\gamma = \frac{\partial\gamma}{\partial\varepsilon} \Delta\varepsilon = 4\pi m V \sqrt{2m\varepsilon} \Delta\varepsilon. \quad (3.38)$$

¹¹Часто поряд з фазовим простором використовують поняття *простору конфігурацій* і *простору імпульсів*. fN -вимірний простір, в якому в якості осей вибрані узагальнені координати, називається простором конфігурацій. В просторі імпульсів координатними осями служать fN імпульсів частинок.

Якщо $\Delta\varepsilon \rightarrow 0$, то замість $\Delta\varepsilon$ будемо писати $d\varepsilon$, вважаючи її нескінченно малою

$$d\gamma = 4\pi mV\sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon. \quad (3.39)$$

Знайдемо тепер доступний фазовий об'єм для класичного ідеального газу, який складається з N атомів і міститься в об'ємі V . Для нього на підставі (3.31) і ((3.33)) можна записати

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i = \prod_{i=1}^N dV_i dV_{pi}. \quad (3.40)$$

Фазовий об'єм, який відповідає всім можливим координатам та імпульсам, дорівнює

$$\Gamma = \int \prod_{i=1}^N dV_i dV_{pi} = \prod_{i=1}^N \int dV_i \int \prod_{i=1}^N dV_{pi}. \quad (3.41)$$

Оскільки всі атоми рухаються в одному й тому самому об'ємі V ,

$$\prod_{i=1}^N \int_0^V dV_i = \prod_{i=1}^N V = V^N,$$

тому

$$\Gamma = V^N \int \prod_{i=1}^N dV_{pi}. \quad (3.42)$$

Внутрішня енергія ідеального одноатомного газу є сумою кінетичних енергій атомів, тобто

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2). \quad (3.43)$$

Із формули (3.43) отримаємо співвідношення

$$\sum_{i=1}^N (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2) = 2mE. \quad (3.44)$$

яке є рівнянням $3N$ – вимірної сферичної поверхні радіуса $R = \sqrt{2mE}$ з центром у початку координат в просторі імпульсів¹².

¹²Для порівняння нагадаємо, що рівняння сферичної поверхні радіуса R у тривимірному просторі має вигляд $x^2 + y^2 + z^2 = R^2$, а її об'єм рівний $\frac{4}{3}\pi R^3$.

Таким чином, інтегрування по простору імпульсів у (3.42) зводиться до обчислення об'єму $3N$ -вимірної сфери радіуса $R = \sqrt{2mE}$. Оскільки розмірність простору імпульсів рівна $3N$, а об'єм сфери визначається його радіусом, то об'єм сфери радіуса $R = \sqrt{2mE}$ рівний

$$A_N R^{3N} = A_N (2mE)^{3N/2},$$

де A_N – безрозмірний коефіцієнт, який залежить від N ¹³. Тому

$$\int \prod_{i=1}^N dV_{pi} = C_N E^{3N/2}, \quad \text{де } C_N = A_N (2m)^{3N/2}, \quad (3.45)$$

отже,

$$\Gamma = C_N V^N E^{3N/2}. \quad (3.46)$$

Формула (3.46) визначає фазовий об'єм газу, енергія якого може змінюватися від 0 до E . Однак важливішим є випадок, коли енергія газу змінюється у вузькому інтервалі від E до $E + \Delta E$, причому $\Delta E \rightarrow 0$. У цьому випадку доступний фазовий об'єм дорівнює

$$\Delta\Gamma = \frac{\partial\Gamma}{\partial E} \Delta E = \frac{3N}{2} C_N V^N E^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E. \quad (3.47)$$

3.1.9. Квазікласичне наближення

Макросистему, яка складається з мікрочастинок, класичною можна вважати лише наближено, за умови великих значень квантових чисел. Проте навіть у цьому випадку потрібно враховувати квантові (хвильові) властивості мікрочастинок, які зумовлюють невизначеності координат та імпульсів. Отже, слід враховувати співвідношення невизначеностей Гейзенберга, які в статистичній фізиці записують у вигляді

$$\Delta q_i \Delta p_i = 2\pi\hbar. \quad (3.48)$$

Внаслідок невизначеностей координат та імпульсів кожному можливо-му стану у фазовому просторі відповідає не точка, а так звана **квантова комірка** з об'ємом

$$\Delta\Gamma_0 = \prod_{i=1}^{fN} \Delta q_i \Delta p_i = \prod_{i=1}^{fN} 2\pi\hbar = (2\pi\hbar)^{fN} \quad (3.49)$$

Тому мікростан зображують не фазовою точкою, а квантовою коміркою. Тоді число доступних мікростанів Ω для макросистеми можна визначити за формулою

$$\Omega = \frac{\Delta\Gamma}{\Delta\Gamma_0} = \frac{\Delta\Gamma}{(2\pi\hbar)^{fN}}, \quad (3.50)$$

¹³ $A_N = \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma(\frac{N}{2}+1)}$, $\Gamma[(N/2)+1] = (N/2)\Gamma(N/2)$ – Г-функція.

де $\Delta\Gamma$ – доступний фазовий об'єм.

Отже, врахування співвідношення невизначеностей дає змогу поєднати використання координат, імпульсів і фазового простору, тобто атрибутів класичної системи з квантовими властивостями мікрочастинок. Такий метод у статистичній фізиці називають **квазікласичним наближенням**.

Якщо макроскопічна система складається з N однакових частинок, потрібно враховувати також принцип тотожності, згідно з яким їх взаємні перестановки не змінюють квантового стану (мікростану). Число можливих взаємних перестановок частинок дорівнює $N!$. Тому замість (3.50) слід записати

$$\Omega = \frac{\Delta\Gamma}{N!(2\pi\hbar)^{fN}}, \quad (3.51)$$

Підставивши у (3.51) замість $\Delta\Gamma$ вираз (3.47), отримаємо число доступних мікростанів для класичного одноатомного ідеального газу з енергією у вузькому інтервалі $\Delta E \rightarrow 0$:

$$\Omega = \frac{3NC_N V^N E^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E}{2N!(2\pi\hbar)^{3N}}. \quad (3.52)$$

Формула (3.52) дає змогу оцінити число доступних мікростанів. Не вдаючись у деталі розрахунків, зазначимо, що це число надзвичайно велике: $\Omega \sim 10^{10^{23}}$, тобто макростан реалізується дуже великим числом різних мікростанів.

У випадку однієї частинки з трьома ступенями вільності її фазовий простір шестивимірний, а об'єм квантової комірки, згідно з (3.49), дорівнює

$$\Delta\gamma_0 = (2\pi\hbar)^3 \quad (3.53)$$

Відповідно до (3.50) число доступних мікростанів частинки

$$g_0 = \frac{\Delta\gamma}{\Delta\gamma_0}, \quad (3.54)$$

де $\Delta\gamma$ – доступний фазовий об'єм (3.36) або (3.39). Якщо частинка має відмінну від нуля масу спокою і кінетичну енергію у межах від ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, то згідно з (3.39)

$$dg_0 = \frac{4\pi mV \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (3.55)$$

3.1.10. Статистична ентропія

У замкненій системі доступні мікростани відповідають одній і тій самій енергії. Тому цілком логічно припустити, що в рівноважному стані всі доступні мікростани рівноймовірні. І навпаки, якщо доступні мікростани замкненої системи нерівноймовірні, вона перебуває у нерівноважному стані.

Для прикладу розглянемо посудину об'ємом V , розділену перегородкою навпіл. Нехай в одній половині знаходиться в рівноважному стані одноатомний ідеальний газ, що містить N молекул, а в другій – вакуум.

Згідно з (3.52), число доступних мікростанів газу пропорційне об'єму в степені N . Тому в цьому разі можна записати

$$\Omega_1 = B \left(\frac{V}{2} \right)^N,$$

де літерою B позначено всі інші множники. За умовою всі Ω_1 доступних мікростанів рівноймовірні.

Уявімо, що перегородка миттєво видаляється. Тоді кількість доступних мікростанів дорівнюватиме

$$\Omega_2 = BV^N,$$

але в першу мить не всі вони рівноймовірні: ймовірність мікростанів, які відповідають заповненню газом усього об'єму V , ще дорівнюватиме нулю. Тому відразу після видалення перегородки газ виявиться нерівноважним і почнеться його розширення у вакуум за сталої енергії. За час релаксації τ газ заповнить вакуум і всі доступні мікростани стануть рівноймовірними, а газ перебуватиме у рівноважному стані.

Важливо, що після встановлення рівноважного стану число доступних і рівноймовірних станів зростає надзвичайно швидко, а саме, в $\Omega_2/\Omega_1 = 2^N$ разів ($N \sim 10^{23}$). Число нових мікростанів, які виникають після розширення газу,

$$\Delta\Omega = \Omega_2 - \Omega_1 = (2^N - 1)\Omega_1$$

є незрівнянно більшим, ніж початкове число мікростанів Ω_1 .

Тому газ майже весь час перебуває у нових мікростанах, які відповідають заповненню ним усього об'єму. Тобто необоротність розширення газу пояснюють тим, що макростан, в якому газ заповнює весь об'єм, реалізується незрівнянно більшим числом мікростанів, ніж макростан, в якому газ заповнює половину об'єму.

Проте як сама кількість доступних мікростанів, так і її зростання визначаються занадто великими числами – порядку $10^{10^{23}}$. Крім того, число доступних мікростанів мультиплікативне, що також пов'язано з певними незручностями.

У зв'язку з цим вводиться нова безрозмірна величина

$$\sigma = \ln \Omega, \tag{3.56}$$

яка є адитивною, оскільки логарифм добутку дорівнює сумі логарифмів співмножників, і має чисельне значення порядку 10^{23} .

У процесі встановлення рівноважного стану Ω зростає, отже, і σ зростає ($d\sigma > 0$), а в рівноважному стані має максимальне значення ($d\sigma > 0$), тобто загалом

$$d\sigma \geq 0. \tag{3.57}$$

Величину σ називають **статистичною ентропією**, а співвідношення (3.57) – **законом зростання ентропії**.

У випадку класичної системи потрібно користуватися квазікласичним наближенням. Тому, згідно з (3.50), статистична ентропія має вигляд

$$\sigma = \ln \frac{\Delta\Gamma}{(2\pi\hbar)^{fN}}, \quad (3.58)$$

На підставі (3.56) і (3.52) запишемо статистичну ентропію класичного одноатомного ідеального газу:

$$\sigma = \ln \frac{3NC_N V^N E^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E}{2N! (2\pi\hbar)^{3N}}. \quad (3.59)$$

3.2. Статистичні розподіли

3.2.1. Мікроканонічний розподіл Гіббса

В розділі 3.1.7 ми бачили, що значення будь-якої функції стану системи $F(q, p)$ при термодинамічній рівновазі є середнім за часом від цієї функції стану (3.25):

$$\tilde{F} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(q(t), p(t)) dt. \quad (3.60)$$

Оскільки миттєві значення $F(q(t), p(t))$ загалом змінюються хаотично, тому функція $F(q(t), p(t))$ невідома й обчислювати середні значення \tilde{F} за формулою (3.25) неможливо.

Статистична теорія рівноважних станів йде іншим шляхом, що базується на ергодичній гіпотезі – заміні середніх за часом математичними очікуваннями від функції $F(q, p) = F(X)$, знайденими за допомогою певних функцій розподілу ймовірності $w(X)$:

$$\bar{F} = \int F(X)w(X)dX = \int F(X)dW(X), \quad (3.61)$$

де інтегрування ведеться по всьому фазовому простору. При цьому, звичайно

$$\int dW(X) = 1. \quad (3.62)$$

Таким чином, завданням теорії полягає в *знаходженні такого закону розподілу ймовірностей $w(X)$, щоб обчислене за його допомогою статистичне середнє \bar{F} від довільної функції $F(X)$ давало б середнє за часом \tilde{F} від цієї функції*. Оскільки математичні очікування, взяті за допомогою введеного

нами розподілу, повинні співпадати з середніми за часом, то сама ймовірність стану повинна бути пов'язана з часом перебування системи в цьому стані.

Основне положення класичної статистики полягає в тому, що ймовірність розподілу, яка задовольняє поставленій умові для ізольованої (що знаходиться в адіабатичній оболонці) системи, дається **мікроканонічним розподілом**.

Мікроканонічним розподілом називається розподіл, для якого густина ймовірності постійна і відмінна від нуля тільки в нескінченно тонкому шарі, між двома поверхнями енергії $H(X) = E$ та $H(X) = E + \Delta E$ (де E – енергія даної системи); у іншій частині фазового простору густина ймовірності рівна нулю. Для мікроканонічного розподілу маємо

$$\begin{aligned} w &= C \quad \text{при} \quad E \leq H(X) \leq E + \Delta E, \\ w &= 0 \quad \text{при} \quad H(X) < E, \quad H(X) > E + \Delta E, \end{aligned} \quad (3.63)$$

де C – константа, а ΔE необхідно спрямувати до нуля. Таким чином, в мікроканонічному розподілі ймовірність відмінна від нуля, як це і повинно бути для енергетично замкнутої системи, тільки для тих станів X , для яких енергія $H(X)$ має задане значення E .

Скориставшись "символом Дірака" $\delta(\xi)$ ¹⁴, вираз для ймовірності у випадку мікроканонічного розподілу можна записати так:

$$dW(X) = w(X)dX = C\delta(H(X) - E)dX. \quad (3.64)$$

Якщо енергія системи задана E і система фінітна, тобто її координати q_i можуть змінюватися тільки в скінчених межах, то гіперповерхня $H(X) = E$ є замкнутою і обмежує скінчений $2n$ -вимірний об'єм фазового простору, рівний

$$X(E) = \int \cdots \int_{H(X) \leq E} dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n \quad (3.65)$$

Об'єм шару Γ -простору, обмеженого поверхнями $H(X) = E$ та $H(X) = E + dE$ рівний

$$dX(E) = \frac{dX(E)}{dE} dE \equiv \Omega_0 dE, \quad (3.66)$$

де величина $\Omega_0 = dX(E)/dE$ називається **статистичною вагою системи** і рівна числу мікростанів системи, значення енергії котрих потрапляє у інтервал $(E, E + \Delta E)$. Статистична вага залежить від макроскопічних параметрів: $\Omega_0 = \Omega_0(E, N, V)$, і є основною характеристикою, що визначає термодинамічні властивості ізольованої системи.

Значення постійної C легко визначити з "умови нормування" ймовірності

$$\int w(X)dX = 1,$$

¹⁴ $\delta(\xi) = 0$ при $\xi \neq 0$, $\int \delta(\xi)d\xi = 1$. Цей символ задовольняє умову $\int f(\xi)\delta(\xi - \eta)d\xi = f(\eta)$.

тобто з умови

$$C \int \delta(H(X) - E) dX = 1. \quad (3.67)$$

Інтегруючи по фазовому простору, спочатку по нескінченно тонкому шару між двома поверхнями енергії $H(X) = \varepsilon$ та $H(X) = \varepsilon + d\varepsilon$, і позначаючи об'єм цього шару через $\Omega_0(\varepsilon)d\varepsilon$, отримуємо

$$C \int \delta(\varepsilon - E) \Omega_0(\varepsilon) d\varepsilon = 1.$$

Використовуючи правило інтегрування $\delta(\varepsilon - E)$ -функції, отримуємо $C \Omega_0(E) = 1$, тобто

$$C = \frac{1}{\Omega_0(E)}. \quad (3.68)$$

Крім того, умови нормування (3.67) впливає, що

$$C = \frac{1}{\int \delta(H(X) - E) dX}.$$

Тому можна записати:

$$\Omega_0(E) = \int \delta(H(X) - E) dX. \quad (3.69)$$

Таким чином за допомогою мікромканонічного розподілу Гіббса можна обчислювати фазові середні будь-яких фізичних величин для адіабатичної системи за формулою

$$\bar{F} = \int F(X) \frac{1}{\Omega_0} \delta(H(X) - E) dX. \quad (3.70)$$

В мікромканонічному розподілі (3.63) або (3.64), згідно ергодичної гіпотези, всі мікростани рівноважної замкненої системи, що відповідають даній енергії, є рівноймовірними або іншими словами рівновеликі області фазового простору, доступні системі, є рівноймовірними, тобто ймовірність деякого стану пропорційна відповідному об'єму фазового простору.

Мікромканонічним ансамблем називають статистичний ансамбль, що відповідає макроскопічній ізольованій системі з постійними значеннями об'єму V , числа частинок N і енергії E . Такі системи не взаємодіють з навколишніми тілами. Оскільки в природі не існує абсолютно ізольованих (замкнених) систем, то в даному параграфі під замкнутою системою умовно ми розуміли систему енергія якої за час спостереження залишалася у вузьких межах $(E, E + \Delta E)$. (Енергія всіх систем, що входять до мікромканонічного ансамблю лежить в межах $(E, E + \Delta E)$).

Знайдемо тепер статистичну функцію розподілу $W(E)$ для квантової замкненої системи. Візьмемо деякий рівень енергії E , який належить до

де E_T – енергія термостата, ε_i – енергія підсистеми, що знаходиться в i -му стані, а E_{B3} – енергія взаємодії термостата та досліджуваної підсистеми.

Оскільки, взаємодія термостата та досліджуваної підсистеми є слабкою, то енергією E_{B3} в повному енергетичному балансі (3.73) можна знехтувати, переписавши його у вигляді

$$E = E_T + \varepsilon_i \approx \text{const.} \quad (3.74)$$

Тоді енергія термостата рівна $E_T = E - \varepsilon_i$. Нехтування енергією взаємодії між підсистемою та термостатом означає, що ми можемо вважати їх незалежними системами на протязі доволі великого проміжку часу. Проте, з іншого боку, на основі закону збереження енергії (3.74) енергії термостата і підсистеми однозначно пов'язані між собою. Якщо підсистема володіє енергією ε_i , то термостат обов'язково має енергію $E_T = E - \varepsilon_i$.

Запишемо мікроканонічний розподіл для підсистеми і термостата разом, згідно з (3.72):

$$W = C \Omega(E).$$

Враховуючи, що число мікростанів замкнутої системи, яка складається з двох незалежних частин, рівне добутку числа станів обох частин

$$\Omega(E) = \Omega(\varepsilon_i)\Omega_0(E - \varepsilon_i),$$

де $\Omega(\varepsilon_i)$ – число доступних мікростанів підсистеми, а $\Omega_0(E - \varepsilon_i)$ – число доступних мікростанів термостата, отримаємо

$$W(\varepsilon_i) = C \Omega(\varepsilon_i)\Omega_0(E - \varepsilon_i). \quad (3.75)$$

У (3.75) враховано, що енергію замкненої системи E можна вважати постійною, тоді як енергію підсистеми ε_i – змінною.

Нормуючи ймовірність (3.75) на одиницю

$$\sum_{\varepsilon_i} W(\varepsilon_i) = C \sum_{\varepsilon_i} \Omega(\varepsilon_i)\Omega_0(E - \varepsilon_i) = 1, \quad (3.76)$$

матимемо, що

$$C = \frac{1}{\sum_{\varepsilon_i} \Omega(\varepsilon_i)\Omega_0(E - \varepsilon_i)},$$

отже,

$$W(\varepsilon_i) = \frac{\Omega(\varepsilon_i)\Omega_0(E - \varepsilon_i)}{\sum_{\varepsilon_i} \Omega(\varepsilon_i)\Omega_0(E - \varepsilon_i)}. \quad (3.77)$$

Ентропія термостата, згідно з (3.56), дорівнюватиме

$$\sigma(E - \varepsilon_i) = \ln \Omega_0(E - \varepsilon_i),$$

тому

$$\Omega_0(E - \varepsilon_i) = e^{\sigma(E - \varepsilon_i)}.$$

Оскільки будь-які значення енергії малої (у порівнянні з термостатом) системи ε_i є малими у порівнянні з повною енергією E всієї системи (підсистема + термостат), то ентропію $\sigma(E - \varepsilon_i)$ можна розкласти в ряд Фур'є за степенями малої величини ε_i ($\varepsilon_i \ll E$) та обмежитися першими двома доданками ¹⁵:

$$\sigma(E - \varepsilon_i) \cong \sigma(E) + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial(E - \varepsilon_i)} \right)_{\varepsilon_i=0} \cdot (E - \varepsilon_i - E) = \sigma(E) - \varepsilon_i \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{\varepsilon_i=0}.$$

У такий спосіб знаходимо

$$\Omega_0(E - \varepsilon_i) = e^{\sigma(E)} e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}, \quad (3.78)$$

де застосовано позначення

$$\frac{1}{\theta} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{\varepsilon_i=0}. \quad (3.79)$$

Після підстановки (3.78) у (3.78) остаточно отримаємо

$$W(\varepsilon_i) = \frac{\Omega(\varepsilon_i) e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}}{\sum_{\varepsilon_i} \Omega(\varepsilon_i) e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}}. \quad (3.80)$$

Розподіл (3.80) ймовірності мікростанів системи в термостаті за енергіями називають **канонічним розподілом Гіббса**, а параметр θ – модулем **канонічного розподілу**.

Формула (3.80) визначає ймовірність $W(\varepsilon_i)$ того, що деяка система, яка є малою слабко взаємодіючою частиною більшої системи (термостата) буде знаходитися в одному з $\Omega(\varepsilon_i)$ мікростанів, що мають енергію ε_i , а термостат – в одному із станів з енергією $E - \varepsilon_i$. Оскільки стан термостата нас не цікавить, то для зручності ми будемо говорити, що $W(\varepsilon_i)$ є ймовірністю того, що підсистема знаходиться в одному із станів з енергією ε_i . Число мікростанів $\Omega(\varepsilon_i)$ є числом різних квантових станів, які мають однакову енергію ε_i . Тому ймовірність одного певного квантового стану дорівнює

$$W(\varepsilon_{i\alpha}) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_{i\alpha}}{\theta}}}{\sum_{\alpha} e^{-\frac{\varepsilon_{i\alpha}}{\theta}}}, \quad (3.81)$$

де α – індекс квантового стану.

Формула (3.80) визначає розподіл за енергіями, а формула (3.81) – розподіл за квантовими станами. Знаменник канонічного розподілу (3.80)

$$Z = \sum_{\varepsilon_i} \Omega(\varepsilon_i) e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \quad (3.82)$$

¹⁵ $x = E - \varepsilon_i$, $x_0 = E$, $\sigma(x) = \sigma(x_0) + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{x=x_0} \cdot (x - x_0) + \dots$

називають **статистичною сумою** або **функцією станів**, тому що внесок в неї дають всі стани системи. Після введення функції станів розподіл Гіббса можна записати у вигляді

$$W(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) \quad (3.83)$$

Розподіл Гіббса для деякої конкретної фізичної системи можна вважати відомим, якщо відомі рівні енергії системи, тобто можливі значення ε_i та кратність виродження рівнів, тобто число різних станів $\Omega(\varepsilon_i)$, які відповідають одному значенню енергії ε_i .

За допомогою розподілу Гіббса можна обчислити середні значення будь-якої величини, яка залежить від енергії системи. Якщо $F(\varepsilon_i)$ – значення деякої фізичної величини для станів з енергією ε_i , то згідно (3.14) для середнього значення можна записати:

$$\bar{F} = \sum_{\varepsilon_i} F(\varepsilon_i) W(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z} \sum_{\varepsilon_i} F(\varepsilon_i) e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) = \frac{\sum_{\varepsilon_i} F(\varepsilon_i) e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i)}{\sum_{\varepsilon_i} e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i)} \quad (3.84)$$

Розглянемо графік канонічного розподілу. Оскільки знаменник в (3.80) від енергії ε не залежить, то вигляд графіка визначається чисельником, який є добутком двох функцій $\Omega(\varepsilon_i) e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}$.

Число станів з даною енергією $\Omega(\varepsilon_i)$ швидко зростає із збільшенням енергії системи. Чим більше частинок містить система, тим більше станів $\Omega(\varepsilon_i)$ відповідає даному значенню ε_i з інтервалу енергії $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$. Тому зростання $\Omega(\varepsilon_i)$ зі збільшенням енергії відбувається тим швидше, чим більше частинок в системі. Наприклад, відповідно до (3.52), число доступних мікростанів для класичного одноатомного ідеального газу, що складається з N молекул буде порядку $\Omega(\varepsilon) \sim e^{\frac{3}{2}N}$, а $N \sim 10^{23}$.

Функція $e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}$ зі збільшенням ε швидко спадає. Тому добуток цих двох функцій, – швидко спадаючої і швидко зростаючої з енергією, приводить до виникнення у розподілі Гіббса різкого максимуму. Цей максимум є тим різкішим, чим швидше зростає $\Omega(\varepsilon_i)$. Для макроскопічної системи, що містить велике число частинок ($N \sim 10^{23}$), він є настільки гострим і вузьким, що зобразити його графічно не можна в жодному масштабі. Це означає, що ймовірність знаходження системи в станах з енергією, що помітно відрізняється від енергії ε_H , яка відповідає максимуму розподілу Гіббса, є майже нульовою (див. рис. 3.5). Більшу частину часу спостереження система проводить в станах з енергією, дуже близькою до ε_H . *Стан, що відповідає максимуму розподілу Гіббса, є найбільш ймовірним, а енергія ε_H , що йому відповідає називається найймовірнішою.* Тобто, стан з $\varepsilon = \varepsilon_H$ реалізується з ймовірністю $W(\varepsilon_H) \cong 1$, а ймовірність знаходження в інших станах з $\varepsilon \neq \varepsilon_H$ близька до нуля, $W(\varepsilon \neq \varepsilon_H) \cong 0$. Найбільш ймовірний стан буде давати основний внесок у середнє значення величин, що характеризують систему (наприклад, енергії). Це впливає з самого означення поняття середнього; у

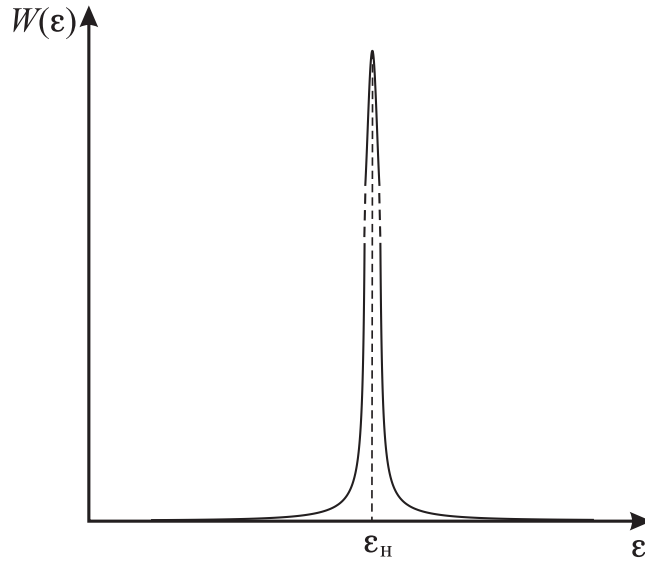


Рис. 3.5. Схематичний графік канонічного розподілу

величину середнього кожен стан дає внесок пропорційний своїй ймовірності (див. (3.14)). Зокрема:

$$\bar{\varepsilon} = \sum_i \varepsilon_i W(\varepsilon_i) \cong \varepsilon_H \cdot 1 = \varepsilon_H, \quad (3.85)$$

де в сумі по станах залишено тільки один, найбільший член, що відноситься до найімовірнішої енергії. Таким чином, середнє значення енергії $\bar{\varepsilon}$ системи в термостаті збігається з найімовірнішим значенням ε_H .

З виразу випливає важливий висновок, що для середніх значень величин, які є функціями енергії ε , виконується співвідношення

$$\bar{F} = \sum_{\varepsilon_i} F(\varepsilon_i) W(\varepsilon_i) \cong F(\varepsilon_H) \cdot 1 = F(\varepsilon_H) = F(\bar{\varepsilon}), \quad (3.86)$$

тобто, їх середні значення близькі до найбільш ймовірних.

Аналогічно для макроскопічної системи функція станів Z може бути представлена у вигляді

$$Z = \sum_{\varepsilon_i} \Omega(\varepsilon_i) e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \cong \Omega(\bar{\varepsilon}) e^{-\frac{\bar{\varepsilon}}{\theta}} \quad (3.87)$$

(в сумі залишено тільки найбільший член, що відноситься до найімовірнішої енергії).

3.2.3. Перехід до класичної статистики

Квантові рівні енергії макроскопічних систем здебільшого розташовані настільки щільно, що їх можна вважати неперервно розподіленими. Тоді

сукупність дискретних рівнів системи в термостаті $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i, \dots$, можна замінити неперервною функцією ε . Тобто перейти від квантового опису системи до квазікласичного.

Це дає змогу замінити обчислення сум за енергіями на інтегрування. Тому здійснимо перехід від квантового канонічного розподілу Гіббса (3.80) до класичного канонічного розподілу, що є основою **класичної статистики**. Із розподілу Гіббса випливає, що для заміни східчастої функції $e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}$ плавною функцією $e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}$ необхідно, щоб розміри сходинок, тобто відстані між рівнями $\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i$, були малими порівняно із модулем канонічного розподілу θ , який далі нами буде ототожнено з статистичною температурою. Таким чином, перехід до класичної статистики можливий в області високих температур.

Вважаючи енергію ε неперервною величиною, можна ввести нескінченно малий інтервал енергії $d\varepsilon$, якому відповідає число доступних мікростанів $d\Omega(\varepsilon)$. Тоді ймовірність мікростану з енергією в інтервалі від $\varepsilon(p, q)$ до $\varepsilon(p, q) + d\varepsilon(p, q)$ визначимо за допомогою (3.80) замінивши $\Omega(\varepsilon)$ на $d\Omega(\varepsilon)$ та підсумовування в знаменнику – на інтегрування:

$$dW(\varepsilon) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{\theta}} d\Omega(\varepsilon)}{\int e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{\theta}} d\Omega(\varepsilon)}. \quad (3.88)$$

Якщо система складається з N однакових частинок, на підставі (3.51) запишемо

$$d\Omega(\varepsilon) = \frac{d\Gamma(\varepsilon)}{N!(2\pi\hbar)^{fN}}. \quad (3.89)$$

Після підстановки (3.89) в (3.88) знайдемо **канонічний розподіл Гіббса для класичної системи**:

$$dW(\varepsilon) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{\theta}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{\theta}} d\Gamma}. \quad (3.90)$$

Класичний канонічний розподіл Гіббса (3.90) визначає ймовірність того, що енергія системи в термостаті дорівнює ε (в інтервалі $d\varepsilon$), а фазова точка, яка зображує її мікростан, знаходиться в елементі об'єму фазового простору $d\Gamma(\varepsilon)$.

Знаменник класичного канонічного розподілу, тобто інтеграл

$$J = \int e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{\theta}} d\Gamma, \quad (3.91)$$

називають **статистичним інтегралом**.

Переходячи до класичної статистики, замість (3.82) запишемо (див. (3.88))

$$Z = \int e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{\theta}} d\Omega(\varepsilon). \quad (3.92)$$

Тоді з урахуванням (3.89) отримаємо формулу для обчислення статистичної суми для класичної системи (в квазікласичному наближенні, з врахуванням (3.47): $d\Gamma = \frac{\partial\Gamma}{\partial\varepsilon}d\varepsilon$)

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{fN}} \int e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{\theta}} d\Gamma = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{fN}} \int e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{\theta}} \frac{\partial\Gamma}{\partial\varepsilon} d\varepsilon. \quad (3.93)$$

Із розподілу (3.90) випливає вираз класичної статистичної функції розподілу

$$w(\varepsilon) = \frac{dW(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{\theta}} \frac{\partial\Gamma}{\partial\varepsilon} d\varepsilon}{\int e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{\theta}} \frac{\partial\Gamma}{\partial\varepsilon} d\varepsilon \cdot d\varepsilon} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{\theta}} \frac{\partial\Gamma}{\partial\varepsilon}}{\int e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{\theta}} \frac{\partial\Gamma}{\partial\varepsilon} d\varepsilon}. \quad (3.94)$$

Інтегрування в (3.93) та (3.93) проводиться по всьому фазовому простору, доступному для системи, тобто по всім дозволеним значенням координат та імпульсів системи. Тому межі інтегрування залежать від конкретних властивостей системи і умов, в яких вона знаходиться.

Розглянемо випадок коли квазізамкнутою системою є одна молекула в ідеальному газі. При цьому енергія підсистеми $\varepsilon(p, q)$ представляє тепер енергію цієї молекули. Наша підсистема при $N = 1$ буде мати три степені вільності. Відповідно її фазовий простір буде шестивимірним. Тому на основі (3.55) маємо, що число станів молекули з енергією між ε та $\varepsilon + d\varepsilon$, рівне

$$d\Omega = \frac{4\pi V m^{3/2} \sqrt{2\varepsilon}}{(2\pi\hbar)^3} d\varepsilon. \quad (3.95)$$

Таким чином, розподіл Гіббса для однієї молекули має вигляд

$$dW(\varepsilon) = \frac{4\pi V m^{3/2}}{z(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{\theta}} \sqrt{2\varepsilon} d\varepsilon. \quad (3.96)$$

Тепер знайдемо явний вигляд для функції станів окремої молекули (див.

(3.92))¹⁶

$$\begin{aligned} z &= \int e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{\theta}} d\Omega(\varepsilon) = \frac{4\pi V m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \sqrt{2\varepsilon} d\varepsilon = \\ &= \frac{4\sqrt{2}\pi V m^{3/2} \theta^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty e^{-x} \sqrt{x} dx = \\ &= \frac{4\pi V m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{\frac{\pi\theta^3}{2}} = \frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} V. \end{aligned} \quad (3.97)$$

Тому

$$dW(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi\theta^3}} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (3.98)$$

3.2.4. Статистична температура. Принцип Больцмана

Переходячи до статистичного аналізу та обґрунтування понять і законів термодинаміки, насамперед визначимо зміст і властивості модуля канонічного розподілу θ . Відповідно до (3.79), θ визначається співвідношенням

$$\frac{1}{\theta} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{\varepsilon_i=0}.$$

Із самого означення випливає, що модуль канонічного розподілу характеризує властивості всієї системи – термостата, а не виділеної нами підсистеми. В (3.79) фігурують тільки величини, які відносяться до всієї замкненої системи, – її енергія E і статистична ентропія термостата $\sigma = \sigma(E - \varepsilon_i)$, значення якої береться при $\varepsilon_i = 0$, так що $\sigma = \sigma(E)$. Тому модуль θ завжди відноситься до всієї макроскопічної системи і є однозначною функцією стану (енергії) системи.

Із канонічного розподілу Гіббса (3.83)

$$W(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i),$$

¹⁶Інтегрування частинами дає

$$\int e^{-x} \sqrt{x} dx = -e^{-x} \sqrt{x} + \int e^{-x} d(\sqrt{x}) = -e^{-x} \sqrt{x} + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(\sqrt{x}),$$

де $\operatorname{erf}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t e^{-z^2} dz$ – функція помилок. Тоді остаточно одержуємо

$$\int_0^\infty e^{-x} \sqrt{x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (\operatorname{erf}(\infty) - \operatorname{erf}(0)) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1 - 0) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

де $Z = Z(\theta) = \sum_{\varepsilon_i} \Omega(\varepsilon_i) e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}$, впливає, що ймовірність стану з даною енергією ε_i повинна зменшуватися із зростанням енергії. Якщо б це було не так, то умова нормування (3.76) не виконувалася б. З фізичної точки зору зрозуміло, що чим більше енергії повинна отримати система від термостата для того, щоб перейти в стан з даною енергією, тим менш ймовірним є цей стан, тобто, $W(\varepsilon_i)$ завжди зменшується при зростанні ε_i . Із вигляду розподілу Гіббса випливає, що така поведінка $W(\varepsilon_i)$ із зростанням ε_i може мати місце лише в тому випадку, коли θ – *суттєво додатна величина*.

Отже, θ може відноситися тільки до всієї макроскопічної системи і бути додатною однозначною функцією її стану.

Покажемо, що параметр θ характеризує стан рівноваги в системі. Для цього розглянемо дві рівноважні підсистеми, які належать різним системам, з енергіями ε_1 і ε_2 та модулями канонічного розподілу θ_1 і θ_2 , канонічні розподіли Гіббса для яких визначаються формулою (3.83):

$$W_1(\varepsilon_1) = \frac{1}{Z(\theta_1)} e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1}} \Omega_1(\varepsilon_1),$$

$$W_2(\varepsilon_2) = \frac{1}{Z(\theta_2)} e^{-\frac{\varepsilon_2}{\theta_2}} \Omega_2(\varepsilon_2).$$

Припустимо, що обидві підсистеми приводяться в слабку взаємодію, так що між ними може відбуватися обмін енергією. Обидві взаємодіючі підсистеми можна вважати однією об'єднаною підсистемою з енергією $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$. Якщо остання перебуватиме в стані статистичної рівноваги, то розподіл ймовірності її станів також повинен описуватися законом виду

$$W(\varepsilon) = \frac{1}{Z(\theta)} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Omega(\varepsilon). \quad (3.99)$$

З іншого боку, оскільки взаємодія є слабкою, енергією взаємодії можна нехтувати і рахувати кожну з підсистем незалежною. Тоді для знаходження розподілу ймовірностей складної системи можна скористатися теоремою про добуток ймовірностей і записати:

$$W(\varepsilon) = W(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = W_1(\varepsilon_1)W_2(\varepsilon_2) = \frac{\Omega_1(\varepsilon_1)\Omega_2(\varepsilon_2)}{Z_1(\theta_1)Z_2(\theta_2)} e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1}} e^{-\frac{\varepsilon_2}{\theta_2}}. \quad (3.100)$$

Внаслідок мультиплікативності числа доступних мікростанів

$$\Omega_1(\varepsilon_1)\Omega_2(\varepsilon_2) = \Omega(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = \Omega(\varepsilon),$$

одержимо

$$\begin{aligned} Z_1(\theta_1)Z_2(\theta_2) &= \sum_{\varepsilon_1} \Omega_1(\varepsilon_1) e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1}} \sum_{\varepsilon_2} \Omega_2(\varepsilon_2) e^{-\frac{\varepsilon_2}{\theta_2}} = \sum_{\varepsilon_1, \varepsilon_2} \Omega_1(\varepsilon_1)\Omega_2(\varepsilon_2) e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1}} e^{-\frac{\varepsilon_2}{\theta_2}} = \\ &= \sum_{\varepsilon_1, \varepsilon_2} \Omega(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1}} e^{-\frac{\varepsilon_2}{\theta_2}} = \sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1}} e^{-\frac{\varepsilon_2}{\theta_2}}. \end{aligned}$$

Таким чином, маємо

$$W(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = \frac{\Omega(\varepsilon)}{\sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1}} e^{-\frac{\varepsilon_2}{\theta_2}}} e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1}} e^{-\frac{\varepsilon_2}{\theta_2}}. \quad (3.101)$$

Для того, щоб розподіл (3.101) тотожно співпадав з (3.99), необхідно, щоб

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta.$$

Таким чином, якщо привести у взаємодію дві рівноважні підсистеми з рівними модулями $\theta_1 = \theta_2$, то отримаємо об'єднану рівноважну систему з тим же модулем $\theta = \theta_1 = \theta_2$. Якби θ_1 відрізнялося від θ_2 , то при встановленні взаємодії виникла б система з розподілом ймовірностей, що виражається формулою (3.101). Цей розподіл не є розподілом Гіббса для системи з енергією $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$. Тому при $\theta_1 \neq \theta_2$ система, що утворилася буде системою, що не знаходиться в стані рівноваги. Рівноважний стан не порушується при встановленні взаємодії між підсистемами, якщо їх модулі θ_1 і θ_2 рівні між собою, і порушується, якщо $\theta_1 \neq \theta_2$.

Із наведених міркувань випливає, що умовою рівноваги є рівність модулів $\theta_1 = \theta_2$, отже, θ має зміст температури і її називають *статистичною температурою*.

У тому випадку, коли підсистема містить настільки велике число частинок, що її можна вважати макроскопічною, то можна також говорити про її власну статистичну температуру. Вона визначається з умови рівноваги підсистеми і термостата і, відповідна, рівна температурі останнього. Тому скорочено θ можна називати температурою системи.

Зрозуміло, що якщо підсистема містить недостатньо велике число частинок, то поняття температури для неї стає наближеним і у випадку підсистеми – окремої молекули ідеального газу втрачає зміст.

Значення статистичної температури визначається за формулою (3.79) і залежить від енергії системи, однак на практиці частіше використовують обернену залежність $E = E(\theta)$. Визначимо її для класичного однотомного ідеального газу, статистична ентропія якого, згідно з (3.59), рівна

$$\sigma(E) = \ln \frac{3NC_N V^N E^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E}{2 N! (2\pi\hbar)^{3N}},$$

тому ¹⁷

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\partial \sigma}{\partial E} = \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \frac{1}{E}. \quad (3.102)$$

Нехтуючи в (3.102) одиницею порівняно з $3N/2$, знаходимо

$$\theta = \frac{2N}{3E}, \quad (3.103)$$

¹⁷ $(\ln ax^n)'_x = (\ln a + n \ln x)'_x = \frac{n}{x}$

або

$$E = \frac{3}{2}N\theta, \quad (3.104)$$

Ототожнюючи енергію E з внутрішньою енергією класичного одноатомного ідеального газу, відомою з курсу загальної фізики,

$$U = \frac{3}{2}NkT, \quad (3.105)$$

де k – стала Больцмана, отримаємо зв'язок статистичної й термодинамічної температур

$$\theta = kT. \quad (3.106)$$

З основного рівняння термодинаміки (1.88) та (1.95) випливає, що

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}. \quad (3.107)$$

де U – внутрішня енергія; S – термодинамічна ентропія системи.

Порівнюючи (3.107) з визначенням статистичної температури

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\partial \sigma}{\partial E}$$

та враховуючи, що $E = U$, $\theta = kT$, знаходимо співвідношення між статистичною та термодинамічною ентропіями:

$$S = k\sigma. \quad (3.108)$$

Оскільки $\sigma = \ln \Omega$, замість (3.108) запишемо

$$S = k \ln \Omega. \quad (3.109)$$

Число доступних мікростанів Ω (інші назви – число квантових станів, кратність виродження рівня енергії E , статистична вага мікростану) можна розглядати як число способів реалізації макроскопічного стану з енергією E та ентропією S . Тому формула (3.109) визначає зв'язок між статистичною фізикою й термодинамікою і її називають **принципом Больцмана**. Больцман встановив його в 1872 р., застосувавши метод, який нагадує метод квантових комірок, і отримав формулу

$$S = k \ln W_T, \quad (3.110)$$

в якій W_T – число способів реалізації макростану, яке Планк назвав **термодинамічною ймовірністю** і яке є аналогом числа доступних мікростанів Ω .

Зі зниженням температури зменшується і внутрішня енергія системи, але існує деяке її мінімальне значення $E = E_{min}$. Оскільки похідна функції в мінімумі має дорівнювати нулю, знаходимо

$$\theta_{min} = \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma} \right)_{E=E_{min}} = 0$$

Отже, мінімальне значення статистичної температури дорівнює нулю. Згідно з (3.106), мінімальне значення термодинамічної температури дорівнює нулю. Це значення називають *абсолютним нулем температури*.

3.2.5. Обчислення термодинамічних величин за допомогою канонічного розподілу

Аналітичний метод термодинаміки ґрунтується на термодинамічних функціях, за допомогою яких обчислюють термодинамічні параметри. У свою чергу, визначення термодинамічних функцій можливе за допомогою методів статистичної фізики.

Першою з введених у підрозділі 1.13 термодинамічних функцій була внутрішня енергія U . Розглянемо спосіб її обчислення з використанням канонічного розподілу Гіббса (3.80), який запишемо у вигляді

$$W(E) = \frac{1}{Z} \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (3.111)$$

де

$$Z = \sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}} \quad (3.112)$$

– статистична сума.

За загальним правилом (3.84) термодинамічні параметри мають зміст середніх статистичних значень. Тому

$$U = \bar{E} = \frac{\sum_E E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}}{\sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}} \quad (3.113)$$

Як бачимо, чисельник у (3.113) можна отримати диференціюванням знаменника за температурою:

$$\frac{\partial}{\partial T} \sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}} = \frac{1}{kT^2} \sum_E E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}},$$

звідки

$$\sum_E E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}} = kT^2 \frac{\partial Z}{\partial T}. \quad (3.114)$$

Із формул (3.113) і (3.114) випливає, що

$$U = kT^2 \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (3.115)$$

Отже, знаючи енергетичний спектр системи, тобто залежність енергії E від квантових чисел, можна обчислити статистичну суму (3.112), а потім внутрішню енергію (3.115).

Звернемося тепер до співвідношення (3.87), яке з урахуванням того, що $\bar{\varepsilon} = U$, визначає зв'язок статистичної суми Z із внутрішньою енергією та температурою

$$Z = \Omega(U)e^{-\frac{U}{kT}} \quad (3.116)$$

Враховуючи, що Z – додатна величина, запишемо

$$Z = e^{-\frac{F}{kT}} \quad (3.117)$$

і покажемо, що F – це вільна енергія системи (див. підрозд. 1.13). Дійсно, логарифмуючи співвідношення

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \Omega(U)e^{-\frac{U}{kT}},$$

отримаємо

$$-\frac{F}{kT} = \ln \Omega(U) - \frac{U}{kT} = \sigma(U) - \frac{U}{kT},$$

тобто

$$F = U - k\sigma T = U - TS. \quad (3.118)$$

Співвідношення (3.118) тотожне визначенню вільної енергії (1.97). Тоді на підставі (3.117) знаходимо спосіб обчислення вільної енергії за допомогою статистичної суми:

$$F = -kT \ln Z. \quad (3.119)$$

Обчисливши за допомогою (3.120) вільну енергію, можна, користуючись формулами (1.100) і (1.101), записати рівняння стану

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T \quad (3.120)$$

та ентропію

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V. \quad (3.121)$$

На підставі (1.104) і (1.111) обчислимо ентальпію

$$H = U + PV = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + kTV \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T, \quad (3.122)$$

а також термодинамічний потенціал Гіббса та хімічний потенціал:

$$\Phi = F + PV = -kT \ln Z + kTV \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T; \quad (3.123)$$

$$\mu = \frac{\Phi}{N}. \quad (3.124)$$

3.2.6. Великий канонічний розподіл Гіббса

Способи обчислення термодинамічних величин, розглянуті в попередньому підрозділі 3.2.5, ґрунтуються на канонічному розподілі Гіббса для систем із постійним числом частинок. Однак у загальному випадку система може обмінюватися з термостатом як енергією, так і частинками, тобто перебувати з ним у тепловій і дифузійній рівновазі. Стан такої системи характеризується як енергією, так і числом частинок. У зв'язку з цим потрібно узагальнити канонічний розподіл Гіббса на системи зі змінним числом частинок.

Нехай система з енергією ε і числом частинок n є підсистемою замкненої системи, енергію E якої та число частинок N вважатимемо постійним. Решта замкненої системи відносно виділеної підсистеми є термостатом з енергією $E - \varepsilon$ (енергією взаємодії між підсистемою та термостатом нехтуємо) і з числом частинок $N - n$.

Мікроканонічний розподіл (3.72) у цьому випадку запишемо

$$W = C \Omega(E, N). \quad (3.125)$$

На підставі мультиплікативності числа доступних мікростанів матимемо

$$\Omega(E, N) = \Omega(\varepsilon, n) \Omega_0(E - \varepsilon, N - n), \quad (3.126)$$

де $\Omega(\varepsilon, n)$ – число доступних мікростанів підсистеми, а $\Omega_0(E - \varepsilon, N - n)$ – число доступних мікростанів термостата. Ураховуючи, що змінними величинами в даному випадку є ε і n , можна записати

$$W(\varepsilon_i) = C \Omega(\varepsilon_i) \Omega_0(E - \varepsilon_i). \quad (3.127)$$

Сталий коефіцієнт C визначаємо з умови нормування

$$\sum_{\varepsilon, n} W(\varepsilon, n) = C \sum_{\varepsilon, n} \Omega(\varepsilon, n) \Omega_0(E - \varepsilon, N - n) = 1, \quad (3.128)$$

тому

$$W(\varepsilon, n) = \frac{\Omega(\varepsilon, n) \Omega_0(E - \varepsilon, N - n)}{\sum_{\varepsilon, n} \Omega(\varepsilon, n) \Omega_0(E - \varepsilon, N - n)}. \quad (3.129)$$

Увівши ентропію термостата

$$\sigma(E - \varepsilon, N - n) = \ln \Omega_0(E - \varepsilon, N - n) \quad (3.130)$$

та розклавши її у ряд за степенями малих величин ε , n ($\varepsilon \ll E$, $n \ll N$), отримаємо

$$\sigma(E - \varepsilon, N - n) \approx \sigma(E, N) - \frac{\partial \sigma}{\partial E} \varepsilon - \frac{\partial \sigma}{\partial N} n. \quad (3.131)$$

Похідна $\partial\sigma/\partial E$ визначає статистичну температуру термостата і підсистеми, яка перебуває з термостатом у стані рівноваги

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial E}\right)_{\varepsilon=0} = \frac{1}{\theta} = \frac{1}{kT}. \quad (3.132)$$

Для того щоб з'ясувати зміст похідної $\partial\sigma/\partial N$, використаємо основне рівняння термодинаміки (1.143), на підставі якого запишемо

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad (3.133)$$

де μ – хімічний потенціал частинок термостата і підсистеми. З рівняння (3.133) випливає, що

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{n=0} = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{n=0} = -\frac{\mu}{kT}. \quad (3.134)$$

Отже,

$$\sigma(E - \varepsilon, N - n) = \sigma(E, N) + \frac{\mu n - \varepsilon}{kT}. \quad (3.135)$$

Підставивши (3.135) в (3.130) матимемо

$$\sigma(E - \varepsilon, N - n) = e^{\sigma(E, N)} e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}}. \quad (3.136)$$

Після підстановки (3.136) в (3.129) та скорочення на $e^{\sigma(E, N)}$ одержимо остаточний вираз

$$W(\varepsilon, n) = \frac{\Omega(\varepsilon, n)e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}}}{\sum_{\varepsilon, n} \Omega(\varepsilon, n)e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}}}, \quad (3.137)$$

який називають **великим канонічним розподілом Гіббса**. Він визначає ймовірність мікростану системи в термостаті, яка має енергію ε та число частинок n .

Суму в знаменнику (3.137)

$$\tilde{Z} = \sum_{\varepsilon, n} \Omega(\varepsilon, n)e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}} \quad (3.138)$$

називають **великою статистичною сумою**: за її допомогою обчислюють термодинамічні величини систем зі змінним числом частинок. Для прикладу знайдемо формули (див. (3.115)) для обчислення середнього значення числа частинок \bar{n} та енергії $\bar{\varepsilon}$. Аналогічно за загальним правилом (3.84) знаходимо

$$\bar{n} = \frac{\sum_{\varepsilon, n} n\Omega(\varepsilon, n)e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}}}{\sum_{\varepsilon, n} \Omega(\varepsilon, n)e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}}} \quad (3.139)$$

та

$$U = \bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{\varepsilon, n} \varepsilon \Omega(\varepsilon, n) e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}}}{\sum_{\varepsilon, n} \Omega(\varepsilon, n) e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}}} \quad (3.140)$$

Продиференціювавши знаменник (3.139) за хімічним потенціалом μ

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{\varepsilon, n} \Omega(\varepsilon, n) e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}} = \frac{1}{kT} \sum_{\varepsilon, n} n \Omega(\varepsilon, n) e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}},$$

одержимо

$$\sum_{\varepsilon, n} n \Omega(\varepsilon, n) e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{\varepsilon, n} \Omega(\varepsilon, n) e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}} = kT \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial \mu}. \quad (3.141)$$

Підставивши (3.141) в (3.139) одержуємо

$$\bar{n} = kT \frac{1}{\tilde{Z}} \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial \mu} = kT \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \mu}. \quad (3.142)$$

Диференціювання знаменника у (3.140) за температурою дає

$$\frac{\partial}{\partial T} \sum_{\varepsilon, n} \Omega(\varepsilon, n) e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}} = \frac{1}{kT^2} \left[\sum_{\varepsilon, n} \varepsilon \Omega(\varepsilon, n) e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}} - \mu \sum_{\varepsilon, n} n \Omega(\varepsilon, n) e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}} \right],$$

звідки

$$\begin{aligned} \sum_{\varepsilon, n} \varepsilon \Omega(\varepsilon, n) e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}} &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\varepsilon, n} \Omega(\varepsilon, n) e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}} + \mu \sum_{\varepsilon, n} n \Omega(\varepsilon, n) e^{-\frac{\varepsilon - \mu n}{kT}} \\ &= kT^2 \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial T} + \mu kT \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial \mu}. \end{aligned} \quad (3.143)$$

Із формул (3.140), (3.142) і (3.143) випливає, що

$$\bar{\varepsilon} = kT^2 \frac{1}{\tilde{Z}} \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial T} + \mu kT \frac{1}{\tilde{Z}} \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial \mu} = kT^2 \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial T} + \mu \bar{n}. \quad (3.144)$$

3.2.7. Розподіл Максвелла – Больцмана

Застосуємо розглянуті вище основні принципи і методи статистичної фізики до певних макроскопічних систем. Розглянемо класичний одноатомний ідеальний газ, що складається з N молекул (атомів) і знаходиться у

зовнішньому потенціальному полі. Енергію такого газу можна записати у вигляді

$$E = \sum_i^N \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + u_i \right), \quad (3.145)$$

де $p_i^2/(2m)$ – кінетична енергія i -ї молекули; $u_i(\vec{r}_i)$ – її потенціальна енергія у зовнішньому полі.

Запишемо класичний канонічний розподіл Гіббса (3.90)

$$dW = \frac{e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma}. \quad (3.146)$$

і підставимо у нього енергію E у вигляді (3.145). Враховуючи при цьому, що

$$e^{-\frac{1}{kT} \sum_i^N \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + u_i \right)} = \prod_i^N e^{-\frac{p_i^2}{2mkT} - \frac{u_i}{kT}}; \quad (3.147)$$

та на основі формул (3.33), (3.40), що

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^N d\gamma_{0i} = \prod_{i=1}^N dV_i dV_{pi},$$

де

$$d\gamma_{0i} = dV_i dV_{pi} = dx_i dy_i dz_i dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} - \quad (3.148)$$

елементарний фазовий об'єм у фазовому просторі однієї молекули, отримаємо

$$dW = \frac{\prod_i^N e^{-\frac{p_i^2}{2mkT} - \frac{u_i}{kT}} d\gamma_{0i}}{\int \prod_i^N e^{-\frac{p_i^2}{2mkT} - \frac{u_i}{kT}} d\gamma_{0i}} = \prod_i^N \frac{e^{-\frac{p_i^2}{2mkT} - \frac{u_i}{kT}} d\gamma_{0i}}{\int e^{-\frac{p_i^2}{2mkT} - \frac{u_i}{kT}} d\gamma_{0i}} = \prod_i^N dw_i. \quad (3.149)$$

Відповідно до теореми про добуток ймовірностей величину

$$dw = \frac{e^{-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{u}{kT}} d\gamma_0}{\int e^{-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{u}{kT}} d\gamma_0} \quad (3.150)$$

вважатимемо ймовірністю, віднесеною до однієї (довільної) молекули.

Формула (3.150) має вигляд класичного канонічного розподілу Гібса. Тому молекулу ідеального газу можна розглядати як підсистему в термостаті, роль якого відіграє решта молекул газу.

З урахуванням (3.148) вираз (3.150) можна записати як добуток двох множників:

$$dw = \frac{e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dV_p}{\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dV_p} \cdot \frac{e^{-\frac{u}{kT}} dV}{\int e^{-\frac{u}{kT}} dV}. \quad (3.151)$$

Інтеграл у знаменнику першого множника легко обчислити у сферичній системі координат

$$dV_p = p^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi = p^2 dp d\Omega_T,$$

де Ω_T – тілесний кут. Тоді

$$\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dV_p = \int_0^\infty e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp \underbrace{\int_0^\pi \sin \theta d\theta}_2 \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi} = 4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp.$$

Останній інтеграл належить до так званих інтегралів Пуассона¹⁸ і дорівнює

$$\int_0^\infty e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp = \frac{1}{4} \sqrt{\pi(2mkT)^3}.$$

Тому

$$\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dV_p = (2\pi mkT)^{3/2}. \quad (3.152)$$

Отже, вираз (3.151) набуває вигляду

$$dw_{M-B} = \frac{e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp d\Omega_T}{(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot \frac{e^{-\frac{u}{kT}} dV}{\int e^{-\frac{u}{kT}} dV} = dw_M \cdot dw_B. \quad (3.153)$$

Співвідношення (3.153) називають **розподілом Максвелла-Больцмана** і воно визначає ймовірність того, що молекула газу міститься в об'ємі dV та має вектор імпульсу, напрям якого лежить всередині тілесного кута $d\Omega_T$, а модуль – на інтервалі від p до $p + dp$. Множник

$$dw_M = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp d\Omega_T \quad (3.154)$$

¹⁸ $\int_0^\infty e^{-ax^2} x^2 dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$

називають *розподілом Максвелла*, а множник

$$dw_B = \frac{1}{\int e^{-\frac{u}{kT}} dV} e^{-\frac{u}{kT}} dV \quad (3.155)$$

– *розподілом Больцмана*.

Розподіл Максвелла (3.154) визначає розподіл молекул газу за імпульсами \vec{p} , а розподіл Больцмана (3.155) – за координатами \vec{r} . Їх добуток (3.153) означає, що розподіли молекул за імпульсами та координатами взаємно незалежні, тобто ймовірність певного значення імпульсу не залежить від положення молекули, і навпаки, ймовірність положення молекули не залежить від її імпульсу.

3.2.8. Розподіл Максвелла

Розглянемо розподіл Максвелла детальніше. Формула (3.154) визначає ймовірність імпульсу молекули з різними орієнтаціями вектора імпульсу \vec{p} в межах тілесного кута $d\Omega_T$. Тому, проінтегрувавши (3.154) по тілесному куту, отримаємо ймовірність імпульсу модуль, якого лежить межах від p до $p + dp$ незалежно від його напрямку:

$$dw_M = \frac{4\pi}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp. \quad (3.156)$$

Скориставшись співвідношення $p = mv$, перейдемо до розподілу за швидкостями

$$dw_M(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv. \quad (3.157)$$

Розподіл Максвелла у вигляді (3.157) визначає ймовірність того, що модуль вектора швидкості молекули знаходиться в межах від v до $v + dv$, незалежно від його напрямку та від положення молекули.

Якщо газ складається з N молекул, то середня кількість молекул, модуль швидкості яких лежить в інтервалі dv , визначається за формулою

$$dN = N dw_M = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv. \quad (3.158)$$

Функцію

$$f_M(v) = \frac{dw_M}{dv} = \frac{dN}{N dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \quad (3.159)$$

називають *функцією розподілу Максвелла*, графік якої зображено на рис. 3.6

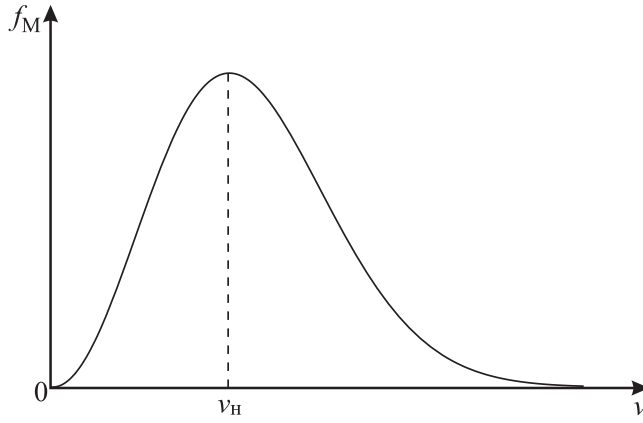


Рис. 3.6. Схематичний графік функції розподілу Максвелла

Швидкість молекули v_H , що відповідає максимальному значенню функції розподілу (3.159), називають **найімовірнішою швидкістю**. Її визначають із умови існування максимуму функції розподілу:

$$\frac{df_M}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left[2v - \frac{mv^3}{kT} \right] = 0 \quad (3.160)$$

і вона рівна

$$v_H = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (3.161)$$

З використанням найімовірнішої швидкості розподіл Максвелла (3.157) можна переписати у вигляді

$$dw_M(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_H^3} e^{-\frac{v^2}{v_H^2}} dv. \quad (3.162)$$

Середню (середню арифметичну) швидкість молекули \bar{v} визначають за формулою

$$\bar{v} = \int v dw_M = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv, \quad (3.163)$$

в якій інтеграл належить до інтегралів Пуассона¹⁹ і дорівнює $2k^2T^2/m^2$. Тому

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (3.164)$$

¹⁹ $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^3 dx = \frac{1}{2a^2}$

Крім найімовірнішої і середньої арифметичної швидкостей використовують також *середню квадратичну швидкість* молекули $\bar{v}_{\text{КВ}} = \sqrt{\bar{v}^2}$. Скориставшись знову один з інтегралів Пуассона²⁰, знаходимо

$$\bar{v}^2 = \int v^2 dw_{\text{М}} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^4 dv = \frac{3kT}{m}, \quad (3.165)$$

таким чином,

$$\bar{v}_{\text{КВ}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (3.166)$$

Отже,

$$v_{\text{Н}} < \bar{v} < \bar{v}_{\text{КВ}},$$

але різниця між швидкостями $v_{\text{Н}}$, \bar{v} , $\bar{v}_{\text{КВ}}$ невелика, тому як середню швидкість найчастіше використовують середню квадратичну швидкість $\bar{v}_{\text{КВ}}$.

3.2.9. Розподіл Больцмана для газу в зовнішньому полі

Ймовірності різних значень координат молекули газу в зовнішньому полі визначають за розподілом Больцмана (3.155)

$$dw_{\text{Б}}(\vec{r}) = \frac{1}{\int e^{-\frac{u(\vec{u})}{kT}} dV} e^{-\frac{u(\vec{u})}{kT}} dV, \quad (3.167)$$

де $u(\vec{u})$ – потенціальна енергія молекули в зовнішньому полі. Введемо позначення

$$\left[\int e^{-\frac{u(\vec{u})}{kT}} dV \right]^{-1} = A(T),$$

тоді вираз (3.167) перепишемо у вигляді

$$dw_{\text{Б}}(\vec{r}) = A(T) e^{-\frac{u(\vec{u})}{kT}} dV. \quad (3.168)$$

Враховуючи, що $dw_{\text{Б}}/dV$ є густиною ймовірності, то середню кількість молекул в одиниці об'єму визначимо як

$$n = N \frac{dw_{\text{Б}}}{dV} = C(T) e^{-\frac{u(\vec{u})}{kT}}, \quad (3.169)$$

де $C(T) = N \cdot A(T)$, N – кількість молекул у виділеному об'ємі.

²⁰ $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^4 dx = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$

Застосуємо розподіл (3.169) до газу в полі земного тяжіння. Енергію молекули в гравітаційному полі Землі запишемо у вигляді:

$$u(R) = m\varphi(R), \quad (3.170)$$

де R – відстань від центра Землі, а

$$\varphi(R) = -G\frac{M}{R}, \quad (3.171)$$

– потенціал гравітаційного поля; M – маса Землі; G – гравітаційна стала.

Прискорення вільного падіння на поверхні Землі рівне

$$g = G\frac{M}{R_3^2}, \quad (3.172)$$

де R_3 – радіус Землі. Тому формулу (3.171) перепишемо у вигляді

$$\varphi(R) = -\frac{gR_3^2}{R}, \quad (3.173)$$

а енергію молекули (3.170) запишемо наступним чином

$$u(R) = -\frac{mgR_3^2}{R}, \quad (3.174)$$

Підставивши (3.174) у (3.169), отримаємо

$$n = C(T) e^{\frac{mgR_3^2}{RkT}}, \quad (3.175)$$

Якщо концентрацію молекул при $R = R_3$ позначити через n_0 , то знайдемо

$$C(T) = n_0 e^{-\frac{mgR_3}{kT}}, \quad (3.176)$$

тоді (3.175) набуде вигляду

$$n = n_0 e^{-\frac{mgR_3}{kT}} e^{\frac{mgR_3^2}{RkT}} = n_0 e^{-\frac{mgR_3}{kT} \left(1 - \frac{R_3}{R}\right)}. \quad (3.177)$$

Якщо h – висота над поверхнею Землі, тоді $R = R_3 + h$ і замість (3.177) будемо мати

$$n = n_0 e^{-\frac{mgR_3}{kT} \frac{h}{R_3+h}}. \quad (3.178)$$

За умови $h \ll R_3$ з (3.178) випливає **барометрична формула**

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}, \quad (3.179)$$

якщо врахувати, що $p = nkT$, то її можна записати у вигляді

$$p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}. \quad (3.180)$$

Формула (3.180) в загальних рисах правильно описує залежність тиску атмосфери від висоти h , проте реальна залежність може відрізнятись від закону (3.180), оскільки атмосфера не перебуває в рівноважному стані: вона неоднорідна, тому її температура на різних висотах різна. Крім того, при $h \gg R_3$ з (3.178) випливає, що

$$n(h \gg R_3) = n_0 e^{-\frac{mgR_3}{kT}} \neq 0. \quad (3.181)$$

Це підтверджує факт розсіювання атмосфери у космічний простір завдяки наявності у верхніх шарах атмосфери молекул, швидкість яких перевищує другу космічну швидкість ($v_2 = \sqrt{2gR_3} \approx 11,2$ км/с). Із (3.181) випливає, що швидкість розсіювання більша для газів з меншою масою молекул та для планет з меншим прискоренням вільного падіння.

3.2.10. Статистична сума класичного одноатомного ідеального газу

Для класичної системи статистичну суму обчислюють за формулою (3.93)

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{fN}} \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma. \quad (3.182)$$

Обчислимо її для класичного одноатомного ідеального газу, що знаходиться в об'ємі V і складається з N однакових молекул.

За відсутності зовнішнього поля

$$E = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m}, \quad (3.183)$$

а

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^N dV_i dV_{p_i},$$

отже, (3.182) набуває вигляду

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \prod_{i=1}^N e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dV_i dV_{p_i}. \quad (3.184)$$

Оскільки всі молекули однакові та знаходяться в одному й тому самому об'ємі V і модулі їх векторів імпульсу змінюються в однакових межах $0 \leq p \leq \infty$, то

$$\int \prod_{i=1}^N e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dV_i dV_{p_i} = \left[\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dV dV_p \right]^N.$$

Тоді для статистичної суми (3.184) отримаємо вираз (див. (3.152))

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \left[\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dV dV_p \right]^N = \\ &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \left[\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dV_p \int_0^V dV \right]^N = \frac{V^N (2\pi mkT)^{3N/2}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}. \end{aligned} \quad (3.185)$$

Оскільки кількість молекул газу N досить велика, то згідно формули Стірлінга, $N! = (N/e)^N$. Отже,

$$Z = \left[\frac{Ve(2\pi mkT)^{3/2}}{N(2\pi\hbar)^3} \right]^N. \quad (3.186)$$

3.2.11. Термодинамічні функції і рівняння стану класичного одноатомного ідеального газу

На основі (3.186) отримуємо співвідношення, необхідне для обчислення термодинамічних величин

$$\ln Z = N \ln \left[\frac{Ve(2\pi mkT)^{3/2}}{N(2\pi\hbar)^3} \right]. \quad (3.187)$$

після чого за допомогою формул (3.115), (3.119) і (3.121) знаходимо внутрішню U і вільну F енергії та ентропію S класичного одноатомного ідеального газу²¹ :

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = kT^2 \frac{3}{2} \frac{N}{T} = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} \nu RT; \quad (3.188)$$

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln \left[\frac{Ve(2\pi mkT)^{3/2}}{N(2\pi\hbar)^3} \right]; \quad (3.189)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = kN \ln \left[\frac{Ve(2\pi mkT)^{3/2}}{N(2\pi\hbar)^3} \right]. \quad (3.190)$$

Використовуючи вираз для вільної енергії (3.189), знаходимо рівняння стану класичного ідеального газу

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} = nkT, \quad (3.191)$$

де $n = N/V$ – кількість молекул в одиниці об'єму; за його допомогою отримуємо ентальпію

$$H = U + PV = \frac{3}{2} NkT + NkT = \frac{5}{2} NkT, \quad (3.192)$$

²¹Оскільки ентропія визначена з точністю до константи, то останній доданок у виразі $-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = kN \ln \left[\frac{Ve(2\pi mkT)^{3/2}}{N(2\pi\hbar)^3} \right] + \frac{3}{2} k$ треба опустити

і термодинамічний потенціал Гіббса

$$\begin{aligned}\Phi = F + PV &= -NkT \ln \left[\frac{Ve(2\pi mkT)^{3/2}}{N(2\pi\hbar)^3} \right] + NkT = \\ &= NkT \left\{ \ln \left[\frac{N(2\pi\hbar)^3}{Ve(2\pi mkT)^{3/2}} \right] + 1 \right\}\end{aligned}$$

враховуючи, що $\ln e = 1$, отримаємо

$$\Phi = NkT \ln \left[\frac{n(2\pi\hbar)^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \right]. \quad (3.193)$$

На підставі (3.193) знаходимо хімічний потенціал класичного одноатомного ідеального газу

$$\mu = \frac{\Phi}{N} = kT \ln \left[\frac{n(2\pi\hbar)^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \right]. \quad (3.194)$$

Запишемо ще одне корисне для наступних обчислень співвідношення, яке випливає з (3.194):

$$\frac{n(2\pi\hbar)^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} = e^{\frac{\mu}{kT}}. \quad (3.195)$$

Звернемо також увагу на формулу (3.190), з якої випливає, що при $T \rightarrow 0$ ентропія необмежена знизу $S \rightarrow -\infty$, що суперечить третьому закону термодинаміки. Ця обставина доводить незастосовність класичної статистики при низьких температурах, коли проявляються квантові властивості системи. Таким чином, формула (3.182) за допомогою якої була обчислена статистична сума, при низьких температурах стає незастосовною.

3.2.12. Розподіл молекул класичного одноатомного ідеального газу за мікростанами

У квазікласичному наближенні мікростан окремої молекули класичного одноатомного ідеального газу зображується у фазовому просторі молекули квантовою коміркою з об'ємом $\Delta\gamma_0 = (2\pi\hbar)^3$ (див. підрозд. 3.1.9), якій відповідає деякий імпульс \vec{p} . Ймовірність цього мікростану можна записати як добуток

$$w(\vec{p})\Delta\gamma_0 = w(\vec{p})(2\pi\hbar)^3,$$

в якому $w(\vec{p})$ – густина розподілу ймовірності мікростанів у фазовому просторі. Тоді середня кількість молекул у мікростані з імпульсом \vec{p} дорівнює

$$\bar{n} = Nw(\vec{p})(2\pi\hbar)^3, \quad (3.196)$$

де N – кількість молекул.

Густина ймовірності $w(\vec{p})$ впливає з розподілу (3.150), який за відсутності зовнішнього поля має вигляд

$$dw = \frac{e^{-\frac{p^2}{2mkT}} d\gamma_0}{\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} d\gamma_0} = w(\vec{p}) d\gamma_0. \quad (3.197)$$

Оскільки $d\gamma_0 = dV dV_p$ (див. (3.148)), то інтеграл у знаменнику відомий і дорівнює $V(2\pi mkT)^{3/2}$ (див. (3.152)). Тому

$$w(\vec{p}) = \frac{dw}{d\gamma_0} = \frac{1}{V(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}}. \quad (3.198)$$

Після підстановки (3.198) у (3.196) одержимо

$$\bar{n} = \frac{N(2\pi\hbar)^3}{V(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} = \frac{n(2\pi\hbar)^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}}. \quad (3.199)$$

Ураховуючи, що $N/V = n$, $p^2/2m = \varepsilon(\vec{p})$, і використовуючи формулу (3.195), остаточно знаходимо

$$\bar{n} = e^{\frac{\mu - \varepsilon(\vec{p})}{kT}} \quad (3.200)$$

Формула (3.200) дає можливість обчислити середню кількість молекул класичного ідеального газу в мікростані, який визначається імпульсом \vec{p} і якому відповідає кінетична енергія $\varepsilon(\vec{p})$. Формулу (3.200) називають **розподілом Больцмана** (не плутати з розподілом Больцмана молекул за координатами у зовнішньому полі (3.167)).

Розподіл Больцмана (3.200) узгоджується з розподілом Максвелла. Дійсно, помноживши (3.199) на число мікростанів молекули (див. формули (3.36) та (3.54))

$$dg = \frac{d\gamma}{\Delta\gamma_0} = \frac{4\pi V p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3},$$

отримаємо співвідношення

$$dN = \bar{n} dg = \frac{4\pi N}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp, \quad (3.201)$$

з якого випливає розподіл Максвелла (3.156)

$$\frac{dN}{N} = dw_M = \frac{4\pi}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp.$$

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Венгер Є.Ф., Грибань В.М., Мельничук О.В. Основи теоретичної фізики. К.: Вища школа, 2011. 430 с.
2. И.П. Базаров, Термодинамика. М., Высшая школа, 1986.
3. А.И. Ансельм, Основы статистической физики и термодинамики. М., Наука, 1973.
4. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика. т.5, М., Наука, 1964.
5. Ю.Б. Руммер, М.Ш. Рывкин, Термодинамика статистическая физика и кинетика. М., Наука, 1972.
6. Я.П. Терлецкий, Статистическая физика. М., Высшая школа, 1966.
7. А.М. Федорченко, Теоретична фізика. т.2, К., Вища школа, 1993.
8. Р. Кубо, Статистическая механика. М., Мир, 1967.
9. К. Хуанг, Статистическая механика. М., Мир, 1967.
10. Р. Фейнман, Статистическая механика. М., Мир, 1975.
11. Л.Г. Гречко, В.И. Сугаков, О.Ф. Томасевич, А.М. Федорченко, Сборник задач по теоретической физике. М., Высшая школа, 1984.
12. Задачи по термодинамике и статистической физике. Под ред. Ландсберга. Л., Мир, 1974.