

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 1 Законы термодинамики.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

План лекции:

План лекции:

- Введение

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие
- Нулевой закон термодинамики

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие
- Нулевой закон термодинамики
- Первый закон термодинамики

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие
- Нулевой закон термодинамики
- Первый закон термодинамики
- Идеальный газ

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие
- Нулевой закон термодинамики
- Первый закон термодинамики
- Идеальный газ
- Цикл Карно

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие
- Нулевой закон термодинамики
- Первый закон термодинамики
- Идеальный газ
- Цикл Карно
- Второй закон термодинамики

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие
- Нулевой закон термодинамики
- Первый закон термодинамики
- Идеальный газ
- Цикл Карно
- Второй закон термодинамики
- Цикл Карно

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие
- Нулевой закон термодинамики
- Первый закон термодинамики
- Идеальный газ
- Цикл Карно
- Второй закон термодинамики
- Цикл Карно
- Энтропия

План лекции:

- Введение
- Термодинамические системы
- Тепловое равновесие
- Нулевой закон термодинамики
- Первый закон термодинамики
- Идеальный газ
- Цикл Карно
- Второй закон термодинамики
- Цикл Карно
- Энтропия
- Неравенство Клаузиуса

Продолжительность курса “Термодинамика и статистическая физика” – 2 семестра. В первом семестре рассматривается термодинамика и статистическая физика классических (в основном) систем, во втором – квантовые системы, флуктуации и кинетика.

Программа лекций “Термодинамика и статистическая физика-1”

1. Введение. Тепловое равновесие. Нулевой и первый закон термодинамики. Идеальный газ. [1]
2. Второй закон термодинамики. Цикл Карно. Энтропия. [1]
3. Термодинамические потенциалы, их экстремальные свойства. Термодинамические коэффициенты. Третий закон термодинамики. [1,2]
4. Термодинамика диэлектриков и магнетиков. [1]

5. Статистическая физика. Микроканоническое распределение. Энтропия и температура. [2]
6. Каноническое распределение Гиббса. Флуктуации энергии. [2]
7. Идеальный больцмановский газ. Распределение Максвелла. [1,2]
8. Двухатомные молекулы, вращательные и колебательные степени свободы. Молекулы из одинаковых атомов, орто- и пара-модификации. [1,2]
9. Распределение Гиббса с переменным числом частиц. [2]
10. Условие равновесия при реакциях. Закон действующих масс. Теплота реакции. Ионизационное равновесие. [1,2]
11. Условие равновесия фаз, уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Метастабильные состояния, образование зародышей новой фазы. [1,2]
12. Отсутствие магнетизма классического газа. Парамагнетизм Паули и диамагнетизм Ландау. [2]

- 13. Неидеальные газы, короткодействующий потенциал. Вириальное разложение, газ ван-дер-Ваальса. [2]
- 14. Неидеальные газы, дальнодействующий потенциал. Самосогласованное поле. Термодинамика классической плазмы, дебаевское экранирование. [2]
- 15. Слабые растворы. Осмотическое давление. Соприкосновение фаз растворителя. [2]

Основная литература:

1. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, часть 1. М.: Наука, 1976.

Дополнительная литература:

3. Коткин Г. Л. Лекции по статистической физике. Новосибирск: НГУ, 2003.
4. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970.
5. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967.
6. Коткин Г. Л., Образовский Е. Г. Задачи по статистической физике. Новосибирск: НГУ, 2007.

Задача 1 (сдать до 23-го февраля)

Найти изменение давления и температуры воздуха с высотой для адиабатической атмосферы (в которой давление и плотность в зависимости от высоты удовлетворяют соотношению $P\rho^{-\gamma} = \text{Const}$). Сравнить со случаем изотермической атмосферы.

Задача 2 (сдать до 9-го марта)

Три одинаковых куска металла находятся при температуре 100, 300 и 300°K , теплоемкость каждого куска равна $390 \text{ Дж}/^\circ\text{K}$. Тепло извне не подводится и работа внешних сил не совершается. Используя два тела как резервуары тепла, найти максимальную работу, которую можно извлечь. Используя эту работу, на сколько градусов можно увеличить температуру третьего тела? Как при этом изменится энтропия системы?

Задача 3 (сдать до 23-го марта)

Определить высоту поднятия уровня воды, втягиваемой в вертикальный плоский конденсатор.

Задача 4 (сдать до 6-го апреля)

N шаров движутся на наклонном плоском бильярде, испытывая упругие столкновения друг с другом и бортиками. Определить распределение шаров по высоте (полагая, что верхнего бортика шары не достигают и что размеры шариков достаточно малы). Для замкнутой системы шаров справедливо микроканоническое распределение. Рассмотреть предел $N \gg 1$, $E/N = \text{Const}$, где E – полная энергия всех шаров.

Задача 5 (сдать до 13-го апреля)

Двумерный больцмановский газ находится в потенциале

$$U(x, y) = \begin{cases} \alpha \ln(\rho^2/\rho_0^2) + \beta \rho^2 & \text{при } \rho > a, \\ \alpha \ln(a^2/\rho_0^2) + \beta a^2 & \text{при } \rho < a, \end{cases}$$

где $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$, $\alpha > 0$, $\beta > 0$, ρ_0 – некоторая константа размерности ρ . Исследовать зависимость теплоемкости газа от температуры если а) $a^2\beta/\alpha \gg 1$; б) $a^2\beta/\alpha \ll 1$; в) рассмотреть предельный случай $a \rightarrow 0$.

Задача 6 (сдать до 20-го апреля)

Замкнутая система состоит из двух подсистем A и B . Подсистема A – это N двухуровневых систем (уровни энергии 0 и ω), B – одноатомный больцмановский газ, состоящий из M частиц, заключенный в объем V ($N, M \gg 1$). В начальный момент энергия подсистемы A равна $E_A = \omega(N - q)$, $q \ll N$, энергия подсистемы B равна E_B . Подсистемы привели в тепловой контакт и они пришли в тепловое равновесие. Найти изменение энергий и температур подсистем в двух случаях: а) $N \ll M$, $E_A \ll E_B$; б) $N \gg M$, $E_A \gg E_B$.

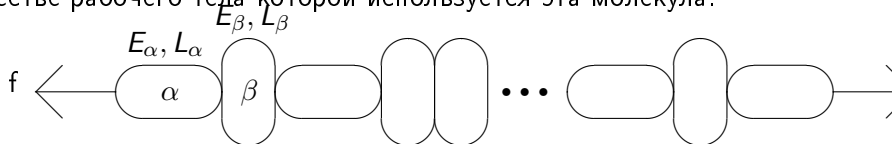
Задача 7 (сдать до 27-го апреля)

Найти изменение скорости звука в парамагнитном газе под действием приложенного магнитного поля.

Задача 8 (сдать до 4-го мая)

Линейная молекула состоит из N элементов. Каждый элемент может находиться в двух состояниях α или β . В состоянии α элемент имеет длину L_α и энергию E_α , в состоянии β — L_β и E_β . Молекула находится в термостате.

- 1) Найти зависимость длины молекулы L от натяжения f и температуры.
- 2) Найти, какое количество тепла получит молекула от термостата при медленном изменении натяжения от f до f_1 .
- 3) В случае $f|L_\alpha - L_\beta| \ll T$ нарисовать цикл Карно для системы, в качестве рабочего тела которой используется эта молекула.



Задача 9 (сдать до 11-го мая)

Примесь дейтерия (D) в естественном водороде (H) составляет 0.015 %. Найти отношение концентраций D_2 и HD при комнатной температуре.

Задача 10 (сдать до 18-го мая)

Сколько тепла выделится в реакции $2O_3 \rightleftharpoons 3O_2$ при $T = 27^\circ C$, $P = 1$ атм? Для оценок принять энергию диссоциации O_2 равной 5,12 эВ, энергию разрыва связи $O_3 \rightarrow O_2 + O$ — равной 1,04 эВ. На сколько изменится найденная величина, если реакция идёт при постоянном объёме?

Задача 11 (сдать до 25-го мая)

Найти уравнение состояния двумерного газа заряженных частиц (N положительных и N отрицательных). Потенциал взаимодействия равен

$$\phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = -q_i q_j \ln(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|),$$

где $q_i = \pm q$ — “заряд” i -ой частицы. Газ заключен в сосуд в виде квадрата $L \times L$.

Оценки

Задания – 30 баллов,

Контрольная работа (конец марта – начало апреля) – 30 баллов.

Письменный экзамен – 40 баллов.

$\Sigma < 40$ – неудовлетворительно (2)

$\Sigma = 40 - 59$ – удовлетворительно (3)

$\Sigma = 60 - 79$ – хорошо (4)

$\Sigma \geq 80$ – отлично (5)

Предмет рассмотрения – макроскопические системы.

Термодинамика использует феноменологический подход, т. е. основана на обобщении опытных данных в законы термодинамики.

Статистическая физика описывает макроскопические системы на основе законов микромира (классическая или квантовая механика).

Каждый подход имеет свои преимущества и недостатки.

Соотношения между различными термодинамическими величинами являются точными, однако термодинамика не является замкнутой наукой, т.е. ее средствами нельзя получить, например, уравнение состояния или теплоемкость. Термодинамика игнорирует флуктуации в равновесии, не позволяет ответить на вопрос о причинах той или иной зависимости (например, почему при нагревании металлический стержень удлиняется, а резиновая полоска сжимается и т.д.).

Статистическая физика в принципе (!) позволяет рассчитать все макроскопические характеристики, однако поскольку она основана на модельных представлениях о микроскопическом строении вещества, то ее выводы являются приближенными.

Оптимальный подход состоит в сочетании статистической физики и термодинамики.

Термодинамика создавалась как “наука о паровозе”, т.е. исследовался вопрос о наиболее рациональном преобразовании тепла в работу. Однако в дальнейшем методы термодинамики были распространены и на другие области науки.

Термодинамика стержней, диэлектриков, магнетиков, излучения, плазмы, воды,

Методы термодинамики и статистической физики применяются в физике полимерных молекул, рассматриваемых как отдельная макроскопическая система с относительно небольшим числом частиц $N \sim 10^4 - 10^9$,

моделях атомов и ядра, ядерных реакций, множественного рождения частиц при столкновениях ядер с большой энергией (начиная с Ферми Э. (кстати, автор учебника по классической термодинамике), Ланау Л.Д. и др.).

Астрофизика и космология ранней вселенной (Гамов Г.).

Ускорительная физика: охлаждение пучка антипротонов электронным пучком (Будкер Г.И.)

Совсем неожиданное применение в физике черных дыр (Bekenstein J.D. (энтропия черной дыры), Hawking S.W.(тепловое излучение черной дыры), см. Новиков И.Д., Фролов В.П. Физика черных дыр, гл. 11. Термодинамика черных дыр.)

Экзотические применения. Mimkes J. Thermodynamic Formulation of Economics,
Sergeev V. The thermodynamic approach to market, arXiv:0803.3432v1.

Термодинамические системы состоят из большого числа частиц $N \sim N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$ Термодинамические системы описываются макроскопическими параметрами, например, давлением, температурой и т.д.

При фиксированных внешних условиях любая термодинамическая система самопроизвольно достигает состояния теплового равновесия. В этом состоянии макроскопические параметры постоянны и нет потоков числа частиц, энергии и т.д.

Свойство транзитивности – если одна система может находиться в равновесии как со второй, так и с третьей системой, то вторая и третья системы будут находиться в равновесии между собой. Следствие – существование важной функции состояния, эмпирической температуры.

Условие равновесия систем 1 и 2 можно записать как

$$f_{1+2}(x_1, x_2) = 0, \quad (1)$$

где x_i – набор параметров, полностью описывающих систему (например давление и объем газа) Аналогично условие равновесия систем 1 и 3 как

$$f_{1+3}(x_1, x_3) = 0 \quad (2)$$

для выполнения условия

$$f_{2+3}(x_2, x_3) = 0 \quad (3)$$

необходимо чтобы

$$f_{1+2}(x_1, x_2) = q_1(x_1) - q_2(x_2) = 0, \quad f_{1+3}(x_1, x_3) = q_1(x_1) - q_3(x_3) = 0. \quad (4)$$

Тогда получаем

$$q_1(x_1) = q_2(x_2) = q_3(x_3) = T = \text{Const} \quad (5)$$

в силу произвольности систем 1, 2, 3 Таким свойством, как известно из опыта, обладает температура. Тогда, например для газа

$$q(V, P) = T \quad (6)$$

представляет уравнение состояния газа.

аддитивность термодинамических величин

Все термодинамические величины либо экстенсивны

$$Q_{1+2} = Q_1 + Q_2, \quad (7)$$

например, внутренняя энергия

$$Q(T, V, N) = Nq(T, V/N), \quad (8)$$

либо интенсивны

$$q_{1+2} = q_1 = q_2, \quad (9)$$

например, давление

$$q(T, V, N) = q(T, V/N) \quad (10)$$

первый закон термодинамики

Рассматриваются только бесконечно малые возмущения равновесных состояний, приводящие к бесконечно малым изменениям равновесных значений термодинамических параметров.

Изменение внешних параметров – работа термодинамической системы

$$\delta A = Xdx = PdV \text{ (для газа)}, \quad (11)$$

Тепловое воздействие через теплопроводящие стенки – количество тепла δQ .

Внутренняя энергия U есть функция равновесного состояния термодинамической системы, тогда как работа и количество переданного тепла зависят от способа перехода от одного равновесного состояния к другому.

Изменение внутренней энергии

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (12)$$

Это первый закон термодинамики

идеальный газ

Простейшая термодинамическая система – идеальный газ. Уравнение состояния связывает давление P с температурой T объемом V и числом частиц N

$$PV = Nk_B T = \nu RT, \quad (13)$$

ν – число молей,

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град}, \quad R = 8.3 \text{ Дж/град} \cdot \text{моль}$$

универсальная газовая постоянная.

Теплоемкость C определяется как

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_x \quad (14)$$

и зависит от условий теплопередачи.

Уравнение состояния

$$PV = \nu RT, \quad (15)$$

служит для определения шкалы температур идеального газа

$$T = \frac{PV}{\nu R}. \quad (16)$$

Для градуировки шкалы в качестве реперных точек Кельвин выбрал точки замерзания и кипения воды и интервал между этими точками содержит 100 единиц.

Если постоянен объем V , то работа не производится и

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v. \quad (17)$$

Первый закон термодинамики можно переписать в виде

$$\delta Q = C_v dT + PdV. \quad (18)$$

Тогда теплоемкость при постоянном давлении равна

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = C_v + R \quad (19)$$

для одного моля газа $\nu = 1$.

Для теплоизолированной системы $\delta Q = 0$. Из первого закона термодинамики получим

$$C_v dT + PdV = C_v dT + RT \frac{dV}{V} = 0 \quad (20)$$

Отсюда при условии постоянства C_v ,

$$C_v \ln T + R \ln V = \text{Const} \quad (21)$$

Имеем

$$TV^{R/C_v} = TV^{\gamma-1} = \text{Const}, \quad PV^\gamma = \text{Const}, \quad (22)$$

где

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1. \quad (23)$$

идеальный газ

Работа при изотермическом процессе $T = \text{Const}$, при увеличении объема газа от V_1 до V_2 равна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (24)$$

Работа при адиабатическом процессе $\delta Q = 0$, при таком же изменении объема газа, равна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1^\gamma dV}{V^\gamma} = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right], \quad (25)$$

где T_1 – начальная температура. При $\gamma \rightarrow 1$ получаем изотермический процесс и последнее выражение для работы переходит в предыдущее.

Цикл Карно

Работа машины Карно (обратимой).

От термостата с температурой T_2 забирается количество тепла Q_2 , термостату с T_1 ($T_1 < T_2$) передается Q_1 и совершается работа

$A = Q_2 - Q_1$. Машина возвращается в исходное состояние - циклическая. Цикл состоит из двух изотерм и двух адиабат.

Можно обратить цикл: от термостата с T_1 забирается тепло Q_1 и передается термостату с T_2 тепло Q_2 , затрачивая работу $A = Q_2 - Q_1$.

Цикл Карно

Для машины Карно, с идеальным газом в качестве рабочего тела, количество тепла Q_2 , получаемое от термостата с температурой T_2 , равно работе при расширении газа от начального объема V_1 до конечного V_2

$$Q_2 = \int_{V_1}^{V_2} P dV = RT_2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (26)$$

поскольку энергия рабочего тела есть функция только температуры. Количество тепла Q_1 , отданное термостату с температурой T_1 , равно работе, затраченной на сжатие газа от начального объема V_3 до конечного V_4

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (27)$$

Но на адиабатах выполняется

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1}, \quad T_2 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1}. \quad (28)$$

Отсюда

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}, \quad (29)$$

и значит

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}. \quad (30)$$

второй закон термодинамики

Формулировка Кельвина

Не существует процессов, единственным результатом которых является полное превращение тепла в работу.

Формулировка Клаузиуса

Не существует процессов, единственным результатом которых является перенос тепла от холодного тела к горячему.

Эквивалентность формулировок:

1) Если не верен первый постулат, то можно забрать какое-то количество тепла от термостата с низкой температурой и превратить его в работу. Эту работу можно превратить в тепло (трением) и передать более горячему телу. В итоге нарушится второй постулат.

второй закон термодинамики

Если неверен второй постулат, то можно перенести количество тепла Q от термостата с температурой T_1 к термостату с $T_2 > T_1$. Затем с помощью машины Карно забрать то же количество тепла Q от термостата с температурой T_2 , совершить работу A и отдать термостату с T_1 какое-то количество тепла $Q_1 < Q$. В итоге: было взято от термостата с T_1 количество тепла $Q - Q_1$ и полностью превращено в работу, без каких-то других изменений.

второй закон термодинамики

КПД (η) машины Карно максимальный.

$$\eta = \frac{A}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (31)$$

Допустим есть другая машина, которая забирает у термостата с T_2 тоже количество теплоты Q_2 (если это не так, то можно использовать большое количество циклов той и другой машины чтобы эти величины сравнялись), а отдает T_1 меньшее количество теплоты $Q'_1 < Q_1$ и совершает работу $A' = Q_2 - Q'_1$. Запустив машину Карно в режиме холодильника, получим, что у термостата T_1 забрали тепло и превратили его в работу без каких-либо других изменений, Это нарушает принцип Кельвина.

Если вторая машина тоже обратима, то получим равенство КПД с машиной Карно. Все обратимые машины работают с одним КПД, т.е.

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q'_1}{Q'_2}. \quad (32)$$

второй закон термодинамики

Таким образом отношение Q_1/Q_2 зависит только от температур T_1, T_2 как универсальная функция

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2). \quad (33)$$

Рассмотрим три термостата с температурами T_1, T_2, T_3 и две обратимые циклические машины, C_1 работает между термостатами с T_1, T_3 , C_2 работает между термостатами с T_2, T_3 ,

C_1 поглощает количество тепла Q_1 при T_1 и отдает Q_3 при T_3 . Тогда

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(T_1, T_3). \quad (34)$$

C_2 поглощает количество тепла Q_2 при T_2 и отдает Q_3 при T_3 . Тогда

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(T_2, T_3). \quad (35)$$

Отсюда

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(T_1, T_3)}{f(T_2, T_3)}. \quad (36)$$

второй закон термодинамики

Объединим две машины в одну, так что первая работает в прямом направлении, а вторая в обратном. При этом количество тепла у термостата с температурой T_3 не меняется. Тогда объединенная обратимая машина работает только между термостатами с T_1 и T_2 . Значит

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(T_1, T_3)}{f(T_2, T_3)} = f(T_1, T_2). \quad (37)$$

В силу произвольности T_3 получаем

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(T_1)}{f(T_2)}. \quad (38)$$

и тогда можно переопределить термодинамическую температуру как отношение

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (39)$$

Это определение температуры совпадает с определением температуры газового термометра.

теорема Клаузиуса

Рассмотрим замкнутый процесс O и докажем, что

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (40)$$

Представим интеграл как предел суммы

$$\oint \frac{dQ}{T} \rightarrow \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}. \quad (41)$$

Рассмотрим n машин Карно, которые работают между температурами T_i и T_0 ($T_0 > T_i$). i -я машина Карно поглощает тепло $Q_i^{(o)}$ от термостата с T_0 и отдает точно количество тепла Q_i , которое было забрано на i -ом участке процесса O . Тогда

$$\frac{Q_i^{(o)}}{T_0} = \frac{Q_i}{T_i}. \quad (42)$$

Итогом совместного процесса будет поглощение тепла

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_i^{(o)} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \quad (43)$$

и совершение работы. Но по второму закону термодинамики это возможно только если $Q_0 \leq 0$, то есть

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (44)$$

Если цикл обратим, то в обратном направлении все Q_i меняют знак и получаем

$$-\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \geq 0. \quad (45)$$

Значит выполнение двух условий дает для обратимого цикла

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (46)$$

Для обратимого процесса из равенства

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (47)$$

следует, что интеграл между какими-то точками цикла не зависит от пути, и следовательно можно определить функцию состояния A

$$S(A) - S(o) = \int_o^A \frac{dQ}{T}, \quad (48)$$

– энтропию с точностью до константы $S(o)$.

Образует цикл, связывающий два состояния A и B двумя путями:
один обратимый

$$\left(\int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_R = S(A) - S(B), \quad (49)$$

другой необратимый

$$\left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I. \quad (50)$$

Поскольку весь цикл необратимый, имеем

$$\oint \frac{dQ}{T} = \left(\int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_R + \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I \leq 0 \quad (51)$$

В итоге для необратимого процесса от состояния A до состояния B получается

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad (52)$$

Если система изолирована, $dQ = 0$, то

$$S(B) \geq S(A), \quad (53)$$

– для любого процесса для изолированной системы энтропия конечного состояния не меньше энтропии начального состояния.

Для обратимого процесса

$$\delta Q = TdS \quad (54)$$

Тогда первый закон термодинамики для газа (жидкости) можно написать в виде

$$dU = TdS - PdV. \quad (55)$$

Отсюда можно получить выражение для энтропии идеального газа ($C_v = \text{Const}$)

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (56)$$

или

$$S(T, V) = C_v \ln T + R \ln V + \text{Const} = C_v \ln (TV^{\gamma-1}) + \text{Const}, \quad (57)$$

а также

$$S(P, T) = C_p \ln T - R \ln P + \text{Const} = C_p \ln (TP^{1/\gamma-1}) + \text{Const}, \quad (58)$$

$$S(P, V) = C_v \ln (PV^{\gamma}) + \text{Const}. \quad (59)$$

Перепишем выражение

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} \quad (60)$$

в виде

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + PdV \right]. \quad (61)$$

Из равенства смешанных производных

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} + P \right) \right] \quad (62)$$

получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P. \quad (63)$$

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 2 Термодинамические потенциалы.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

План лекции:

План лекции:

- Термодинамические потенциалы

План лекции:

- Термодинамические потенциалы
- Экстремальные свойства термодинамических потенциалов

План лекции:

- Термодинамические потенциалы
- Экстремальные свойства термодинамических потенциалов
- Термодинамические неравенства

термодинамические потенциалы: внутренняя энергия

Первый закон термодинамики для газа (жидкости) можно написать в виде

$$dU = TdS - PdV. \quad (64)$$

Внутренняя энергия есть функция состояния и определяется как функция объема V и энтропии S

$$U = U(S, V). \quad (65)$$

Отсюда можно найти температуру и давление

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (66)$$

По аналогии с механикой величину U называют термодинамическим потенциалом.

С помощью преобразования Лежандра можно перейти к другим переменным P, S , определив $H = U + PV$ (энтальпия):

$$dH = d(U + PV) = TdS + VdP \quad (67)$$

и значит

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S. \quad (68)$$

термодинамические потенциалы: свободная энергия

Переменные V, S не самые удобные для описания состояния системы. С помощью преобразования Лежандра можно перейти к другим переменным, например к V, T .

Определим новый термодинамический потенциал $F = U - TS$, называемый свободной энергией. Тогда

$$dF = d(U - TS) = -SdT - PdV \quad (69)$$

и значит

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (70)$$

термодинамические потенциалы: потенциал Гиббса

Наконец введем термодинамический потенциал $\Phi = U - TS + PV$, потенциал Гиббса. Тогда

$$d\Phi = -SdT + VdP \quad (71)$$

и значит

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial P}\right)_T. \quad (72)$$

Используя равенство смешанных производных, получим соотношения Максвелла

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V. \quad (73)$$

Аналогично равенство смешанных производных других потенциалов дают

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (74)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S, \quad (75)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial P} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (76)$$

термодинамические потенциалы: внутренняя энергия

Рассмотрим пример: расширение газа в пустоту. Теплообмена нет, работа не совершается и тогда $U = \text{Const}$, $dU = 0$:

$$TdS - PdV = 0. \quad (77)$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} > 0, \quad (78)$$

то есть энтропия газа возрастает при необратимом процессе расширения газа в пустоту.

термодинамические потенциалы: внутренняя энергия

Записывая

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (79)$$

получим из условия $dU = 0$

$$C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV - P dV = 0 \quad (80)$$

Тогда изменение температуры газа при малом изменении объема есть

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{1}{C_V} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]. \quad (81)$$

Другой пример: процесс Джоуля-Томсона. Газ стационарно прокачивается через пористую перегородку, с одной стороны давление P_2 , с другой давление $P_1 < P_2$. Теплообмена нет, и объем газа V_2 при давлении P_2 переходит через перегородку, занимая объем V_1 при давлении P_1 . Тогда изменение внутренней энергии газа есть

$$U_1 - U_2 = P_2 V_2 - P_1 V_1 \quad (82)$$

Значит $H = U + PV = \text{Const}$ и

$$dH = TdS + VdP = 0. \quad (83)$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_H = -\frac{V}{T} < 0, \quad (84)$$

то есть энтропия газа возрастает при необратимом процессе перехода газа к меньшему давлению.

Записывая

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (85)$$

получим из условия $dH = 0$

$$C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP + V dP = 0 \quad (86)$$

Тогда изменение температуры газа при малом изменении давления есть

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right]. \quad (87)$$

термодинамические потенциалы

Другой способ вывода соотношений между производными термодинамических величин состоит в использовании якобианов.

$$J = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} \quad (88)$$

Напоминание: якобиан дает изменение площади при преобразованиях координат. При переходе от одной пары декартовых координат u, v к другой x, y прямоугольник \vec{du}, \vec{dv} переходит в параллелограмм, образованный векторами

$$\vec{du} = \left(\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y dx, \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x dy \right), \quad \vec{dv} = \left(\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y dx, \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x dy \right)$$

с площадью

$$\vec{du} \times \vec{dv} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} dx dy =$$

$$= \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \right] dx dy.$$

Легко проверить, что выполняются соотношения

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)}, \quad \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y. \quad (89)$$

Другое важное свойство

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \cdot \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)} \quad (90)$$

позволяет переходить от одних переменных к другим.

На прошлой лекции показали, что в цикле Карно работа равна количеству полученного тепла умноженное на КПД. Для бесконечно малого цикла с разностью температур ΔT и количеством полученного тепла ΔQ работа $\Delta P \Delta V$ равна

$$\Delta P \Delta V = \Delta Q \frac{\Delta T}{T} = \Delta T \Delta S,$$

то есть якобиан преобразования от координат (P, V) к координатам (T, S) равен единице.

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1. \quad (91)$$

Это же заключение

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1. \quad (92)$$

можно сделать из любого соотношения Максвелла Например, из

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (93)$$

имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)}, \quad (94)$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)}, \quad (95)$$

то есть

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1. \quad (96)$$

экстремальные свойства

Прошлый раз получили неравенство Клаузиуса

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (97)$$

Образует цикл, связывающий два состояния A и B двумя путями:
один обратимый

$$\left(\int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_R = S(A) - S(B), \quad (98)$$

другой необратимый

$$\left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I. \quad (99)$$

Поскольку весь цикл необратимый, имеем

$$\oint \frac{dQ}{T} = \left(\int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_R + \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I \leq 0 \quad (100)$$

В итоге для необратимого процесса от состояния A до состояния B получается

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad (101)$$

Если система изолирована, $dQ = 0$, то

$$S(B) \geq S(A), \quad (102)$$

– для любого процесса для изолированной системы энтропия конечного состояния не меньше энтропии начального состояния.

Для обратимого процесса

$$\delta Q = TdS \quad (103)$$

Тогда первый закон термодинамики для газа (жидкости) можно написать в виде

$$dU = TdS - PdV. \quad (104)$$

Для необратимого процесса

$$\delta Q \leq TdS \quad (105)$$

Тогда

$$dU \leq TdS - PdV. \quad (106)$$

экстремальные свойства

1. Внутренняя энергия. Если $\delta Q = 0, \delta A = 0$, то

$$\delta S \geq 0. \quad (107)$$

Энтропия возрастает и в равновесии достигает максимума.

2. Свободная энергия. Если $V = \text{Const}, T = \text{Const}$, то

$$\delta F \leq 0. \quad (108)$$

Свободная энергия минимальна в равновесии.

3. Энтальпия. Если $\delta Q = 0, P = \text{Const}$, то

$$\delta H \leq 0. \quad (109)$$

В равновесии минимальна энтальпия.

4. Потенциал Гиббса. Если $P = \text{Const}, T = \text{Const}$, то

$$\delta \Phi \leq 0. \quad (110)$$

В равновесии минимален потенциал Гиббса.

термодинамические неравенства

Рассмотрим небольшую (но макроскопическую) часть системы, находящуюся в равновесии при температуре T_0 и давлении P_0 . В равновесии должен быть минимален потенциал Гиббса и при малом отклонении должна быть положительной величина

$$\delta U - T_0 \delta S + P_0 \delta V. \quad (111)$$

Раскладывая изменение энергии до второго порядка малости по изменениям объема и энтропии, получим условие устойчивости равновесия

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \delta V + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S - T_0 \delta S + P_0 \delta V + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) \delta V \delta S \right] > 0. \quad (112)$$

Линейные члены сокращаются. Запишем

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V, \quad (113)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S. \quad (114)$$

Квадратичная форма

$$ax^2 + 2bxy + cy^2 = a \left(x^2 + 2x \frac{by}{a} + \frac{b^2 y^2}{a^2} \right) + \left(c - \frac{b^2}{a} \right) y^2 \quad (115)$$

является положительно определенной если

$$a > 0, \quad ac > b^2. \quad (116)$$

термодинамические неравенства

В нашем случае $x = \delta S$, $y = \delta V$,

$$a = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \quad (117)$$

$$b^2 - ac = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V < 0. \quad (118)$$

Последнее выражение перепишем в виде

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \end{vmatrix} = \frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} \quad (119)$$

Тогда

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0. \quad (120)$$

Поскольку $C_V > 0$, имеем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0. \quad (121)$$

Другой способ. Выражение

$$\left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \delta V^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \delta S^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) \delta V \delta S \right] > 0. \quad (122)$$

перепишем в виде

$$\begin{aligned} \delta V \left[- \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \delta V - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \delta S \right] + \delta S \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \delta V \right] = \\ = -\delta P \delta V + \delta T \delta S > 0. \end{aligned} \quad (123)$$

термодинамические неравенства

Выберем в качестве независимых переменных V, T . Тогда

$$\delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \delta T, \quad \delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \delta T. \quad (124)$$

Получим

$$-\delta P \delta V + \delta T \delta S = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \delta V^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \delta T^2 > 0, \quad (125)$$

поскольку

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (126)$$

Условие устойчивости принимает вид

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \quad - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0. \quad (127)$$

Если было бы $C_v < 0$, то любые флуктуации температуры увеличивались: в одних областях происходил разогрев, в других - охлаждение.

Если было бы $(\frac{\partial P}{\partial V})_T > 0$, то любые флуктуации плотности увеличивались: при флуктуационном сжатии некоторой области давление в ней уменьшилось и внешнее давление еще больше сжимало эту область, и наоборот при расширении давление возрастало и расширение продолжалось.

термодинамические коэффициенты

Термодинамические коэффициенты характеризуют различные свойства газа (или жидкости), например, коэффициенты объемного расширения

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \alpha_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S, \quad (128)$$

коэффициенты сжимаемости

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S, \quad (129)$$

теплоемкости

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (130)$$

и т.д.

термодинамические коэффициенты

Представим все возможные термодинамические коэффициенты в виде таблицы

$$\begin{vmatrix} (\partial V/\partial P)_T & (\partial P/\partial T)_V & (\partial T/\partial V)_P \\ (\partial S/\partial T)_V & (\partial T/\partial V)_S & (\partial V/\partial S)_T \\ (\partial S/\partial T)_P & (\partial T/\partial P)_S & (\partial P/\partial S)_T \\ (\partial V/\partial P)_S & (\partial P/\partial S)_V & (\partial S/\partial V)_P \end{vmatrix} \quad (131)$$

Между коэффициентами имеется девять соотношений.

1. Произведение коэффициентов в каждой строке равно -1 , всего 4 соотношения.

термодинамические коэффициенты

Например, для $P(V, T)$ из соотношений

$$dP = (\partial P / \partial V)_T dV + (\partial P / \partial T)_V dT, \quad (132)$$

$$dV = (\partial V / \partial P)_T dP + (\partial V / \partial T)_P dT \quad (133)$$

получаем

$$dP = (\partial P / \partial V)_T [(\partial V / \partial P)_T dP + (\partial V / \partial T)_P dT] + (\partial P / \partial T)_V dT. \quad (134)$$

Значит

$$(\partial P / \partial V)_T (\partial V / \partial P)_T = 1, \quad (\partial P / \partial T)_V = -(\partial P / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_P. \quad (135)$$

Отсюда

$$(\partial V / \partial P)_T (\partial P / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_P = -1. \quad (136)$$

2. Еще 4 соотношения Максвелла

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V. \quad (137)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (138)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S, \quad (139)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial P} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (140)$$

3. И одно соотношение дает

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = 1. \quad (141)$$

Остается три независимых коэффициента.

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 3 Термодинамика диэлектриков и магнетиков.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

Термодинамика диэлектриков и магнетиков.

План лекции:

Термодинамика диэлектриков и магнетиков.

План лекции:

- Термодинамика диэлектриков.

Термодинамика диэлектриков и магнетиков.

План лекции:

- Термодинамика диэлектриков.
- Термодинамика магнетиков.

План лекции:

- Термодинамика диэлектриков.
- Термодинамика магнетиков.
- Термодинамика стержней

Рассмотрим простую систему: конденсатор ёмкости \tilde{C} , заполненный диэлектриком, диэлектрическая проницаемость которого зависит от температуры: $\varepsilon(T)$. Конденсатор находится в термостате и медленно заряжается до напряжения φ .

Изменение энергии конденсатора при увеличении заряда на одной из пластин на dq (и уменьшении на столько же — на другой) равно

$$dU = TdS + \varphi dq,$$

где $dQ = TdS$ — теплота, полученная в этом процессе от термостата.

Удобно рассматривать процесс зарядки при постоянной температуре.

Для этого перейдем к свободной энергии

$$F = U - TS,$$

$$dF = -SdT + \varphi dq. \quad (142)$$

Уравнение состояния имеет вид

$$\varphi = q/\tilde{C}(T), \quad \tilde{C}(T) = \tilde{C}_0 \varepsilon(T),$$

где \tilde{C}_0 — электрическая емкость конденсатора.

Находим

$$\Delta F = F(T, q) - F(T, 0) = \frac{q^2}{2\tilde{C}(T)}. \quad (143)$$

Согласно (142), $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_q$, так что из (143)

$$\Delta S = S(T, q) - S(T, 0) = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_q = - \frac{q^2}{2} \frac{d}{dT} \frac{1}{\tilde{C}(T)} = \frac{q^2}{2\tilde{C}_0} \frac{\varepsilon'(T)}{\varepsilon^2}. \quad (144)$$

Получили энтропию как функцию температуры T и заряда q :

$$S = S(T, q) = S(T, 0) + \frac{q^2}{2\tilde{C}_0} \frac{\varepsilon'(T)}{\varepsilon^2}. \quad (145)$$

Используя уравнение состояния, находим

$$S = S(T, \varphi) = S(T, 0) + \frac{\tilde{C}_0 \varphi^2}{2} \varepsilon'(T). \quad (146)$$

Находим теплоемкости

$$C_q = T \left(\frac{\partial S(T, q)}{\partial T} \right)_q = C_0(T, 0) + \frac{q^2}{2\tilde{C}_0} \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon^2} - \frac{2(\varepsilon')^2}{\varepsilon^3} \right), \quad (147)$$

$$C_\varphi = T \left(\frac{\partial S(T, \varphi)}{\partial T} \right)_\varphi = C_0(T, 0) + \frac{\phi^2}{2\tilde{C}_0} \varepsilon'' = C_0(T, 0) + \frac{q^2}{2\tilde{C}_0} \frac{\varepsilon''}{\varepsilon^2} > C_q. \quad (148)$$

Из (142) имеем

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_q, \quad \varphi = \left(\frac{\partial F}{\partial q} \right)_T. \quad (149)$$

Тогда из равенства смешанных производных

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial q \partial T} \right) = - \left(\frac{\partial S}{\partial q} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial q} \right) = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_q \quad (150)$$

получаем

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(q, \varphi)} = 1. \quad (151)$$

Найдем изменение температуры диэлектрика при адиабатической зарядке конденсатора:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \varphi}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(\varphi, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(\varphi, T)} \frac{\partial(\varphi, T)}{\partial(\varphi, S)} = \frac{\partial(q, \varphi)}{\partial(\varphi, T)} \frac{T}{C_\varphi} = -\frac{T}{C_\varphi} \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_\varphi. \quad (152)$$

Для полярного диэлектрика с

$$\varepsilon = 1 + \frac{A}{T}, \quad (153)$$

и уравнения состояния $q = \varphi \tilde{C}_0 \varepsilon(T)$ получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \varphi}\right)_S = -\frac{T \varphi \tilde{C}_0 \varepsilon'(T)}{C_\varphi} = \frac{\varphi \tilde{C}_0 A}{T C_\varphi} > 0. \quad (154)$$

Перейдем к общему случаю изотропного диэлектрика. Если расстояние между пластинами плоского конденсатора равно h , а площадь пластин – A , то

$$\varphi = Eh, \quad D = \frac{4\pi q}{A}, \quad (155)$$

так что

$$\varphi dq = \frac{hA}{4\pi} EdD = \frac{V}{4\pi} EdD, \quad (156)$$

где E – электрическое поле в диэлектрике, D – электрическая индукция, V – объем диэлектрика. Тогда

$$dU = TdS + \frac{V}{4\pi} EdD, \quad (157)$$

Выразим электрическую индукцию через дипольный момент P

$$D = E + \frac{4\pi P}{V}, \quad (158)$$

Тогда определим

$$U^* = U - \frac{VE^2}{8\pi} \quad (159)$$

и

$$dU^* = TdS + EdP, \quad (160)$$

а также

$$dF = -SdT + EdP. \quad (161)$$

Для слабых полей

$$P = \kappa_e(T)E, \quad (162)$$

где восприимчивость κ для полярных диэлектриков имеет вид

$$\kappa_e(T) = \frac{A}{T}. \quad (163)$$

Свободная энергия равна

$$F(P, T) = F(0, T) + \int_0^P \frac{P}{\kappa_e(T)} dP = F(0, T) + \frac{P^2}{2\kappa_e(T)}. \quad (164)$$

Энтропия как функция P, T

$$S(P, T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_P = S_0(0, T) + \frac{\kappa'_e(T) P^2}{2\kappa_e^2(T)}. \quad (165)$$

Отсюда теплоемкость

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = C_0(0, T) + \frac{TP^2}{2\kappa_e^2(T)} \left(\kappa''_e(T) - \frac{(\kappa'_e(T))^2}{2\kappa_e^2(T)} \right). \quad (166)$$

Для $\kappa_e = A/T$

$$S(P, T) = S_0(0, T) - \frac{P^2}{2A}, \quad C_P = C_0. \quad (167)$$

Энтропия как функция E, T

$$S(E, T) = S_0(0, T) + \frac{\kappa'_e(T)E^2}{2}. \quad (168)$$

Отсюда теплоемкость

$$C_E = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E = C_0(0, T) + \frac{TE^2\kappa''_e(T)}{2} > C_P. \quad (169)$$

Для $\kappa_e = A/T$

$$S(E, T) = S_0(0, T) - \frac{E^2 A}{2T^2}, \quad C_E = C_0 + \frac{E^2 A}{T^2}. \quad (170)$$

Магнитное поле не производит работы над движущимися зарядами ($\vec{F}_m \perp \vec{v}$). При включении магнитного поля возникают электрические поля, которые совершают работу над токами -источниками магнитного поля:

$$[\nabla \times \vec{E}] = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}. \quad (171)$$

Работа в единицу времени в единице объема электрического поля \vec{E} над током \vec{j} есть $\vec{E} \cdot \vec{j}$. Подставляя

$$\vec{j} = \frac{c}{4\pi} [\vec{\nabla} \times \vec{H}] \quad (172)$$

получим

$$\vec{E} \vec{j} = \frac{c}{4\pi} \vec{E} \cdot [\vec{\nabla} \times \vec{H}] = \frac{c}{4\pi} \left(\vec{\nabla} \cdot [\vec{E} \times \vec{H}] - \vec{H} \cdot [\vec{\nabla} \times \vec{E}] \right) = \frac{1}{4\pi} \vec{H} \cdot \delta \vec{B}. \quad (173)$$

Используя соотношение

$$B = H + \frac{4\pi}{V}M, \quad (174)$$

где M – намагниченность, и вводя термодинамическую функцию

$$U^* = U - \frac{V}{8\pi}H^2, \quad (175)$$

изменение энергии при намагничивании вещества в магнитном поле H на dM равно

$$dU^* = TdS + HdM,$$

где $dQ = TdS$ — теплота, полученная в этом процессе от термостата, M — магнитный момент тела.

Рассмотрим процесс намагничивания при постоянной температуре.
Для этого перейдем к свободной энергии

$$F = U^* - TS,$$

$$dF = -SdT + HdM \quad (176)$$

Уравнение состояния для парамагнетиков имеет вид (закон Кюри)

$$M = \kappa_m H = \frac{AH}{T}.$$

Изменение свободной энергии при постоянной температуре равно

$$\Delta F = \int_0^H H' d\kappa_m H' = \frac{\kappa_m H^2}{2} = \frac{M^2}{2\kappa_m} \quad (177)$$

Энтропия равна

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_M = S_0 + \frac{\kappa'_m(T) M^2}{2\kappa_m^2} = S_0 + \frac{\kappa'_m(T) H^2}{2}, \quad (178)$$

а теплоемкость при постоянном магнитном моменте тела

$$C_M = C_0 + \frac{T \kappa''_m M^2}{2\kappa_m^2} - \frac{T (\kappa'_m)^2 M^2}{\kappa_m^3}. \quad (179)$$

Теплоемкость при постоянном магнитном поле

$$C_H = C_0 + \frac{T \kappa''_m H^2}{2} > C_M. \quad (180)$$

Используя закон Кюри для магнитной восприимчивости

$$\kappa_m = \frac{A}{T}, \quad (181)$$

получим выражение для энтропии

$$S = S_0 + \frac{\kappa'_m(T)H^2}{2} = S_0 - \frac{AH^2}{2T^2} = S_0 - \frac{M^2}{2A}. \quad (182)$$

Тогда теплоемкость при постоянном магнитном моменте тела

$$C_M = C_0, \quad C_0 = T \frac{\partial S_0}{\partial T} \quad (183)$$

а теплоемкость при постоянном магнитном поле

$$C_H = C_0 + \frac{AH^2}{T^2} > C_M. \quad (184)$$

Если

$$C_M = C_0 = \text{Const}, \quad (185)$$

то

$$S(M, T) = C_M \ln T - \frac{M^2}{2A} + \text{Const}. \quad (186)$$

Отсюда

$$S(M, H) = C_M \ln \left(\frac{H}{M} \right) - \frac{M^2}{2A} + \text{Const}'. \quad (187)$$

термодинамика стержней

Изменение энергии при растяжении стержня силой f при увеличении длины стержня на dl равно

$$dU = TdS + fdl, \quad (188)$$

где $dQ = TdS$ — теплота, полученная в этом процессе от термостата. Аналогия с газом $f \rightarrow -P, l \rightarrow V$

Уравнение состояния (связь силы, длины и температуры) имеет более сложный вид по сравнению с идеальным газом. Закон Гука

$$\frac{l(T, f) - l(T, 0)}{l(T, 0)} = \frac{f}{E\sigma}, \quad (189)$$

E — модуль Юнга, σ — площадь поперечного сечения стержня.

Тепловое расширение

$$l(T, 0) = l(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0)], \quad (190)$$

коэффициент теплового расширения $\alpha \sim 10^{-5}$ град $^{-1}$. Тогда

$$f = E\sigma \left(\frac{l}{l_0} [1 - \alpha(T - T_0)] - 1 \right). \quad (191)$$

Из

$$dU = TdS + fdl, \quad (192)$$

имеем

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_l, \quad f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_S, \quad (193)$$

так что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_S = \left(\frac{\partial f}{\partial S} \right)_l, \rightarrow \frac{\partial(T, S)}{\partial(l, f)} = 1. \quad (194)$$

Найдем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial f} \right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(f, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(f, T)} \frac{\partial(f, T)}{\partial(f, S)} = -\frac{T}{C_f} \frac{\partial(f, l)}{\partial(f, T)} = -\frac{T}{C_f} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f. \quad (195)$$

Из уравнения состояния

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f \approx l_0 \alpha, \quad (196)$$

так что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_S = -\frac{T l_0 \alpha}{C_f}. \quad (197)$$

При увеличении нагрузки стержень охлаждается.

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 4 Статистическая физика. Микроканоническое распределение.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

Термодинамика диэлектриков и магнетиков.

План лекции:

План лекции:

- Статистическое описание макросистем.

План лекции:

- Статистическое описание макросистем.
- Энтропия.

План лекции:

- Статистическое описание макросистем.
- Энтропия.
- Тепловое взаимодействие. Температура.

Статистическое описание макросистем

Статистическая физика описывает поведение макроскопических систем, состоящих из большого числа частиц $\sim N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$. Для такой системы пытаться решить уравнения движения (Ньютона или Шредингера) – задача безнадежная и бессмысленная. Последнее ввиду того, что на самом деле нам нужно не точное решение, а небольшое число характеристик, являющихся средними по системе, например давление, средняя энергия, намагниченность и т.д. Рассмотрим изолированную систему, находящуюся в равновесии. Макросостояние системы задается внешними параметрами, например, магнитным полем, в котором находятся частицы, размером сосуда, содержащего газ, и начальным условием. Заданное макросостояние может быть получено множеством микросостояний, которые по разному описываются в классической и квантовой механике,

Статистическое описание макросистем

Начнем с квантовой механики. В этом случае микросостояние характеризуется квантовыми числами.

Например, система из N частиц со спином $1/2$, локализованных в узлах атомной решетки, во внешнем магнитном поле H – указанием ориентации спина $\sigma_i = \pm 1$ каждой из i частиц по направлению внешнего магнитного поля или против; уровни энергии $\epsilon_i = \mp \mu H$.
Заданием квантовых чисел

$$(n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}; \dots, n_{Nx}, n_{Ny}, n_{Nz}), \quad n_i = 1, 2, 3, \dots$$

для N частиц идеального газа в ящике размером $L_x \times L_y \times L_z$. Уровни энергии

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_{1x}^2}{L_x^2} + \frac{n_{1y}^2}{L_y^2} + \frac{n_{1z}^2}{L_z^2} + \dots + \frac{n_{Nx}^2}{L_x^2} + \frac{n_{Ny}^2}{L_y^2} + \frac{n_{Nz}^2}{L_z^2} \right).$$

Полностью изолированных систем нет, всегда имеется очень слабое взаимодействие с окружающей средой, достаточное для того чтобы вызвать переходы между микросостояниями. Из-за переходов между микросостояниями необходим статистический подход, в котором можно указать вероятность найти систему в том или ином микросостоянии.

Измеряемой макроскопической величиной является среднее по достаточно большому промежутку времени.

Вместо усреднения по времени для данной системы можно представить большой набор одинаковых систем (ансамбль), имеющих одно и тоже макроскопическое состояние, реализуемое всеми возможными микросостояниями, и проводить усреднение по ансамблю. Предполагается, что эти два типа усреднения приведут к одинаковому результату (эргодическая гипотеза). Тогда вероятность найти систему в определенном микросостоянии вычисляется как отношение числа систем в ансамбле, имеющих данное микросостояние, к полному числу систем в ансамбле.

Основной постулат статистической физики состоит в том, что в равновесии вероятность найти любое микросостояние одинакова. С другой стороны, если в начальный момент вероятность найти допустимые микросостояния не одинакова, то система находится в неравновесном состоянии и будет со временем стремиться к равновесию.

Простой пример: рассмотрим сначала два уровня с одинаковыми энергиями. Пусть вероятность перехода в единицу времени из первого состояния во второе равна w . Согласно квантовой механике вероятность обратного перехода такая же. Тогда вероятности найти систему в состояниях 1 и 2 определяются уравнениями

$$\frac{dp_1}{dt} = -wp_1 + wp_2; \quad \frac{dp_2}{dt} = wp_1 - wp_2. \quad (198)$$

Если в начальный момент система находилась в неравновесном состоянии с $p_1 = 1, p_2 = 0$, то решение системы будет иметь вид

$$p_1(t) = \frac{1}{2} (1 + e^{-2wt}) ; \quad p_2(t) = \frac{1}{2} (1 - e^{-2wt}) \quad (199)$$

и со временем система придет к равновесию $p_1 = p_2 = 1/2$.
Обобщение на систему с N уровнями:

$$\frac{dp_1}{dt} = -w(N-1)p_1 + w(p_2 + \dots p_N) ; \quad (200)$$

$$\frac{dp_2}{dt} = -w(N-1)p_2 + w(p_1 + p_3 + \dots p_N) \dots \quad (201)$$

Используя условие нормировки $\sum_i p_i = 1$, получим уравнение

$$\frac{dp_1}{dt} = -wNp_1 + w \quad (202)$$

и аналогично для других вероятностей p_2, \dots . Если в начальный момент система находилась в неравновесном состоянии с

$p_1 = 1, p_2 = \dots = p_N = 0$, то решение системы будет иметь вид

$$p_1(t) = \frac{1}{N} \left(1 + (N-1)e^{-Nwt} \right); \quad p_2(t) = p_3(t) = \dots = \frac{1}{N} \left(1 - e^{-Nwt} \right) \quad (203)$$

и со временем система придет к равновесию $p_1 = p_2 = \dots = p_N = 1/N$.

Число реализаций данного макросостояния называется статистическим весом данного макросостояния.

Статистический вес - огромное число, поэтому удобнее рассматривать его логарифм, который называется энтропией S данного макросостояния. Тот факт, что определенная таким образом энтропия совпадает с энтропией, введенной в термодинамике, проверяется сравнением следствий из этого определения, которые будут получены далее.

Статистическое описание макросистем

Пример:

Рассмотрим систему из N магнитных моментов μ , которые могут быть ориентированы либо вверх, либо вниз по выделенному направлению, внешнему магнитному полю.

Макросостояние такой системы можно охарактеризовать указанием среднего магнитного момента

$$M = \mu(N_+ - N_-), \quad (204)$$

где N_+ , N_- – число магнитных моментов, направленных вверх и вниз соответственно. Данное макросостояние может быть реализовано большим числом различных микросостояний, описываемых детальным указанием какие именно магнитные моменты направлены вверх, а какие вниз. Число реализаций данного макросостояния есть

$$g(N_+, N_-) = \frac{N!}{N_+! N_-!} \quad (205)$$

и называется статистическим весом данного макросостояния.

Основной постулат статистической физики состоит в том, что в равновесии вероятность найти любое микросостояние одинакова и равна

$$p = \frac{1}{g(N_+, N_-)}. \quad (206)$$

Статистический вес - огромное число, поэтому удобнее рассматривать его логарифм, который называется энтропией S данного микросостояния.

Введем для удобства величину m , определяемую соотношением

$$2m = N_+ - N_-. \quad (207)$$

Энтропия как функция m имеет максимум при $m = 0$. Вблизи максимума можно записать

$$S(m, N) = \ln g(m, N) \approx \ln g(0, N) + \frac{m^2}{2} \frac{\partial^2 \ln g}{\partial m^2} \Big|_{m=0} = \ln g(0, N) - \frac{2m^2}{N}, \quad (208)$$

где величины m , N_+ , N_- рассматриваются как непрерывные переменные и использовано приближенное равенство

$$\frac{\partial \ln n!}{\partial n} \approx \ln n, \quad (n \gg 1). \quad (209)$$

Тогда

$$g(m, N) \approx g(0, N) \exp(-2m^2/N) \quad (210)$$

и видно, что относительная ширина максимума g имеет значение

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta m)^2\rangle}}{N} \sim N^{-1/2} \ll 1. \quad (211)$$

Рассмотрим две, сначала изолированные, системы, находящиеся в макросостояниях с энтропией $S_1(E_1)$, $S_2(E_2)$.

Приведем теперь эти системы в тепловой контакт, т.е. позволим обмениваться энергией, но так, что полная энергия остается постоянной. Обмен энергией происходит за счет очень слабого взаимодействия между системами.

Природа устроена так, что изолированная система (в данном случае – объединенная система), предоставленная сама себе, стремится достичь макросостояний, которые могут быть реализованы наибольшим числом способов, иначе говоря, к состояниям с максимальной энтропией.

Пусть первая система передала второй небольшое количество тепла δE . Тогда изменение полной энтропии равно

$$S_1(E_1 - \delta E) + S_2(E_2 + \delta E) - S_1(E_1) - S_2(E_2) \approx \delta E \left(-\frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right). \quad (212)$$

Если системы находятся в равновесии, энтропия максимальна, то

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}. \quad (213)$$

ТЕПЛОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Если системы не находятся в равновесии, то полная энтропия должна возрастать. В этом случае энергия будет передаваться от первой системы ко второй $\delta E > 0$, если выполняется условие

$$\delta E \left(-\frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) > 0, \quad (214)$$

то есть

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} < \frac{\partial S_2}{\partial E_2}. \quad (215)$$

Тогда определение температуры

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S_i}{\partial E_i} \quad (216)$$

согласуется с определением температуры в термодинамике (в равновесии температуры одинаковы, тепло передается от горячего тела к холодному).

Пример:

Рассмотрим две, сначала изолированные, системы, находящиеся в макросостояниях (m_1, N_1) , (m_2, N_2) . Во внешнем магнитном поле их энергии равны $E_1 = -2m_1\mu H$ и $E_2 = -2m_2\mu H$ (пренебрегая слабым взаимодействием между магнитными моментами частиц).

Приведем теперь эти системы в тепловой контакт, т.е. позволим обмениваться энергией, но так, что полная энергия остается постоянной. Обмен энергией происходит за счет очень слабого взаимодействия между магнитными моментами.

Объединенная система, предоставленная сама себе, будет стремиться достичь макросостояний, которые могут быть реализованы наибольшим числом способов, иначе говоря, к состояниям с максимальной энтропией.

Для состояния системы

$$G(m, N) = g(m_1, N_1)g(m_2, N_2) \approx C \exp(-2m_1^2/N_1 - 2m_2^2/N_2), \quad (217)$$

где $C = g(0, N_1)g(0, N_2)$, условие максимума дает

$$\frac{\partial \ln g_1}{\partial m_1} = \frac{\partial \ln g_2}{\partial m_2}. \quad (218)$$

Это эквивалентно соотношению

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{1}{T_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{1}{T_2}, \quad (219)$$

т.е. известное условие равенства температур в тепловом равновесии.

температура

Выразим энтропию системы через энергию $E = -2m\mu H$:

$$S = S_0 - \frac{2m^2}{N} = S_0 - \frac{E^2}{2N\mu^2 H^2}. \quad (220)$$

Из определения температуры

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = -\frac{E}{N\mu^2 H^2} \quad (221)$$

получим

$$E = -\frac{N\mu^2 H^2}{T} = -MH. \quad (222)$$

Отсюда следует закон Кюри для парамагнетиков

$$M = \kappa_m H = \frac{N\mu^2}{T} H, \quad \kappa_m = \frac{A}{T} = \frac{N\mu^2}{T}. \quad (223)$$

Тогда энтропия равна

$$S = S_0 - \frac{E^2}{2N\mu^2 H^2} = S_0 - \frac{N\mu^2 H^2}{2T^2} = S_0 - \frac{M^2}{2N\mu^2}. \quad (224)$$

адиабатическое размагничивание

Практическое применение полученных формул: достижение низких температур методом адиабатического размагничивания.

Парамагнитная соль редкоземельного элемента охлаждается с помощью жидкого гелия до температуры $T_0 \sim 1^0 K$. Найдём как будет изменяться энтропия при включении магнитного поля при постоянной температуре. Из полученного выражения для энтропии

$$S = S_0 - \frac{\mu^2 H^2 N}{2 T^2} \quad (225)$$

видно, что при увеличении магнитного поля энтропия уменьшается и значит система отдаёт тепло термостату.

После достижения большого значения магнитного поля систему теплоизолируют и адиабатически выключают магнитное поле. При $S = \text{Const}$ конечная температура T_f системы определяется (если пренебречь изменением S_0) из

$$T_f = T_0 \frac{H_f}{H_0} \sim 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}, \quad (226)$$

если начальное магнитное поле $H_0 = 10^4$ Гс, а конечное поле, создаваемое собственными магнитными моментами, $H_f = 10^2$ Гс.

Система большого числа магнитных моментов может рассматриваться как модель термостата, если с ней взаимодействует другая система гораздо меньших размеров. Найдём вероятность найти малую систему на уровне с энергией ε_i , считая этот уровень не вырожденным. Эта вероятность $p(\varepsilon_i)$ пропорциональна числу состояний термостата с энергией $E_0 - \varepsilon_i$:

$$p(\varepsilon_i) \sim \Gamma(E_0 - \varepsilon_i) = e^{S(E_0 - \varepsilon_i)} \sim e^{-\varepsilon_i/T}, \quad (227)$$

поскольку для $E_0 \gg \varepsilon_i$

$$S(E_0 - \varepsilon_i) \approx S_0 - \frac{\partial S}{\partial E_0} \varepsilon_i = S_0 - \frac{\varepsilon_i}{T}. \quad (228)$$

В качестве примера системы, взаимодействующей с термостатом, рассмотрим одну частицу со спином $1/2$ и магнитным моментом μ во внешнем магнитном поле H . Найдем средний магнитный момент частицы

$$\bar{\mu} = \sum_i p(\varepsilon_i) \mu_i, \quad (229)$$

где уровни энергии $\varepsilon_i = \pm \mu H$, а возможные значения магнитного момента $\pm \mu$. Вероятность есть

$$p(\pm \mu H) = \frac{1}{Z} e^{\mp \mu H/T}, \quad (230)$$

а величина Z определяется из условия нормировки

$$p(\mu H) + p(-\mu H) = \frac{1}{Z} \left[e^{-\mu H/T} + e^{\mu H/T} \right] = 1. \quad (231)$$

Значит

$$\bar{\mu} = \frac{\mu e^{\mu H/T} - \mu e^{-\mu H/T}}{e^{\mu H/T} + e^{-\mu H/T}} = \mu \operatorname{th}(\mu H/T). \quad (232)$$

Для $\mu H \ll T$ получаем закон Кюри

$$\bar{\mu} \approx \frac{\mu^2 H}{T}. \quad (233)$$

Если $T \ll \mu H$, то

$$\bar{\mu} \rightarrow \mu. \quad (234)$$

Рассмотрим подход на основе классической механики.

Микроскопическое состояние классической системы задается обобщенными координатами и импульсами: $(q, p) = (q_i, p_i)$, где индекс i пробегает $3N$ значений для системы из N частиц. Для замкнутой системы уравнения движения Гамильтона имеют вид:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (235)$$

H – гамильтониан. Эволюцию системы можно изобразить движением точки в $6N$ -мерном фазовом пространстве. Поскольку полностью замкнутых систем не бывает, траектория движения системы со временем будет много раз проходить через любой малый объем фазового пространства, доступный системе (на систему могут быть наложены ограничения). Можно ввести вероятность найти систему в любом элементе фазового объема

$$dW(p, q) = \rho(p, q)d\Gamma, \quad d\Gamma \equiv dqdp. \quad (236)$$

Плотность вероятности (или функция распределения) нормирована условием

$$\int \rho(p, q) d\Gamma = 1. \quad (237)$$

Среднее значение любой функции $F(q, p)$ координат и импульсов находится по формуле

$$\bar{F} = \int F(q, p) \rho(p, q) d\Gamma. \quad (238)$$

Однако вместо прослеживания временной эволюции одной системы удобней рассмотреть множество одинаковых систем (ансамбль), распределенных в фазовом пространстве с плотностью $\rho(q, p)$. Напишем уравнение непрерывности для числа точек ансамбля в фазовом пространстве (число систем в ансамбле постоянно):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q_i} (\dot{q}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{p}_i \rho) = 0. \quad (239)$$

Поскольку из уравнений Гамильтона следует, что

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0, \quad (240)$$

получим уравнение Лиувилля

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (241)$$

Значит функция распределения не меняется вдоль траектории в фазовом пространстве и является интегралом движения.

Рассмотрим две части системы, которые можно считать в течении некоторого промежутка времени независимыми. Тогда вероятность найти всю систему в элементе фазового объема $d\Gamma$ есть

$$\rho(q, p)d\Gamma = \rho_1 d\Gamma_1 \rho_2 d\Gamma_2, \rightarrow \rho(q, p) = \rho_1 \rho_2. \quad (242)$$

Значит величина

$$\ln \rho(q, p) = \ln \rho_1 + \ln \rho_2 \quad (243)$$

является аддитивной и поэтому функция распределения должна быть функцией аддитивного интеграла движения – энергии. Другие аддитивные интегралы движения – импульс и момент импульса обычно фиксированы.

Из-за условия нормировки

$$\int \rho(p, q) d\Gamma = 1. \quad (244)$$

функцию распределения изолированной системы можно записать в виде

$$\rho(p, q) = C \delta(E_0 - E(q, p)), \quad (245)$$

где E_0 – фиксированная энергия изолированной системы. Это распределение называется микроканоническим.

Применим микроканоническое распределение для нахождения функции распределения по энергии для одной частицы идеального газа.

Вероятности найти частицы в элементе фазового объема $d^3p_1 d^3r_1 \dots d^3p_N d^3r_N$ есть

$$P d^3p_1 d^3r_1 \dots d^3p_N d^3r_N = A \delta(E_0 - \varepsilon_1 - \dots - \varepsilon_N) d^3p_1 d^3r_1 \dots d^3p_N d^3r_N, \quad (246)$$

где A и далее B, C – нормировочные константы. Замечая, что

$$d^3p = 4\pi p^2 dp = 2\pi 2mp d\frac{p^2}{2m} = 2\pi(2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (247)$$

можно найти функцию распределения по энергиям F , проинтегрировав P по пространственным координатам

$$F(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) \sqrt{\varepsilon_1} d\varepsilon_1 \dots \sqrt{\varepsilon_N} d\varepsilon_N = B \delta(E_0 - \varepsilon_1 - \dots - \varepsilon_N) \sqrt{\varepsilon_1} d\varepsilon_1 \dots \sqrt{\varepsilon_N} d\varepsilon_N \quad (248)$$

Функция распределения по энергиям для одной частицы $w(\varepsilon_1)$ находится интегрированием функции F по энергиям $N - 1$ частиц

$$w(\varepsilon_1) = B \int \dots \int \delta(E_0 - \varepsilon_1 - \dots - \varepsilon_N) \sqrt{\varepsilon_2} d\varepsilon_2 \dots \sqrt{\varepsilon_N} d\varepsilon_N \quad (249)$$

После замены переменных $\varepsilon_i = x_i(E_0 - \varepsilon_1)$ выражение для функции распределения w принимает вид

$$\begin{aligned} w(\varepsilon_1) &= B(E_0 - \varepsilon_1)^{3N/2-5/2} \int \dots \int \delta(1 - x_2 - \dots - x_N) \sqrt{x_2} dx_2 \dots \sqrt{x_N} dx_N = \\ &= C(E_0 - \varepsilon_1)^{3N/2-5/2} \end{aligned} \quad (250)$$

Вероятность найти частицу в интервале энергий $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ равна

$$w(\varepsilon_1) \sqrt{\varepsilon_1} d\varepsilon_1 = C(E_0 - \varepsilon_1)^{3N/2-5/2} \sqrt{\varepsilon_1} d\varepsilon_1. \quad (251)$$

В соответствии с определением температуру системы можно найти, если учесть, что интеграл по всем энергиям $N \gg 1$ частиц дает зависимость статвеса от полной энергии E_0 , т.е. $\Gamma(E_0) \sim E_0^{3N/2}$. Тогда энтропия равна

$$S = \ln \Gamma = (3N/2) \ln E_0 + \text{Const}, \quad (252)$$

а температура при $N \rightarrow \infty$

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE_0} = \frac{3N}{2E_0} \quad (253)$$

Средняя энергия на одну частицу равна $E_0/N = 3T/2$.

Для фиксированной средней энергии, приходящейся на одну частицу $E_0/N = \text{Const} = 3T/2$ при $N \rightarrow \infty$ распределение по энергии переходит в больцмановское

$$w(\varepsilon_1) \sim \left(1 - \frac{\varepsilon_1}{3NT/2}\right)^{3N/2} \rightarrow e^{-\varepsilon/T}. \quad (254)$$

Вероятность найти частицу в интервале энергий $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ равна

$$w(\varepsilon_1)\sqrt{\varepsilon_1}d\varepsilon_1 \sim \left(1 - \frac{\varepsilon_1}{3NT/2}\right)^{3N/2} \sqrt{\varepsilon_1}d\varepsilon_1 \rightarrow e^{-\varepsilon/T} \sqrt{\varepsilon_1}d\varepsilon_1. \quad (255)$$

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 5 Статистическая физика. Каноническое распределение.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

Каноническое распределение.

План лекции:

Каноническое распределение.

План лекции:

- Микроканоническое распределение в классической статистике.

Каноническое распределение.

План лекции:

- Микроканоническое распределение в классической статистике.
- Энтропия.

Каноническое распределение.

План лекции:

- Микроканоническое распределение в классической статистике.
- Энтропия.
- Каноническое распределение Гиббса.

Рассмотрим подход на основе классической механики.

Микроскопическое состояние классической системы задается обобщенными координатами и импульсами: $(q, p) = (q_i, p_i)$, где индекс i пробегает $3N$ значений для системы из N частиц. Для замкнутой системы уравнения движения Гамильтона имеют вид:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (256)$$

H – гамильтониан. Эволюцию системы можно изобразить движением точки в $6N$ -мерном фазовом пространстве. Поскольку полностью замкнутых систем не бывает, траектория движения системы со временем будет много раз проходить через любой малый объем фазового пространства, доступный системе (на систему могут быть наложены ограничения). Можно ввести вероятность найти систему в любом элементе фазового объема

$$dW(p, q) = \rho(p, q)d\Gamma, \quad d\Gamma \equiv dqdp. \quad (257)$$

Плотность вероятности (или функция распределения) нормирована условием

$$\int \rho(p, q) d\Gamma = 1. \quad (258)$$

Среднее значение любой функции $F(q, p)$ координат и импульсов находится по формуле

$$\bar{F} = \int F(q, p) \rho(p, q) d\Gamma. \quad (259)$$

Однако вместо прослеживания временной эволюции одной системы удобней рассмотреть множество одинаковых систем (ансамбль), распределенных в фазовом пространстве с плотностью $\rho(q, p)$. Напишем уравнение непрерывности для числа точек ансамбля в фазовом пространстве (число систем в ансамбле постоянно):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q_i} (\dot{q}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{p}_i \rho) = 0. \quad (260)$$

Поскольку из уравнений Гамильтона следует, что

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0, \quad (261)$$

получим уравнение Лиувилля

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (262)$$

Значит функция распределения не меняется вдоль траектории в фазовом пространстве и является интегралом движения.

Рассмотрим две части системы, которые можно считать в течении некоторого промежутка времени независимыми. Тогда вероятность найти всю систему в элементе фазового объема $d\Gamma$ есть

$$\rho(q, p)d\Gamma = \rho_1 d\Gamma_1 \rho_2 d\Gamma_2, \rightarrow \rho(q, p) = \rho_1 \rho_2. \quad (263)$$

Значит величина

$$\ln \rho(q, p) = \ln \rho_1 + \ln \rho_2 \quad (264)$$

является аддитивной и поэтому функция распределения должна быть функцией аддитивного интеграла движения – энергии. Другие аддитивные интегралы движения – импульс и момент импульса обычно фиксированы.

Из-за условия нормировки

$$\int \rho(p, q) d\Gamma = 1. \quad (265)$$

функцию распределения изолированной системы можно записать в виде

$$\rho(p, q) = C \delta(E_0 - E(q, p)), \quad (266)$$

где E_0 – фиксированная энергия изолированной системы. Это распределение называется микроканоническим.

Применим микроканоническое распределение для нахождения функции распределения по энергии для одной частицы идеального газа.

Вероятности найти частицы в элементе фазового объема $d^3p_1 d^3r_1 \dots d^3p_N d^3r_N$ есть

$$P d^3p_1 d^3r_1 \dots d^3p_N d^3r_N = A \delta(E_0 - \varepsilon_1 - \dots - \varepsilon_N) d^3p_1 d^3r_1 \dots d^3p_N d^3r_N, \quad (267)$$

где A и далее B, C – нормировочные константы. Замечая, что

$$d^3p = 4\pi p^2 dp = 2\pi 2mp d\frac{p^2}{2m} = 2\pi(2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (268)$$

можно найти функцию распределения по энергиям F , проинтегрировав P по пространственным координатам

$$F(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) \sqrt{\varepsilon_1} d\varepsilon_1 \dots \sqrt{\varepsilon_N} d\varepsilon_N = B \delta(E_0 - \varepsilon_1 - \dots - \varepsilon_N) \sqrt{\varepsilon_1} d\varepsilon_1 \dots \sqrt{\varepsilon_N} d\varepsilon_N \quad (269)$$

Функция распределения по энергиям для одной частицы $w(\varepsilon_1)$ находится интегрированием функции F по энергиям $N - 1$ частиц

$$w(\varepsilon_1) = B \int \dots \int \delta(E_0 - \varepsilon_1 - \dots - \varepsilon_N) \sqrt{\varepsilon_2} d\varepsilon_2 \dots \sqrt{\varepsilon_N} d\varepsilon_N \quad (270)$$

После замены переменных $\varepsilon_i = x_i(E_0 - \varepsilon_1)$ выражение для функции распределения w принимает вид

$$\begin{aligned} w(\varepsilon_1) &= B(E_0 - \varepsilon_1)^{3N/2-5/2} \int \dots \int \delta(1 - x_2 - \dots - x_N) \sqrt{x_2} dx_2 \dots \sqrt{x_N} dx_N = \\ &= C(E_0 - \varepsilon_1)^{3N/2-5/2} \end{aligned} \quad (271)$$

Вероятность найти частицу в интервале энергий $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ равна

$$w(\varepsilon_1) \sqrt{\varepsilon_1} d\varepsilon_1 = C(E_0 - \varepsilon_1)^{3N/2-5/2} \sqrt{\varepsilon_1} d\varepsilon_1. \quad (272)$$

В соответствии с определением температуру системы можно найти, если учесть, что интеграл по всем энергиям $N \gg 1$ частиц дает зависимость статвеса от полной энергии E_0 , т.е. $\Gamma(E_0) \sim E_0^{3N/2}$. Тогда энтропия равна

$$S = \ln \Gamma = (3N/2) \ln E_0 + \text{Const}, \quad (273)$$

а температура при $N \rightarrow \infty$

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE_0} = \frac{3N}{2E_0} \quad (274)$$

Средняя энергия на одну частицу равна $E_0/N = 3T/2$.

Для фиксированной средней энергии, приходящейся на одну частицу $E_0/N = \text{Const} = 3T/2$ при $N \rightarrow \infty$ распределение по энергии переходит в больцмановское

$$w(\varepsilon_1) \sim \left(1 - \frac{\varepsilon_1}{3NT/2}\right)^{3N/2} \rightarrow e^{-\varepsilon/T}. \quad (275)$$

Вероятность найти частицу в интервале энергий $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ равна

$$w(\varepsilon_1)\sqrt{\varepsilon_1}d\varepsilon_1 \sim \left(1 - \frac{\varepsilon_1}{3NT/2}\right)^{3N/2} \sqrt{\varepsilon_1}d\varepsilon_1 \rightarrow e^{-\varepsilon/T} \sqrt{\varepsilon_1}d\varepsilon_1. \quad (276)$$

Распределение Максвелла

Для классических систем распределения по координатам и скоростям являются независимыми. Также независимыми являются распределения по отдельным компонентам скорости.

Вероятность найти компоненту скорости в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$ равна

$$dW_{v_x} = A e^{-mv_x^2/2T} dv_x. \quad (277)$$

Нормировочная постоянная A находится из условия

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A e^{-mv_x^2/2T} dv_x = A \sqrt{\frac{2\pi T}{m}} = 1, \quad (278)$$

отсюда

$$dW_{v_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} e^{-mv_x^2/2T} dv_x. \quad (279)$$

Распределение Максвелла

Распределение по трем компонентам скорости имеет вид

$$dW_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} dv_x dv_y dv_z. \quad (280)$$

В сферических координатах распределение становится

$$dW_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi. \quad (281)$$

Распределение по абсолютному значению скорости получится после интегрирования по углам

$$dW_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 dv. \quad (282)$$

Среднеквадратичное значение скорости находим из

$$\langle v^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 p(v) dv \quad (283)$$

Распределение Максвелла

Введем обозначение $\alpha = m/2T$. Тогда

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} v^2 e^{-\alpha v^2} v^2 dv}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v^2} v^2 dv} = -\frac{d}{d\alpha} \ln(Z), \quad (284)$$

где

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v^2} v^2 dv = \alpha^{-3/2} I_0, \quad (285)$$

а интеграл I_0 не зависит от α . Значит

$$\langle v^2 \rangle = -\frac{d}{d\alpha} \ln(\alpha^{-3/2} I_0) = \frac{3}{2\alpha} = \frac{3T}{m}. \quad (286)$$

Распределение Максвелла

Из распределения по скоростям

$$dW_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 dv. \quad (287)$$

после замены $v^2 = 2\varepsilon/m$ получится распределение по энергии

$$dW_\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon/T} \sqrt{\frac{\varepsilon}{T}} \frac{d\varepsilon}{T}. \quad (288)$$

Моменты степени n равны

$$\int_0^\infty \varepsilon^n dW_\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} T^n \Gamma(n + 3/2), \quad (289)$$

где Γ – гамма-функция Эйлера:

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty x^{z-1} e^{-x} dx, \quad \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma(z+1) = z\Gamma(z). \quad (290)$$

Например, $\langle \varepsilon \rangle = 3T/2$, $\langle \varepsilon^2 \rangle = 15T^2/4$.

Распределение Максвелла

Найдем число столкновений со стенкой в единицу времени. Если нормаль к стенке направлена вдоль оси x , то число столкновений в единицу времени с единичной площадью равно

$$\nu = n_0 \int_0^{\infty} v_x dW_{v_x} = n_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \int_0^{\infty} v_x e^{-mv_x^2/2T} dv_x = n_0 \sqrt{\frac{T}{2\pi m}}, \quad (291)$$

где n_0 – концентрация частиц.

Давление есть сила на единицу площади. Рассматриваем столкновение каждого атома со стенкой как упругое, получая

$$P = n_0 \int_0^{\infty} v_x 2mv_x dW_{v_x} = n_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \int_0^{\infty} 2mv_x^2 e^{-mv_x^2/2T} dv_x = n_0 T. \quad (292)$$

Распределение Максвелла

Пример:

Рассмотрим два сосуда с идеальным разреженным газом, имеющие разные температуры T_1 и T_2 и соединенные трубкой, длина которой много меньше длины свободного пробега. В равновесии должны быть одинаковы потоки числа частиц, тогда

$$n_1 \sqrt{\frac{T_1}{2\pi m}} = n_2 \sqrt{\frac{T_2}{2\pi m}}. \quad (293)$$

Отсюда отношение равновесных концентраций частиц n и давлений P равно

$$\frac{n_1}{n_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}, \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1 T_1}{n_2 T_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}. \quad (294)$$

Распределение Максвелла

Найдем число столкновений ν_{12} атомов разных типов друг с другом в единице объема в единицу времени. Эта величина зависит от относительной скорости атомов. Перейдем от переменных \vec{v}_1, \vec{v}_2 к относительной скорости \vec{v}_r и скорости центра масс \vec{V} :

$$\vec{v}_r = \vec{v}_1 - \vec{v}_2, \quad \vec{V} = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2}. \quad (295)$$

Тогда

$$\frac{m_1}{2} \vec{v}_1^2 + \frac{m_2}{2} \vec{v}_2^2 = \frac{m}{2} \vec{v}_r^2 + \frac{M}{2} \vec{V}^2, \quad (296)$$

где $m = m_1 m_2 / M$ – приведенная масса, а $M = m_1 + m_2$. Искомое число столкновений ν_{12} равно

$$\nu_{12} = n_1 n_2 \int v_r \sigma(v_r) dW_1 dW_2, \quad (297)$$

где $\sigma(v_r)$ – эффективное сечение столкновений.

Распределение Максвелла

Переходя в распределении Максвелла к относительной скорости и скорости центра масс. получим

$$dW_1 dW_2 \sim \exp \left[-\frac{m}{2T} \vec{v}_r^2 - \frac{M}{2T} \vec{V}^2 \right]. \quad (298)$$

После интегрирования по скорости центра масс (от которой сечение столкновения не зависит), имеем

$$\nu_{12} = 4\pi n_1 n_2 \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v_r^3 \sigma(v_r) e^{-mv_r^2/2T} dv_r. \quad (299)$$

Если искать число столкновений одинаковых частиц, то следует заменить $n_1 n_2$ на $n^2/2$, чтобы не учитывать одно столкновение одинаковых частиц дважды.

каноническое распределение

Микроканоническое распределение трудно использовать во многих практических задачах ввиду сложной комбинаторики. Кроме того, во многих случаях физика задачи предполагает обмен энергией системы с ее окружением. Поэтому удобнее рассматривать канонический ансамбль, в котором система обменивается энергией с термостатом, представляющим макроскопическое тело с энергией E_0 и числом частиц N_0 много большими соответствующих параметров рассматриваемой системы.

Считаем, что система имеет дискретные уровни энергии и найдем вероятность $p(E_i)$ найти систему на уровне с энергией E_i . Эта величина пропорциональна числу доступных микросостояний объединенной системы, состоящей из термостата и рассматриваемого тела

$$p(E_i) \sim G_t(E_0 - E_i) = e^{S_t(E_0 - E_i)}, \quad (300)$$

где G_t – статистический вес термостата, $S_t = \ln G_t$ – энтропия термостата.

Раскладывая энтропию термостата

$$S_t(E_0 - E_i) \approx S_t(E_0) - E_i \frac{\partial S_t}{\partial E_0} = S_t(E_0) - \frac{E_i}{T}, \quad (301)$$

где T – температура термостата. Следующий член разложения мал:

$$\frac{E_i^2}{2} \frac{\partial^2 S_t}{\partial E_0^2} = -\frac{E_i^2}{2C_t T^2} \ll \frac{E_i}{T}, \quad (302)$$

Нормированная вероятность равна

$$p(E_i) = \frac{1}{Z} e^{-E_i/T}, \quad (303)$$

где

$$Z = \sum_i e^{-E_i/T} \quad (304)$$

называется статистической суммой.

Средняя энергия

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-E_i/T} = -\frac{d}{d\beta} \ln Z, \quad (305)$$

где $\beta = 1/T$. Флуктуации энергии

$$\Delta E^2 = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \right)^2 = -\frac{d\bar{E}}{d\beta} = C_v T^2. \quad (306)$$

Для макроскопической системы относительные флуктуации энергии малы

$$\frac{\Delta E^2}{(\bar{E})^2} \sim \frac{1}{C_v} \sim \frac{1}{N}. \quad (307)$$

Если рассматриваемое тело является макроскопической системой с числом частиц $N \gg 1$, то уровни энергии расположены очень близко друг к другу и энергию можно рассматривать как непрерывную переменную. Заменим сумму по дискретным состояниям на интеграл по энергии, обозначив число состояний в интервале dE через $g(E)dE$. Величина $g(E)$ является быстро растущей функцией от энергии (обычно $g \sim E^{\alpha N}$, $\alpha \sim 1$), в то время как $\exp(-E/T)$ быстро убывает с ростом энергии. Тогда

$$Z \approx \int_0^{\infty} g(E) e^{-E/T} dE = \int_0^{\infty} e^{\ln g(E) - E/T} dE, \quad (308)$$

где $\ln g(E) \approx \alpha N \ln E$

каноническое распределение

Подынтегральное выражение имеет резкий максимум при значении энергии $E = \bar{E}$, определяемой из условия

$$\frac{d}{dE} \left(\ln g(E) - \frac{E}{T} \right) = 0, \rightarrow \frac{\alpha N}{E} - \frac{1}{T} = 0, \rightarrow \bar{E} = \alpha NT. \quad (309)$$

Ширина максимума ΔE оценивается из

$$\frac{d^2}{dE^2} \left(\ln g(E) - \frac{E}{T} \right) (\Delta E)^2 \sim 1 \rightarrow (\Delta E)^2 \sim \alpha NT. \quad (310)$$

Значит можно приближенно вычислить интеграл методом Лапласа

$$Z \approx \sqrt{2\pi(\Delta E)^2} e^{\ln g(\bar{E}) - \bar{E}/T}. \quad (311)$$

Число состояний в интервале ΔE равно

$$\Gamma \approx g(\bar{E})\Delta E, \rightarrow S(E) = \ln g(\bar{E}) + \ln \Delta E. \quad (312)$$

где S – энтропия, а последний член мал.

Получим

$$\ln Z = -\frac{\bar{E} - TS(\bar{E})}{T} + \ln \Delta E. \quad (313)$$

Для макроскопической системы последним слагаемым можно пренебречь, поскольку средняя энергия и энтропия системы пропорциональны числу частиц N , а последний член $\sim \ln N \ll N$. Значит свободная энергия системы равна

$$F = U - TS = -T \ln Z, \quad (314)$$

где $U = \bar{E}$.

Таким образом, вычислив статистическую сумму Z как функцию температуры T и объема V , можно найти все термодинамические величины.

Пример.

Рассмотрим одномерный гармонический осциллятор.

$$u(x) = \frac{m}{2}\omega^2 x^2. \quad (315)$$

При высоких температурах функции распределения по импульсам и координатам являются независимыми:

$$w(x)dx = \frac{1}{Z_u} e^{-u(x)/T} dx, \quad Z_u = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m\omega^2 x^2/2T} dx \sim T^{1/2}, \quad (316)$$

Отсюда

$$\left\langle \frac{m}{2}\omega^2 x^2 \right\rangle = \frac{T}{2}, \quad \langle x^2 \rangle = \frac{T}{m\omega^2}. \quad (317)$$

$$w(p)dp = \frac{1}{Z_p} e^{-p^2/2mT} dp, \quad Z_p = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2/2mT} dp \sim T^{1/2}. \quad (318)$$

Отсюда

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{T}{2}, \quad \langle p^2 \rangle = mT, \quad (319)$$

При низких температурах необходимо использовать квантовый подход. Энергия отсчитывается от основного уровня гармонического осциллятора. Статистическая сумма равна

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega n/T} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha}}, \quad (320)$$

$\alpha = \hbar\omega/T$. Средняя энергия

$$\bar{E} = \frac{-d \ln Z}{d\beta} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}, \quad (321)$$

теплоемкость

$$C = \frac{d\bar{E}}{dT} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/T}}{(e^{\hbar\omega/T} - 1)^2}. \quad (322)$$

При $T \ll \hbar\omega$ теплоемкость $C \rightarrow 0$, при $T \gg \hbar\omega$ теплоемкость $C \rightarrow 1$.

Найдем

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | x^2 | n \rangle e^{-\hbar\omega n/T}. \quad (323)$$

Удобно выразить операторы координаты и импульса через операторы уничтожения \hat{a} и рождения \hat{a}^\dagger :

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}). \quad (324)$$

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \quad [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1. \quad (325)$$

Получим

$$\langle n|x^2|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}(2n+1), \quad \langle n|p^2|n\rangle = \frac{\hbar m\omega}{2}(2n+1). \quad (326)$$

Значит

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) e^{-\hbar\omega n/T} = \frac{\hbar}{2m\omega} \left(\frac{2e^{-\alpha}}{1-e^{-\alpha}} + 1 \right), \quad (327)$$

где использовано

$$\frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\alpha n} = -\frac{d}{Z d\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n} = -\frac{d}{d\alpha} \ln Z = \frac{e^{-\alpha}}{1-e^{-\alpha}}. \quad (328)$$

Итак

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2T} \right). \quad (329)$$

Аналогично

$$\langle p^2 \rangle = \frac{\hbar m \omega}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega}{2T} \right). \quad (330)$$

При низких температурах $T \ll \hbar \omega$

$$\langle x^2 \rangle \approx \frac{\hbar}{2m\omega}, \quad \langle p^2 \rangle \approx \frac{\hbar m \omega}{2}, \quad (331)$$

где использовали $\operatorname{cth} \alpha \approx 1$ для $\alpha \gg 1$.

При высоких температурах $T \gg \hbar \omega$

$$\langle x^2 \rangle \approx \frac{T}{m\omega^2}, \quad \langle p^2 \rangle \approx mT, \quad (332)$$

где использовали $\operatorname{cth} \alpha \approx 1/\alpha$ для $\alpha \ll 1$. Воспроизвели классический результат.

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 6 Статистическая физика. Распределение Больцмана.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

Распределение Больцмана.

План лекции:

Распределение Больцмана.

План лекции:

- Каноническое распределение в классической и квантовой статистике.

Распределение Больцмана.

План лекции:

- Каноническое распределение в классической и квантовой статистике.
- Идеальный больцмановский газ.

Распределение Больцмана.

План лекции:

- Каноническое распределение в классической и квантовой статистике.
- Идеальный больцмановский газ.
-

каноническое распределение

В качестве примера применения канонического распределения рассмотрим одномерный гармонический осциллятор в контакте с термостатом. Практический пример – колебания атомов в твердом теле или в молекуле, которые можно разложить по нормальным колебаниям. Потенциальная энергия

$$u(x) = \frac{m}{2} \omega^2 x^2. \quad (333)$$

При высоких температурах применима классическая статистика. Функции распределения по импульсам и координатам являются независимыми:

$$w(x)dx = \frac{1}{Z_u} e^{-u(x)/T} dx, \quad Z_u = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m\omega^2 x^2/2T} dx \sim T^{1/2}, \quad (334)$$

Отсюда

$$\left\langle \frac{m}{2} \omega^2 x^2 \right\rangle = \frac{T}{2}, \quad \langle x^2 \rangle = \frac{T}{m\omega^2}. \quad (335)$$

$$w(p)dp = \frac{1}{Z_p} e^{-p^2/2mT} dp, \quad Z_p = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2/2mT} dp \sim T^{1/2}. \quad (336)$$

Отсюда

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{T}{2}, \quad \langle p^2 \rangle = mT, \quad (337)$$

При низких температурах необходимо использовать квантовый подход. Энергия отсчитывается от основного уровня гармонического осциллятора. Статистическая сумма равна

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega n/T} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha}}, \quad (338)$$

$\alpha = \hbar\omega/T$. Средняя энергия

$$\bar{E} = \frac{-d \ln Z}{d\beta} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}, \quad (339)$$

теплоемкость

$$C = \frac{d\bar{E}}{dT} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/T}}{(e^{\hbar\omega/T} - 1)^2}. \quad (340)$$

При $T \ll \hbar\omega$ теплоемкость $C \rightarrow 0$, при $T \gg \hbar\omega$ теплоемкость $C \rightarrow 1$.

Найдем среднеквадратичное смещение

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | x^2 | n \rangle e^{-\hbar\omega n/T}. \quad (341)$$

Удобно выразить операторы координаты и импульса через операторы уничтожения \hat{a} и рождения \hat{a}^\dagger :

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}). \quad (342)$$

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \quad [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1.. \quad (343)$$

Получим

$$\langle n|x^2|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}(2n+1), \quad \langle n|p^2|n\rangle = \frac{\hbar m\omega}{2}(2n+1). \quad (344)$$

Значит

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) e^{-\hbar\omega n/T} = \frac{\hbar}{2m\omega} \left(\frac{2e^{-\alpha}}{1-e^{-\alpha}} + 1 \right), \quad (345)$$

где использовано

$$\frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\alpha n} = -\frac{d}{Z d\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n} = -\frac{d}{d\alpha} \ln Z = \frac{e^{-\alpha}}{1-e^{-\alpha}}. \quad (346)$$

Итак

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2T} \right). \quad (347)$$

Аналогично

$$\langle p^2 \rangle = \frac{\hbar m \omega}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega}{2T} \right). \quad (348)$$

При низких температурах $T \ll \hbar \omega$

$$\langle x^2 \rangle \approx \frac{\hbar}{2m\omega}, \quad \langle p^2 \rangle \approx \frac{\hbar m \omega}{2}, \quad (349)$$

где для $\alpha \gg 1$ приближенно $\operatorname{cth} \alpha \approx 1$.

При высоких температурах $T \gg \hbar \omega$

$$\langle x^2 \rangle \approx \frac{T}{m\omega^2}, \quad \langle p^2 \rangle \approx mT, \quad (350)$$

где для $\alpha \ll 1$ приближенно $\operatorname{cth} \alpha \approx 1/\alpha$. Воспроизвели классический результат.

Полученный результат можно использовать для качественного рассмотрения эффекта Мессбауэра.

Возбужденные ядра атомов испускают гамма-излучение. При излучении ядро испытывает отдачу, так что энергия гамма-излучения E_γ для свободного ядра будет равна

$$E_\gamma = E_0 - R \approx E_0 - \frac{E_0^2}{2Mc^2}, \quad (351)$$

где E_0 – разность энергий возбужденного и основного состояния ядра, R – энергия отдачи, M – масса ядра. В результате уменьшения энергии гамма-излучение уже не может поглотиться такими же ядрами, находящимися в основном состоянии, поскольку сечение поглощения имеет очень узкую ширину.

Например, для ядра ^{57}Fe для энергии излучения $E_0 = 14.4 \text{ КэВ}$, энергия отдачи $R = 2 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$, а ширина резонансной кривой поглощения $\Gamma = 6 \cdot 10^{-8} \text{ эВ}$. Однако если излучающее ядро находится в связанном состоянии в кристаллической решетке, то есть вероятность, что ядро после излучения гамма-кванта останется в том же колебательном состоянии и отдачу примет на себя весь кристалл. Тогда энергия отдачи будет ничтожно мала и испущенное гамма-излучение может поглотиться другими ядрами в основном состоянии, находящимися также в кристаллической решетке.

Вероятность ядру, испустившему гамма-квант, остаться в том же колебательном состоянии $|n\rangle$ равна

$$P_{n \rightarrow n} = \left| \langle n | e^{-ikx} | n \rangle \right|^2 \approx \left| 1 - \frac{k^2}{2} \langle n | x^2 | n \rangle \right|^2, \quad (352)$$

где $k = p_\gamma/\hbar = E_\gamma/\hbar c$ и в качестве оси x выбрано направление испускания гамма-кванта (приближение верно для “мягкого” гамма-излучение). Усредняя полученную величину по больцмановскому распределению, получим вероятность испускания гамма-кванта без отдачи

$$P_0 = \frac{1}{Z} \sum_n (1 - k^2 \langle n | x^2 | n \rangle) e^{-n\hbar\omega/T} \approx e^{-k^2 \langle x^2 \rangle} = e^{-R/\hbar\omega}. \quad (353)$$

Для реального кристалла следовало бы учесть весь спектр возможных колебаний, то есть просуммировать независимые вклады всех нормальных колебаний. В этом случае получается результат

$$P_0 = e^{-3R/2\theta_D}, \quad (354)$$

где θ_D – характерная для каждого кристалла энергия колебаний – температура Дебая.

Приложение: Чтобы найти функцию распределения по координате $w(x)$ для квантового осциллятора, находящегося в контакте с термостатом, удобно вычислить характеристическую функцию

$$\langle e^{-ikx} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | e^{-ikx} | n \rangle e^{-\beta \hbar \omega n}. \quad (355)$$

Выражая координату x через операторы рождения и уничтожения, получим

$$\langle n | e^{-ikx} | n \rangle = \langle n | e^{\alpha(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)} | n \rangle, \quad (356)$$

где

$$\alpha = -ik \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}. \quad (357)$$

Используем известное тождество

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} e^{-[\hat{A},\hat{B}]/2}, \quad (358)$$

если коммутатор $[\hat{A}, \hat{B}]$ – число. Имеем

$$\langle n | e^{\alpha \hat{a}} = \sum_{r=0}^{\infty} \langle n | \frac{(\alpha \hat{a})^r}{r!} = \sum_{r=0}^{\infty} \langle n+r | \frac{(\alpha)^r}{r!} \sqrt{\frac{(n+r)!}{n!}}, \quad (359)$$

Аналогично

$$e^{\alpha \hat{a}^\dagger} |n\rangle = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(\alpha \hat{a}^\dagger)^s}{s!} |n\rangle = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(\alpha)^s}{s!} \sqrt{\frac{(n+s)!}{n!}} |n+s\rangle, \quad (360)$$

Поскольку

$$\langle n+r || n+s \rangle = \delta_{r,s}, \quad (361)$$

получим

$$\langle n | e^{\alpha(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)} | n \rangle = e^{-\alpha^2/2} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(\alpha^2)^s}{(s!)^2} \frac{(n+s)!}{n!}, \quad (362)$$

Тогда

$$\frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | e^{\alpha(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)} | n \rangle e^{-n\beta\hbar\omega} = e^{-\alpha^2/2} \frac{1}{Z} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(\alpha^2)^s}{s!} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+s)!}{s!n!} e^{-n\beta\hbar\omega}, \quad (363)$$

Последняя сумма есть

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+s)!}{s!n!} e^{-n\beta\hbar\omega} = \frac{1}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{s+1}}. \quad (364)$$

Значит

$$\frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | e^{\alpha(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)} | n \rangle e^{-n\beta\hbar\omega} = e^{-\alpha^2/2} \frac{1}{Z(1 - e^{-\beta\hbar\omega})} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(\alpha^2)^s}{s!(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^s}. \quad (365)$$

Итого

$$\frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | e^{\alpha(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)} | n \rangle e^{-n\beta\hbar\omega} = e^{-\alpha^2/2 + \alpha^2/(1 - e^{-\beta\hbar\omega})} = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle / 2}, \quad (366)$$

где

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2T} \right). \quad (367)$$

Если характеристическая функция имеет гауссово распределение

$$\phi(k) = \langle e^{-ikx} \rangle = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle / 2} \quad (368)$$

то и сама функция распределения

$$w(x) = \int e^{ikx} \phi(k) dk = \sqrt{\frac{1}{2\pi \langle x^2 \rangle}} e^{-x^2 / 2 \langle x^2 \rangle} = \quad (369)$$

$$= \sqrt{\frac{m\omega}{\pi \hbar} \operatorname{th}(\hbar\omega / 2T)} e^{-(x^2 m\omega / \pi \hbar) \operatorname{th}(\hbar\omega / 2T)}. \quad (370)$$

является гауссовой.

каноническое распределение

Рассмотрим более сложный пример ангармонического осциллятора с потенциалом

$$u(x) = ax^2 + bx^4. \quad (371)$$

Используем классическую статистику. В области $|x| < x_0 = \sqrt{a/b}$ доминирует первый член, в области $|x| > x_0$ – второй. Определим характерную температуру

$$T_0 \sim ax_0^2 \sim bx_0^4 \sim \frac{a^2}{b}. \quad (372)$$

Тогда при низких температурах $T \ll T_0$ основной вклад в статистический интеграл будет давать квадратичный член потенциала

$$Z_u = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u/T} dx \approx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2/T} dx \sim T^{1/2}. \quad (373)$$

каноническое распределение

Средняя потенциальная энергия будет равна

$$\bar{u} = \frac{T}{2}, \quad (374)$$

а вклад в теплоемкость от потенциальной энергии $C_u = 1/2$.

При высоких температурах $T \gg T_0$ основной вклад в статистический интеграл будет давать второй член потенциала

$$Z_u \approx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-bx^4/T} dx \sim T^{1/4}. \quad (375)$$

Средняя потенциальная энергия будет равна

$$\bar{u} = \frac{T}{4}, \quad (376)$$

а вклад в теплоемкость от потенциальной энергии $C_u = 1/4$.

Найдем поправку к теплоемкости при низких $T \ll T_0$ температурах. Существенный вклад в статистический интеграл дает область

$$\frac{ax^2}{T} \leq 1, \quad (377)$$

в которой величина

$$\frac{bx^4}{T} \ll 1. \quad (378)$$

Тогда

$$Z_u \approx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2/T} \left(1 - \frac{bx^4}{T}\right) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} - \frac{b}{T} \frac{d^2}{d\alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \sqrt{\frac{\pi T}{a}} \left(1 - \frac{3bT}{4a^2}\right), \quad (379)$$

где $\alpha = a/T$.

Средняя потенциальная энергия равна

$$\bar{u} = T^2 \frac{d \ln Z_u}{dT} \approx \frac{T}{2} - \frac{3bT^2}{4a^2}, \quad (380)$$

а вклад в теплоемкость

$$C_u = \frac{1}{2} - \frac{3bT}{2a^2}. \quad (381)$$

При высоких температурах $T \gg T_0$ аналогичное вычисление дает

$$C_u = \frac{1}{4} + \frac{\Gamma(3/4)}{4\Gamma(1/4)} \frac{a}{\sqrt{bT}}. \quad (382)$$

Распределение Больцмана

В качестве другого примера использования канонического распределения рассмотрим идеальный газ из N частиц в ящике размера L_x, L_y, L_z при температуре T и вычислим для него термодинамические величины. Уровни энергии частицы

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad (383)$$

где $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$. Статистическая сумма для одной частицы есть

$$Z_1 = \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\varepsilon/T}. \quad (384)$$

Для ящика макроскопических размеров плотность уровней энергии очень высока, а движение является квазиклассическим, поэтому удобно перейти от суммирования по дискретным уровням энергии к интегрированию в фазовом пространстве.

Распределение Больцмана

Из выражения для энергии для одномерного случая

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \quad (385)$$

получаем

$$n_x = \frac{L_x \sqrt{2m\varepsilon}}{\pi \hbar}, \rightarrow dn_x = \frac{L_x dp_x}{2\pi \hbar}, \quad (386)$$

где дополнительный множитель 2 в знаменателе появился из-за того, что одному значению энергии ε соответствуют два значения импульса $\pm \sqrt{2m\varepsilon}$. Если система находится во внешнем поле, характерный масштаб изменения которого много больше длины волны частицы, то число состояний в физически малой области фазового пространства $dx dp_x$ дается выражением

$$dn_x = \frac{dx dp_x}{2\pi \hbar}. \quad (387)$$

Распределение Больцмана

Обобщение на три измерения очевидно

$$dn = \frac{d^3 r d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (388)$$

Для достаточно разреженного газа вероятность двум и более частицам оказаться на одном и том же уровне ничтожно мала, значит можно провести для каждой из N частиц независимое суммирование. Однако следует учесть, что нам нужны только различные конфигурации, то есть поделить полученный результат на число перестановок тождественных частиц $N!$:

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!}, \quad (389)$$

где

$$Z_1 = \int e^{-\varepsilon/T} \frac{d^3 r d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V 2\pi (2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\varepsilon/T} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (390)$$

Распределение Больцмана

Итого

$$Z_N = \left(\frac{eV}{N} \right)^N \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}, \quad (391)$$

где использовали $N! \approx (N/e)^N$. Свободная энергия равна

$$F = -T \ln Z_N = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (392)$$

Отсюда получаем давление

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NT}{V} \quad (393)$$

и энтропию как функцию температуры и объема

$$S(V, T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = N \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} N. \quad (394)$$

Распределение Больцмана

Энтропия как функция температуры и давления равна

$$S(P, T) = N \ln \left[\frac{eT}{P} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2}N. \quad (395)$$

Отсюда находим теплоемкости при постоянном объеме и давлении

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}N, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2}N, \quad (396)$$

Следует отметить экстенсивность энтропии

$$S(V, T) \sim N \ln \left(\frac{V}{N} \right), \quad S(P, T) \sim N. \quad (397)$$

Распределение Больцмана

Зависимость

$$S(V, T) \sim N \ln \left(\frac{V}{N} \right), \quad (398)$$

полученная с помощью методов статистической механики, разрешает парадокс Гиббса. Найдем изменение энтропии при смешивании газов из одинаковых частиц, первоначально имеющих объемы V_1 , V_2 и число частиц N_1 , N_2 , но одинаковые температуры и давления.

Получим

$$\Delta S = N_1 \ln \left[\frac{(V_1 + V_2)N_1}{(N_1 + N_2)V_1} \right] + N_2 \ln \left[\frac{(V_1 + V_2)N_2}{(N_1 + N_2)V_2} \right] = 0. \quad (399)$$

В термодинамике было найдено выражение

$$S(V, T) \sim N \ln V, \quad (400)$$

которое приводило к парадоксу Гиббса.

Распределение Больцмана

Найдем другие термодинамические потенциалы. Средняя энергия

$$U = -\frac{d}{d\beta} \ln Z_N = \frac{d}{d\beta} N \ln \beta^{3/2} = \frac{3}{2} NT. \quad (401)$$

Энергия зависит только от температуры и не зависит от объема, как и положено идеальному газу. Энтальпия

$$H = U + PV = \frac{5}{2} NT. \quad (402)$$

Потенциал Гиббса

$$\Phi = F + PV = -NT \ln \left[\frac{T}{P} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (403)$$

Распределение Больцмана

Другой способ вычисления давления. Исходим из выражения

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad (404)$$

получая вклад в давление от одной частицы

$$P_1 = \frac{\bar{F}_x}{L_y L_z} = \frac{1}{L_y L_z} \frac{(-1)}{Z} \sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{\partial \varepsilon}{\partial L_x} e^{-\varepsilon/T}, \quad (405)$$

где

$$Z = \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\varepsilon/T} = Z_x Z_y Z_z. \quad (406)$$

а например

$$Z_x = \sum_{n_x} e^{-\hbar^2 \pi^2 n_x^2 / (2m T L_x^2)} \approx \int_0^\infty e^{-\beta \hbar^2 \pi^2 n_x^2 / (2m L_x^2)} dn_x \sim \beta^{-1/2}. \quad (407)$$

Распределение Больцмана

Тогда

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{1}{V} \frac{(-1)}{Z_x} \sum_{n_x} 2 \frac{\hbar^2 \pi^2 n_x^2}{2mL_x^2} e^{-\beta \hbar^2 \pi^2 n_x^2 / (2mL_x^2)} = \\ &= -\frac{2}{V} \frac{d}{d\beta} \ln Z_x = \frac{T}{V}. \end{aligned} \quad (408)$$

Для идеального газа вклады всех частиц независимы, поэтому полное давление есть

$$P = \frac{NT}{V}. \quad (409)$$

Распределение Больцмана

Критерий применимости больцмановского распределения. Доступный фазовый объем при данных температуре T и объеме V , который занимают частицы газа,

$$\Delta\Gamma \sim V (mT)^{3/2} \quad (410)$$

должен быть гораздо больше минимального фазового объема, доступного N частицам

$$\Delta\Gamma_0 \sim N\hbar^3, \quad (411)$$

Распределение Больцмана

Иначе

$$\frac{N}{V} \ll \left(\frac{mT}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (412)$$

Для применимости больцмановской статистики требуется маленькая плотность и высокая температура. Эквивалентное утверждение: характерная длина волны де Бройля должна быть много меньше среднего расстояния между частицами

$$\frac{\hbar}{\bar{p}} \sim \frac{\hbar}{\sqrt{mT}} \ll \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}. \quad (413)$$

Распределение Больцмана

В случае когда число доступных состояний в фазовом пространстве становится сравнимым с числом частиц, необходимо учитывать квантовые эффекты, связанные с симметрией волновых функций относительно перестановки частиц.

Например электроны (фермионы), при $T \rightarrow 0$ заполняют все низшие уровни энергии вплоть до максимальной, называемой энергией Ферми E_F , причем на каждый уровень помещается по два электрона с разными проекциями спина. При повышении температуры электроны вблизи энергии Ферми в энергетическом слое толщиной порядка T могут занять у термостата энергию порядка T . В результате энергия системы увеличится на величину

$$\Delta E \sim NT^2/E_F. \quad (414)$$

Тогда теплоемкость электронов при низких температурах ведет себя как

$$C_V \sim NT/E_F. \quad (415)$$

Энтропия системы также линейно зависит от температуры

Распределение Больцмана

Бозоны при уменьшении температуры, когда число доступных мест в фазовом пространстве становится меньше числа частиц, стремятся занять наименьший уровень энергии. Тогда частицы на основном уровне не вносят вклад в энергию, теплоемкость, энтропию, давление. То есть частицы на возбужденных состояниях, число которых порядка

$$N \sim V \left(\frac{mT}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (417)$$

с энергией порядка T дают вклад в энергию

$$E \sim TV \left(\frac{mT}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (418)$$

Тогда теплоемкость

$$C_v \sim T^{3/2} \quad (419)$$

и такую же зависимость имеет энтропия $S \sim T^{3/2}$.

Распределение Больцмана

Третий закон термодинамики. Теорема Нернста утверждает, что при $T \rightarrow 0$, энтропия $S \rightarrow 0$. Эта теорема есть следствие квантовой статистики. Для теплоемкости получим

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T} \rightarrow 0. \quad (420)$$

Обращается в ноль коэффициент теплового расширения

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \rightarrow 0 \quad (421)$$

а также

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \rightarrow 0. \quad (422)$$

Однако сжимаемость

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (423)$$

в общем остается конечной.

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 7 Двухатомные молекулы.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

План лекции:

План лекции:

- Вращательные степени свободы

План лекции:

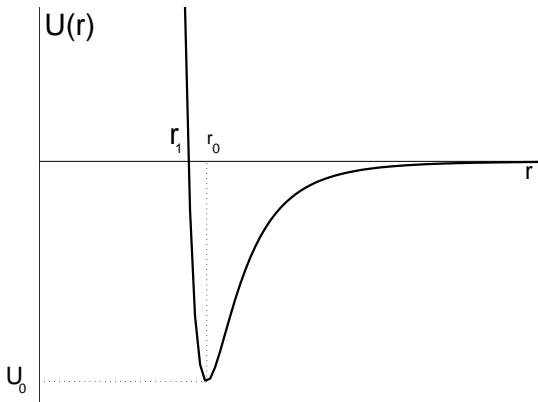
- Вращательные степени свободы
- Колебательные степени свободы

План лекции:

- Вращательные степени свободы
- Колебательные степени свободы
- Молекулы состоящие из тождественных атомов

двухатомные молекулы

Энергия взаимодействия атомов в молекуле в зависимости от расстояния между ними.



двухатомные молекулы

Энергия молекулы складывается из электронной ($\varepsilon_0 = u(r_0)$), колебательной, вращательной и поступательной:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{tr}. \quad (424)$$

Тогда статистическая сумма факторизуется (распадается на независимые множители)

$$Z = Z_{tr} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vib} e^{-\varepsilon_0/T}, \quad (425)$$

а свободная энергия представляется в виде суммы

$$F = F_{tr} + F_{rot} + F_{vib} + N\varepsilon_0. \quad (426)$$

Выражение для F_{tr} мы уже получили

$$F_{tr} = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (427)$$

двухатомные молекулы

Рассмотрим теперь вращательные степени свободы. Для двухатомной молекулы

$$\varepsilon_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1), \quad (428)$$

где $j = 0, 1, 2, \dots$ – квантовые числа углового момента, $I = \mu r_0^2$ – момент инерции молекулы. Статистическая сумма имеет вид

$$Z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2IT} j(j+1) \right]. \quad (429)$$

При низких температурах $T \ll \hbar^2/(2I)$

$$Z_{rot} \approx 1 + 3 \exp \left[-\frac{\hbar^2}{IT} \right]. \quad (430)$$

Средняя энергия равна

$$\bar{\varepsilon}_{rot} = -\frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial \beta} \approx \frac{3\hbar^2}{I} \exp \left[-\frac{\hbar^2}{IT} \right]. \quad (431)$$

Свободная энергия равна

$$F_{rot} = -T \ln Z_{rot} \approx -3T \exp \left[-\frac{\hbar^2}{IT} \right]. \quad (432)$$

Тогда энтропия

$$S_{rot} = -\frac{\partial F_{rot}}{\partial T} \approx 3 \left(1 + \frac{\hbar^2}{IT} \right) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{IT} \right]. \quad (433)$$

При $T \rightarrow 0$ вращательная энтропия и теплоемкость экспоненциально стремятся к нулю. Двухатомный газ ведет себя как одноатомный.

двухатомные молекулы

При высоких температурах $T \gg \hbar^2/(2I)$ можно перейти от суммирования к интегрированию. Для двухатомной молекулы, состоящей из разных атомов, получим

$$Z_{rot} \approx \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2IT} x \right] dx = \frac{2IT}{\hbar^2}, \quad (434)$$

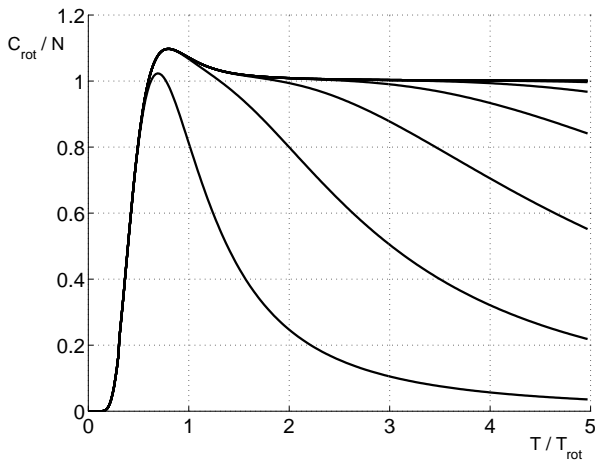
где $x = j(j+1)$. При вычислении статсуммы молекулы, содержащей одинаковые атомы, нужно также принимать во внимание их тождественность. В частности, при высоких температурах нужно разделить статсумму на число возможных перестановок, сводящихся к поворотам (называемое *числом симметрии*); для двухатомной молекулы, состоящей из одинаковых атомов, это число равно 2. На теплоёмкость это не повлияет, но окажется существенно для определения условий химического равновесия.

Вклад в теплоемкость двухатомной молекулы от 2-х вращательных степеней свободы показана на рис. Характерная температура $T_{rot} = \hbar^2/(2I)$, разделяющая области высокой и низкой температуры, для подавляющего большинства молекул составляет несколько $^{\circ}K$; исключение составляет водород $T_{rot} = 85^{\circ}K$ и его изотопы.

двухатомные молекулы

Вращательная теплоемкость в зависимости от температуры.

Учитывается 2, 3, ..., 7 вращательных уровней. Температура измерена в единицах $T_{rot} = \hbar^2/2I$



Колебательные степени свободы рассматриваем в гармоническом приближении, т.е. потенциальную энергию взаимодействия двух атомов вблизи минимума аппроксимируем потенциалом гармонического осциллятора. Обозначая через $W = U_0 - \hbar\omega/2$ энергию диссоциации молекулы (где U_0 – абсолютное значение потенциальной энергии в минимуме), запишем энергию колебаний как

$$\varepsilon_{vib} = n\hbar\omega - W, \quad (435)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$, так что

$$Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[\frac{W - n\hbar\omega}{T}\right] = \frac{\exp(W/T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/T)}. \quad (436)$$

Свободная энергия равна

$$F_{vib} = T \ln (1 - \exp(-\hbar\omega/T)) - W, \quad (437)$$

а энтропия

$$S_{vib} = -\ln (1 - \exp(-\hbar\omega/T)) + \frac{\hbar\omega/T}{\exp(\hbar\omega/T) - 1}. \quad (438)$$

Средняя энергия колебаний равна

$$\bar{\varepsilon}_{vib} = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/T) - 1} - W, \quad (439)$$

так что теплоемкость

$$C_{vib} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/T)}{(\exp(\hbar\omega/T) - 1)^2}. \quad (440)$$

При низких температурах $T \ll \hbar\omega$ вклад в теплоемкость от колебательной степени свободы экспоненциально мал, а при высокой температуре стремится к единице. Характерные значения $\hbar\omega$ для большинства молекул составляют несколько тысяч градусов.

Итак, суммарная теплоемкость двухатомного газа растет “ступеньками” от $c_v = 3/2$ при $T < \hbar^2/I$ до $c_v = 5/2$ при $T < \hbar\omega$ и, наконец, до $c_v = 7/2$ — до температур, при которых происходит диссоциация.

Электронные возбуждения имеют величину, сравнимую с энергией диссоциации молекулы; “разорванное” состояние молекулы имеет несколько большую энергию, чем возбужденное и гораздо больший статистический вес. Поэтому в области температур, где могли бы дать вклад в теплоемкость электронные возбуждения, газ оказывается уже диссоциировавшим.

У подавляющего большинства молекул в нормальном электронном состоянии спин $S = 0$ и нет орбитального момента вращения относительно оси молекулы $L = 0$.

Однако есть исключения, например молекула NO , для которой имеется дублетный электронный терм с шириной $\Delta = 178^\circ K$ и обе компоненты дублета двукратно вырождены. В этом случае в статистической сумме появляется множитель

$$Z_{el} = g_0 + g_1 e^{-\Delta/T}, \quad (441)$$

и вклад в теплоемкость

$$C_{el} = \frac{\Delta^2}{T^2} \frac{g e^{\Delta/T}}{(1 + g e^{\Delta/T})^2}, \quad (442)$$

где $g = g_0/g_1$. Этот вклад стремится к нулю при $T \ll \Delta$ и $T \gg \Delta$ и имеет максимум при $T \sim \Delta$.

двухатомные молекулы

Рассмотрим особенности молекул, состоящих из одинаковых атомов. В качестве примера найдем теплоемкости орто- и пара-водорода.

В случае молекулы, состоящей из одинаковых атомов, необходимо учитывать симметрию при перестановке ядер атомов. Например, для молекулы водорода волновая функция при перестановке двух протонов должна быть антисимметрична. Протоны могут находиться в состояниях с полным спином $S = 0$ (параводород) и $S = 1$ (ортоводород). Поскольку спиновая волновая функция ортоводорода симметрична, орбитальная должна быть антисимметрична, т. е. допустимы нечетные $j = 1, 3, 5, \dots$

$$Z_{orto} = 3 \sum_{j=1,3,5,\dots} (2j+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2IT} j(j+1) \right]. \quad (443)$$

При низких температурах $T \ll \hbar^2/2I$ можно сохранить лишь первый член суммы

$$Z_{orto} \approx 9 \exp \left[-\frac{\hbar^2}{IT} \right]. \quad (444)$$

Поэтому вклад в энергию равен постоянной величине и вращательная теплоемкость равна нулю.

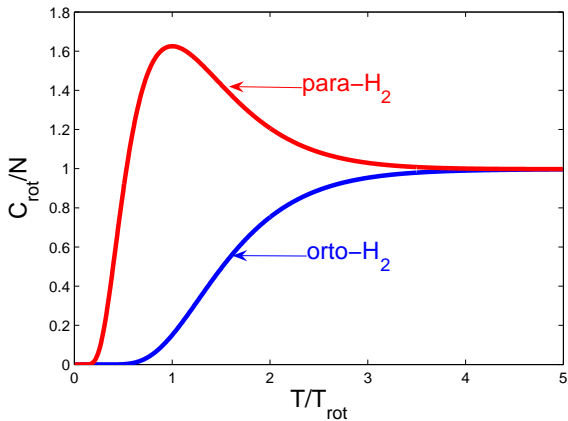
Спиновая волновая функция параводорода антисимметрична, тогда орбитальная должна быть симметрична, т. е. допустимы четные $j = 0, 2, 4, \dots$

$$Z_{para} = \sum_{j=2,4,6,\dots} (2j+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2IT} j(j+1) \right]. \quad (445)$$

Характерное время изменения спинового состояния ядер в нормальных условиях составляет несколько дней, поэтому пара- и ортоводород ведут себя как смеси разных газов. На рис. ?? приведены их теплоемкости. Заметный максимум для параводорода наблюдается за счет большого значения отношения степеней вырожденности состояний с $j = 0$ и $j = 2$.

двухатомные молекулы

Теплоемкость орто- пара-водорода



При высоких температурах отношение числа молекул в орто- и парасостояниях в равновесии равно 3, а при низких равно нулю.

Уровни энергии молекулы можно оценить, учитывая, что масса электрона мала по сравнению с массой иона, $m/M \sim 10^{-4}$. Для электронов в молекуле применимо *адиабатическое приближение*. Рассматривая их движение, можно считать ионы неподвижными. В итоге уровни энергии электронов будут зависеть от расстояний между ионами. Взаимодействие ионов в молекуле складывается из их электростатического взаимодействия и энергии электронов. Эта сумма для пары ионов имеет вид потенциальной ямы, причем ее глубина и ширина определяются уровнями энергии электронов (рис. ??).

Оценка:

$$E(r) \sim \frac{\hbar^2}{m_e r^2} - \frac{e^2}{r}. \quad (446)$$

Равновесное расстояние между ядрами

$$r_0 \sim \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \sim a_B \sim 10^{-8} \text{ см}. \quad (447)$$

Момент инерции $I \sim \mu r_0^2$, характерная для вращений температура

$$T_r \sim \frac{\hbar^2}{2I} \sim \frac{\hbar^2}{\mu r_0^2}. \quad (448)$$

двухатомные молекулы

Вблизи минимума

$$E(r) = E(r_0) + \frac{(r - r_0)^2}{2} \frac{d^2 E}{dr^2} \Big|_{r=r_0} = E(r_0) + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (r - r_0)^2, \quad (449)$$

где

$$E(r_0) \sim \frac{\hbar^2}{m_e r_0^2}, \quad \omega \sim \frac{\hbar}{r_0^2} \sqrt{\frac{1}{m_e \mu}}. \quad (450)$$

Характерная температура для колебаний

$$T_{vib} \sim \hbar \omega \sim \frac{\hbar^2}{r_0^2} \sqrt{\frac{1}{m_e \mu}}. \quad (451)$$

Тогда

$$\frac{T_{vib}}{E(r_0)} \sim \sqrt{\frac{m_e}{\mu}} \sim 10^{-2}, \quad \frac{T_r}{E(r_0)} \sim \frac{m_e}{\mu} \sim 10^{-3} - 10^{-4}. \quad (452)$$

Теплоемкость многоатомных газов также складывается из вкладов поступательного движения, вращения и колебаний.

Вращения многоатомных молекул можно рассматривать классически. Энергия вращения

$$\varepsilon_{rot} = \frac{M_1^2}{2I_1} + \frac{M_2^2}{2I_2} + \frac{M_3^2}{2I_3}, \quad (453)$$

где M_i – компоненты момента импульса, I_i – главные моменты инерции. Статистический интеграл

$$Z_{rot} \sim \prod_{i=1}^3 \int e^{-M_i^2/2I_i T} dM_i \sim T^{3/2}, \quad (454)$$

так что

$$C_{rot} = \frac{3}{2}. \quad (455)$$

двухатомные молекулы

При высоких температурах проявляются добавки, обусловленные, например, взаимным влиянием колебаний и вращения молекул. При вычислении статсуммы молекулы, содержащей одинаковые атомы, нужно также принимать во внимание их тождественность. В частности, при высоких температурах дело сводится к тому, что нужно разделить статсумму на число возможных перестановок, сводящихся к поворотам (называемое *числом симметрии*); для двухатомной молекулы, состоящей из одинаковых атомов, это число равно 2. На теплоёмкость это не повлияет, но окажется существенно для определения условий химического равновесия.

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 8 Распределение Гиббса с переменным числом частиц.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

План лекции:

План лекции:

- Большое каноническое распределение.

План лекции:

- Большое каноническое распределение.
- Адсорбция.

План лекции:

- Большое каноническое распределение.
- Адсорбция.
- Полупроводники.

Пусть тело в термостате имеет температуру термостата, но находится поначалу само по себе в неравновесном состоянии (характеризуемом каким-то параметром x), а затем переходит к равновесному состоянию. При таком переходе должна возрасти полная энтропия замкнутой системы — тела и термостата:

$$S_{\text{полн}} = S_0 + S, \quad \Delta S_{\text{полн}} \geq 0. \quad (456)$$

Это условие неудобно для расчетов, так как для его использования надо было бы знать энтропию термостата. Используя тот факт, что в течение всего процесса установления равновесия термостат пребывает в равновесном состоянии, можно преобразовать это условие к такому виду, что в него будет входить только температура термостата.

Происходит обмен теплотой между телом и термостатом:

$$\Delta E = \delta Q = -\Delta E_0, \quad (457)$$

причем состояние термостата остается равновесным, так что изменение его энтропии равно

$$\Delta S_0 = -\frac{\delta Q}{T_0}; \quad (458)$$

отсюда

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{полн}} &= \Delta S - \frac{\Delta E}{T_0} = \frac{T_0 \Delta S - \Delta E}{T_0} = -\frac{\Delta(E - T_0 S)}{T_0} = \\ &= -\frac{\Delta F(T_0, V, x)}{T_0} \geq 0. \end{aligned} \quad (459)$$

Итак, $\Delta F(T_0, V, x) \leq 0$ при $T_0 = \text{const}$, $V = \text{const}$: если тело находится в термостате и над ним не совершается работа, то прочие макроскопические параметры, определяющие состояние тела, приходят к таким значениям, при которых свободная энергия минимальна.

переменное число частиц.

Рассмотрим еще одну задачу: термостат является одновременно и баростатом, тело может изменять объем — найти условия равновесия. Можно было бы решить ее почти так же, как первую.

Продemonстрируем другой способ, сходный с рассуждениями при выводе канонического распределения.

Вероятность определенного квантового состояния тела, при котором его объем равен V , а энергия — E определяется статистическим весом состояний термостата:

$$W_n = \frac{\Gamma_0(E_{\text{полн}} - E, V_{\text{полн}} - V)}{\Gamma_{\text{полн}}(E_{\text{полн}}, V_{\text{полн}})} \propto e^{S_0(E_{\text{полн}} - E, V_{\text{полн}} - V)}. \quad (460)$$

Разлагаем энтропию термостата

$$S_0 = S_0(E_{\text{полн}}, V_{\text{полн}}) - \frac{E}{T_0} - \frac{P_0 V}{T_0} + \dots \quad (461)$$

(Использовали равенство $\left(\frac{\partial S_0}{\partial V_0}\right)_E = \frac{P_0}{T_0}$, которое следует из $dE = TdS - PdV$).

Тогда

$$W(E, V) \propto e^{S+S_0} \propto e^{S-(E+P_0V)/T_0} = e^{-(E+P_0V-T_0S)/T_0}. \quad (462)$$

Отсюда следует, что в состоянии равновесия величина $E + P_0V - T_0S$ имеет минимум. Вспомним потенциал Гиббса:

$$\Phi(T, P, x) = E + PV - TS. \quad (463)$$

Условие равновесия

$$\frac{\partial}{\partial x} \Phi(T_0, P_0, x) = 0. \quad (464)$$

переменное число частиц.

Рассмотрим теперь задачу о равновесии двух тел, которые могут обмениваться друг с другом частицами (молекулами). При каком условии будет соблюдаться динамическое равновесие — равенство прихода и ухода частиц от одного тела к другому? Будем считать для определенности, что оба тела находятся в термостате и объемы их фиксированы. Параметром, задающим частичное равновесие, в этом случае естественно считать число частиц N_1 в одном теле, изменения чисел частиц в обоих телах связаны друг с другом: $dN_2 = -dN_1$. В таких условиях должна быть минимальной суммарная свободная энергия $F = F_1(T, V_1, N_1) + F_2(T, V_2, N_2)$ по отношению к варьированию N_1 : $dF/dN_1 = 0$. Это условие дает $\mu_1 = \mu_2$, где

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} \quad (465)$$

— химический потенциал тела.

переменное число частиц.

Химический потенциал по отношению к обменам частицами играет роль, аналогичную роли температуры по отношению к обмену теплом: направление потока частиц — от тела с большим химическим потенциалом к телу с меньшим.

С учетом зависимости свободной энергии от числа частиц полный дифференциал ее $dF = -SdT - PdV + \mu dN$. Перейдя к потенциалу Гиббса, $\Phi(T, P) = F + PV = N\varphi(T, P)$,¹ получим $d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN$. При дифференцировании по N получим $\mu = \varphi(T, P)$, т. е. химический потенциал — это потенциал Гиббса в расчете на одну частицу, причем он не зависит от количества вещества (является, как говорят, интенсивной переменной). В этом отношении он тоже схож с температурой.

¹ Здесь подразумевается, что все частицы тела одинаковы, например, все — молекулы воды.

Большое каноническое распределение

Пусть тело, находящееся в термостате, может обмениваться с ним не только теплом, но и частицами. Задача состоит в том, чтобы найти вероятность того, что тело содержит заданное число частиц N и находится при этом в определенном состоянии k (энергия которого равна $E_{N,k}$). Объем же тела предполагается фиксированным. Схема решения задачи такова же, как при выводе канонического распределения. Вероятность определяется статистическим весом термостата:

$$w_{N,k} = A e^{S_0(E_{\text{полн}} - E_{N,k}, N_{\text{полн}} - N)}. \quad (466)$$

Разложение величины, стоящей в показателе, по относительно малым E и N дает: ²

$$S_0 = S_0(E_{\text{полн}}, N_{\text{полн}}) - \frac{E}{T} + \frac{\mu}{T} N \quad (467)$$

² Используем соотношение $dE = TdS - PdV + \mu dN$,
откуда $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right) = -\mu/T$.

Тогда распределение вероятности

$$w_{N,k} = \frac{1}{Q} e^{(\mu N - E_{N,k})/T}, \quad (468)$$

где Q — *большая статсумма*:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/T} \sum e^{-E_{N,k}/T}. \quad (469)$$

Полученное распределение называется *большим каноническим распределением Гиббса*.

Флуктуации числа частиц в большом каноническом ансамбле.

Из определения большой статсуммы

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} e^{-\beta F} \quad (470)$$

имеем ряд равенств

$$\bar{N} = \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta\mu N} e^{-\beta F} = \frac{1}{\beta Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \mu} \right), \quad (471)$$

$$\overline{N^2} = \frac{1}{\beta^2 Q} \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \mu^2} \right) = \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \mu} \right) + \frac{1}{Q^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial \mu} \right)^2 \right]. \quad (472)$$

переменное число частиц.

Значит

$$\overline{\Delta N^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2 = \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial(\beta\mu)^2} = T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right). \quad (473)$$

Например, для идеального одноатомного больцмановского газа свободная энергия равна

$$F = -TN \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (474)$$

следовательно

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = -T \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (475)$$

и относительные флуктуации числа частиц

$$\frac{\overline{\Delta N^2}}{\bar{N}^2} = \frac{1}{\bar{N}}. \quad (476)$$

Таким образом для макроскопической системы $N \gg 1$ флуктуации числа частиц очень малы.

Введем новую величину

$$\Omega = -T \ln Q. \quad (477)$$

Это новый потенциал. Исследуем его:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -\frac{T}{Q} \cdot \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N}{T} e^{\mu N/T} \sum e^{-E_{N,k}/T} = \sum_{N=0}^{\infty} w_{N,k} N = -\langle N \rangle, \quad (478)$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} = \sum w_{N,k} \frac{\partial E_k}{\partial \lambda} = \langle \Lambda \rangle, \quad (479)$$

как при вычислении F , где λ — параметр в выражении для энергии;

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega}{\partial T} &= -\ln Q + \frac{T}{Q} \sum \sum \frac{\mu N - E_{N,n}}{T^2} \cdot e^{(\mu N - E_{N,n})/T} = \\ &= -\ln Q + \frac{1}{T} (\mu \langle N \rangle - \langle E \rangle) = \frac{\Omega + \mu \langle N \rangle - \langle E \rangle}{T}. \end{aligned} \quad (480)$$

С другой стороны, по определению энтропии,

$$-S = \sum w \ln w = \sum w \left(-\ln Q + \frac{\mu N - E_{N,k}}{T} \right) = \frac{\Omega + \mu \langle N \rangle - \langle E \rangle}{T}, \quad (481)$$

что совпадает с $\frac{\partial \Omega}{\partial T}$.

В итоге

$$d\Omega = -SdT + \Lambda d\lambda - Nd\mu. \quad (482)$$

Сопоставляя с равенством

$$dF = -SdT + \Lambda d\lambda + \mu dN, \quad (483)$$

заключаем, что $\Omega = F - \mu N$. Потенциал Гиббса $\Phi = N\mu = F + PV$.

Для однородной среды $\Omega = F - \mu N = -PV$.

Рассмотрим тело в термостате, которое имеет фиксированный объем и может обмениваться с термостатом частицами, но значение какого-то параметра x , характеризующего его внутреннее состояние, не равно равновесному. Вероятность этого состояния при условии, что частичное равновесие тела, которому отвечает определенное значение параметра x , достигается очень быстро по сравнению со временем, за которое достигается равновесие с термостатом по отношению к теплообмену и к обмену частицами,

$$W(x) \propto \exp \left(S - \frac{E - \mu_0 N}{T_0} \right) = \exp \left(- \frac{\Omega(V, T_0, \mu_0, x)}{T_0} \right). \quad (484)$$

В описанных условиях равновесие достигается при условии минимума Ω -потенциала.

Пример 1

Атомы газа могут оседать (адсорбироваться) на поверхности сосуда. Имеется определённое количество M мест на поверхности, на которые может быть адсорбирован атом. Каждое из них может принять не более одного атома. Какая доля возможных мест окажется занята атомами? (Эта доля называется степенью адсорбции). N_0 атомов больцмановского газа занимают объем V , температура T . Энергия адсорбированного атома равна $-\varepsilon$.

Разобьем поверхность на ячейки, которые могут быть либо пусты, либо заняты только одной частицей. Мы можем рассматривать одну ячейку как систему, способную обмениваться энергией и частицами с газом. Степень адсорбции α — отношение числа адсорбированных атомов к числу мест на поверхности — равна среднему числу атомов, находящихся на каждом из возможных мест.

1) Рассмотрим сначала случай $N_0 \gg M$.

Обозначим число адсорбированных атомов N_a , число доступных мест на поверхности M , число атомов в газовой фазе $N_g = N_0 - N_a$, где N_0 – полное число атомов. Свободная энергия адсорбированных атомов равна

$$F_a = -\varepsilon N_a - T \ln \frac{M!}{N_a! (M - N_a)!}, \quad (485)$$

откуда находим химический потенциал адсорбированных атомов

$$\mu_a = \left(\frac{\partial F_a}{\partial N_a} \right)_{T,V} = -\varepsilon + T \ln \frac{N_a}{(M - N_a)}. \quad (486)$$

Приравнивая химическому потенциалу атомов в газовой фазе

$$\mu_g = -T \ln \left[\frac{V}{N_0} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (487)$$

где мы учли, что $N_g = N_0 - N_a \gg N_a$, получим степень адсорбции

$$\alpha(V, T) \equiv \frac{N_a}{M} = \frac{1}{1 + \frac{V}{N_0} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\epsilon/T}}. \quad (488)$$

Используя уравнение состояния для газовой фазы

$$PV = N_0 T, \quad (489)$$

можно найти

$$\alpha(P, T) = \frac{P}{P + P_0} \quad (490)$$

где

$$P_0 = T^{5/2} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon/T}. \quad (491)$$

2) Рассмотрим теперь случай $N_0 = M$.

Условие равновесия дает

$$\mu_a = -\varepsilon + T \ln \frac{N_a}{(N_0 - N_a)} = \mu_g = -T \ln \left[\frac{V}{(N_0 - N_a)} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (492)$$

Откуда находим

$$\frac{(N_0 - N_a)^2}{N_a} = \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon/T} \equiv A. \quad (493)$$

Тогда число адсорбированных атомов равно

$$N_a = N_0 + \frac{A}{2} - \sqrt{\frac{A^2}{4} + N_0 A}, \quad (494)$$

где перед корнем взят знак минус, поскольку $N_a \leq N_0$. При высоких температурах ($A \gg N_0$) число адсорбированных атомов стремится к нулю

$$N_a \approx N_0 + \frac{A}{2} - \frac{A}{2} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{4N_0}{A} - \frac{1}{8} \frac{16N_0^2}{A^2} \right) = \frac{N_0}{A} N_0. \quad (495)$$

При низких температурах ($A \ll N_0$) число атомов в газовой фазе

$$N_g = N_0 - N_a \approx \sqrt{N_0 A}. \quad (496)$$

Пример 2

Найдем концентрацию электронов и химический потенциал в собственном полупроводнике.

При нулевой температуры все уровни энергии в валентной зоне заняты электронами, в зоне проводимости все уровни пусты. Ширина запрещенной зоны $\Delta \sim 1$ эВ. При повышении температуры небольшая часть электронов $\sim e^{-\Delta/T}$ переходит из валентной зоны в зону проводимости, образуя в валентной зоне пустые уровни - дырки. Энергия электронов в зоне проводимости

$$\varepsilon_e = \Delta + \frac{p^2}{2m_e}, \quad (497)$$

энергия дырок в валентной зоне

$$\varepsilon_h = \frac{p^2}{2m_h}, \quad (498)$$

где m_e, m_h – эффективные массы электронов и дырок.

переменное число частиц.

Свободная энергия электронов, рассматриваемых как больцмановский газ, равна

$$F_e = -N_e T \ln \left[\frac{2eV}{N_e} \left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\Delta/T} \right], \quad (499)$$

Свободная энергия дырок равна

$$F_h = -N_h T \ln \left[\frac{2eV}{N_h} \left(\frac{m_h T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (500)$$

Минимизируя полную свободную энергию

$$F = F_e + F_h \quad (501)$$

по числу электронов, и учитывая что в собственном полупроводнике $N_e = N_h$, получим условие равновесия

$$\mu_e + \mu_h = 0. \quad (502)$$

Химические потенциалы равны

$$\mu_e = -T \ln \left[\frac{2V}{N_e} \left(\frac{m_e T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\Delta/T} \right], \quad (503)$$

$$\mu_h = -T \ln \left[\frac{2V}{N_h} \left(\frac{m_h T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (504)$$

Отсюда получаем

$$n_e n_h = 4(m_e m_h)^{3/2} \left(\frac{T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 e^{-\Delta/T} \quad (505)$$

$n_i = N_i/V$ – концентрации.

Значит

$$n_e = n_h = 2(m_e m_h)^{3/4} \left(\frac{T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\Delta/2T}. \quad (506)$$

Химический потенциал электронов равен

$$\mu_e = \frac{\Delta}{2} + \frac{3T}{4} \ln \frac{m_h}{m_e}. \quad (507)$$

Найдем вклад в теплоемкость электронов и дырок для собственного полупроводника.

Средняя энергия равна

$$E = \left(\Delta + \frac{3}{2} T \right) N_e + \frac{3}{2} T N_h = (\Delta + 3T) A T^{3/2} e^{-\Delta/T}, \quad (508)$$

где

$$A = 2V \left(\frac{\sqrt{m_e m_h}}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (509)$$

Тогда теплоемкость равна

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \approx \frac{\Delta^2}{T^2} N_e, \quad (510)$$

поскольку $\Delta \gg T$.

Приложение: примесный полупроводник

Если в полупроводник IV группы (Ge, Si) ввести в небольшом количестве атомы V группы (P, As, Sb), то их четыре электрона образуют валентные связи с Ge, Si , а один электрон остается слабо связанным, энергия связи $\Delta - E_d \sim 0,01 - 0,03 \text{ эВ}$, и он легко может перепрыгнуть в зону проводимости уже при температуре $T \sim 300^\circ \text{K}$. Легированные таким образом полупроводники называют донорными или n -типа.

Найдем зависимость химического потенциала и числа носителей заряда в зоне проводимости в зависимости от температуры.

переменное число частиц.

Прежде всего найдем среднее число заполнения донорных уровней. На одном донорном уровне электроны могут располагаться по одному (со спином либо вверх либо вниз), но не два одновременно т.к. из-за кулоновского отталкивания энергия такого состояния сильно возрастает. В этом случае большая статсумма для i -го донорного уровня есть

$$Q_i = \sum_{n_i} e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)n_i} = 1 + 2e^{\beta(\mu - E_d)}. \quad (511)$$

Среднее число заполнения донорного уровня находится из

$$n_d = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q_i}{\partial E_d} = \frac{2e^{\beta(\mu - E_d)}}{1 + 2e^{\beta(\mu - E_d)}}, \quad (512)$$

а число ионизованных (отдавших электроны) донорных атомов N_d^+ равно

$$N_d^+ = (1 - n_d)N_d = \frac{N_d}{1 + 2e^{\beta(\mu - E_d)}}, \quad (513)$$

где N_d – полное число донорных атомов.

Теперь число электронов в зоне проводимости складывается из числа электронов, перепрыгнувших из валентной зоны и электронов, поставляемых донорными атомами, именно

$$N_e = N_h + \frac{N_d}{1 + 2e^{\beta(\mu - E_d)}}. \quad (514)$$

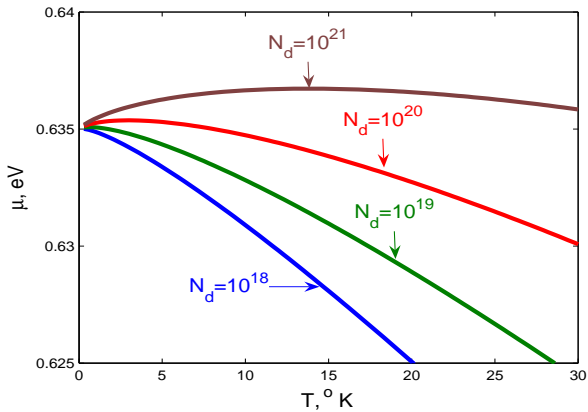
При температуре $T \ll \Delta \approx 1\text{эВ} \approx 12000^\circ\text{K}$ вероятность создания электрон-дырочной пары мала, т.е. малы средние числа заполнения для электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, для чего необходимо выполнение условий $e^{\beta\mu} \gg 1$, $e^{\beta(\Delta - \mu)} \gg 1$.

В этом случае получается больцмановское распределение, так что мы имеем следующие выражения для числа электронов в зоне проводимости N_e и числа дырок в валентной зоне N_h

$$N_e = V e^{-\beta(\Delta - \mu)} \int 2 \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} e^{-p^2/2m_e T} = 2V \left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\beta(\Delta - \mu)} \equiv N_c e^{-\beta(\Delta - \mu)}, \quad (515)$$

$$N_h = V e^{-\beta\mu} \int 2 \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} e^{-p^2/2m_h T} = 2V \left(\frac{m_h T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\beta\mu} \equiv N_v e^{-\beta\mu} \quad (516)$$

переменное число частиц.



Тогда получаем уравнение на химический потенциал

$$N_c e^{-\beta(\Delta-\mu)} = N_v e^{-\beta\mu} + \frac{N_d}{1 + 2e^{\beta(\mu-E_d)}}. \quad (517)$$

При достаточно низких температурах, таких что $e^{\beta(\mu-E_d)} \gg 1$, основным поставщиком электронов в зону проводимости будут донорные атомы, поэтому

$$N_c e^{-\beta(\Delta-\mu)} \approx \frac{N_d}{2e^{\beta(\mu-E_d)}}, \quad (518)$$

откуда

$$e^{2\beta\mu} = \frac{N_d}{2N_c} e^{\beta(\Delta+E_d)}, \quad (519)$$

что дает

$$\mu = \frac{\Delta + E_d}{2} + \frac{T}{2} \ln \left(\frac{N_d}{2N_c} \right), \quad (520)$$

$$N_e = \frac{N_d}{2} e^{-\beta\mu} e^{\beta E_d} = \sqrt{\frac{N_d N_c}{2}} e^{-\beta \frac{\Delta - E_d}{2}}. \quad (521)$$

переменное число частиц.

Как и для собственных полупроводников, в этом температурном режиме число носителей заряда очень сильно зависит от температуры. При $T = 0$ химический потенциал $\mu = (\Delta + E_d)/2$. Интересно, что с повышением температуры химический потенциал сначала растет, рис. 1, достигая максимума, который находится из условия

$$\frac{d\mu}{dT} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{N_d}{2N_c} \right) + \frac{T}{2} \left(-\frac{3}{2} \frac{1}{T} \right) = 0 \rightarrow \frac{N_d}{2N_c} = e^{3/2}. \quad (522)$$

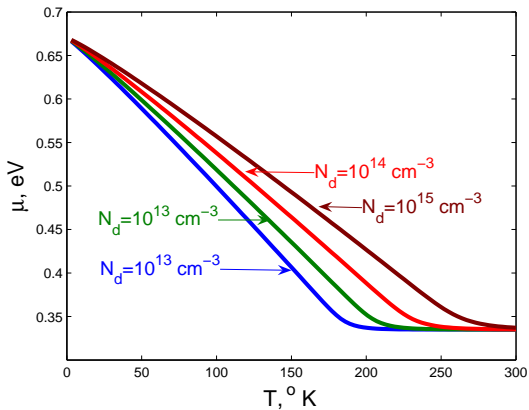
Подставляя значение N_c , получим

$$T_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{m_e e} \left(\frac{N_d}{4V} \right)^{2/3}, \quad \mu_0 = \frac{\Delta + E_d}{2} + \frac{3\pi\hbar^2}{2m_e e} \left(\frac{N_d}{4V} \right)^{2/3}. \quad (523)$$

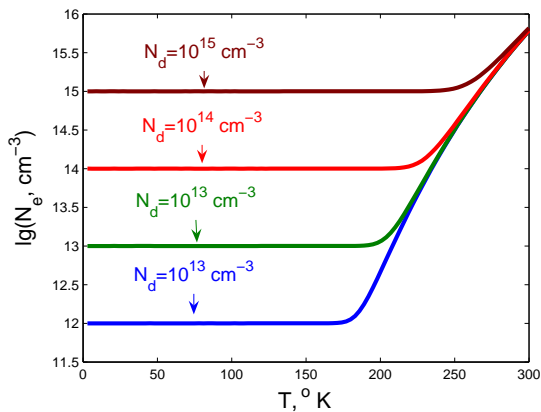
(Отметим, что в этих формулах e – основание натурального логарифма, а не заряд электрона!)

Из выражения для μ_0 следует, что с увеличением числа донорных атомов N_d может случиться, что μ_0 станет больше Δ , т.е. уровень Ферми “влезет” в зону проводимости и получится “металл точнее вырожденный полупроводник.

переменное число частиц.



переменное число частиц.



В другом температурном режиме $e^{\beta(\mu - E_d)} \ll 1$ следует учесть вклад дырок из валентной зоны (при этом все донорные уровни пусты):

$$N_c e^{\beta(\mu - \Delta)} = N_v e^{-\beta\mu} + N_d, \quad (524)$$

откуда, решая квадратное уравнение, получим

$$e^{\beta\mu} = \frac{N_d + \sqrt{4N_c N_v e^{-\beta\Delta} + N_d^2}}{2N_c e^{-\beta\Delta}}. \quad (525)$$

Перед корнем выбран знак плюс, поскольку $e^{\beta\mu} > 0$.

Если температура не очень большая, $N_d^2 \gg 4N_c N_v e^{-\beta\Delta}$, то

$$\mu = \Delta + T \ln \frac{N_d}{N_c}, \quad N_e = N_c e^{\beta(\mu - \Delta)} = N_d = \text{Const} \quad (526)$$

Это как раз тот температурный режим, в котором работает большинство полупроводниковых приборов.

При дальнейшем повышении температуры, когда $N_d^2 \ll 4N_c N_v e^{-\beta\Delta}$, восстанавливается режим собственной проводимости, рис. 3

$$e^{\beta\mu} = \sqrt{\frac{N_v}{N_c}} e^{\beta\Delta/2} \rightarrow \mu = \frac{\Delta}{2} + \frac{3}{4} T \ln \frac{m_h}{m_e} \quad (527)$$

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 9 Химические реакции.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

План лекции:

План лекции:

- Закон действующих масс

План лекции:

- Закон действующих масс
- Теплота реакции

План лекции:

- Закон действующих масс
- Теплота реакции
- Ионизация

План лекции:

- Закон действующих масс
- Теплота реакции
- Ионизация
- Диссоциация

Химические реакции.

Закон действующих масс

Рассмотрим химическую реакцию, уравнение которой символически можно записать так: $\sum \nu_i A_i = 0$, где ν_i - *стехиометрические коэффициенты*. Например, для реакции $2H_2 + O_2 - 2H_2O = 0$ коэффициенты $\nu_{H_2} = 2$, $\nu_{O_2} = 1$, $\nu_{H_2O} = -2$. Для δN_0 актов реакции количества участвующих в ней молекул изменяются на $\delta N_i = -\nu_i \delta N_0$. Если процесс идет при постоянных значениях давления и температуры, то потенциал Гиббса смеси $\Phi = \Phi(T, P, N_1, N_2, \dots)$ изменяется при этом на

$$\delta \Phi = \sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \delta N_i = -\delta N_0 \sum \nu_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = -\delta N_0 \sum \nu_i \mu_i. \quad (528)$$

Здесь $\mu_i = \frac{\partial \Phi}{\partial N_i}$ — химический потенциал вещества A_i .

Условие равновесия $\delta \Phi = 0$ сводится к равенству

$$\sum \nu_i \mu_i = 0. \quad (529)$$

Химические реакции.

Если о компонентах реакции можно говорить как об идеальных газах, то $\Phi = \sum_i \Phi_i(T, P, N_i)$. Тогда

$$\mu_i = T \ln P_i + \chi_i(T). \quad (530)$$

Например, для одноатомного газа

$$\mu = T \ln P_i + T \ln \left[\frac{1}{T^{5/2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right]. \quad (531)$$

Условие равновесия в таком случае принимает вид

$$T \sum_i \nu_i \left(\ln P_i + \frac{\chi_i}{T} \right) = 0, \quad \text{или} \quad \prod_i (P_i)^{\nu_i} = K_P(T), \quad (532)$$

где $K_P(T) = e^{-\sum_i \nu_i \chi_i / T}$ — константа химического равновесия.

Полученное уравнение называется законом действующих масс.

Химические реакции.

Запишем, наконец, условие равновесия через концентрации $c_i = N_i/N = P_i/P$, где $N = \sum N_i$.

$$\prod_i (c_i)^{\nu_i} = K_c(T), \quad \text{где} \quad K_c(T) = P^{-\sum \nu_i} e^{-\sum_i \nu_i \chi_i / T}. \quad (533)$$

Зависимость условия равновесия от давления возникает, если полное число частиц в левой части уравнения реакции не равно числу частиц в правой.

Вспомним реакцию ионизации. Для ионизации атома достаточно столкновения двух частиц, а для рекомбинации необходимо тройное столкновение (третья частица унесет энергию, выделяемую при образовании атома). Чем меньше концентрация смеси, тем меньше возможность тройных столкновений. Зависимость константы реакции от давления легко получается приравниванием *скоростей реакций* — чисел образующихся в единицу времени молекул — для реакций, идущих, согласно уравнению, “направо” и “налево”.

Химические реакции.

Подход к изучению реакций с помощью уравнений, выражающих скорости реакций, позволяет не только получить равновесное состояние, но и изучать процесс приближения к нему. Как правило, в процессе изменения веществ имеется “узкое место”, связанное с необходимостью преодоления некоторого потенциального барьера ΔU , перейти через который удастся лишь частицам из “хвоста” распределения по энергиям. В итоге скорость реакции зависит от температуры как $\exp(-\Delta U/T)$ (закон Аррениуса). Иной оказывается зависимость от температуры скорости реакции термоядерного синтеза, в процессе которой дейтоны проходят под кулоновским барьером благодаря туннельному эффекту.

Важную роль играют также реакции, происходящие с постоянным добавлением и удалением веществ. (Так протекают реакции в живых организмах.) Мы этот очень интересный, но очень обширный вопрос оставляем в стороне.

Отметим также, что известны относительно простые реакции, в которых приближение к равновесию происходит путем колебаний.

Тепловой эффект реакции В процессе химической реакции выделяется или поглощается тепло. Как его рассчитать? Количество тепла (для определенности рассматриваем процесс, протекающий при постоянном давлении и заданном значении температуры) равно изменению энтальпии смеси ³ $\delta Q_P = \delta H$ и может быть выражено через изменение потенциала Гиббса, а в конечном счете — через “константу” химической реакции. Учитывая, что $H = -T^2 \frac{\partial \Phi}{\partial T} \frac{1}{T}$, запишем

$$\delta Q_P = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta \Phi}{T}. \quad (534)$$

Для изменения потенциала Гиббса имеем

$$\delta \Phi = -\delta N_0 \sum \nu_i \mu_i = -\delta N_0 \sum \nu_i (T \ln P_i + \chi_i), \quad (535)$$

³ Реакция - это неравновесный процесс. Изменение энтропии смеси при указанных условиях $dS \geq \delta Q/T$.

$$\delta Q_P = -T^2 \delta N_0 \frac{\partial}{\partial T} \ln K_P. \quad (536)$$

Изменение условий равновесия с температурой различно для тех реакций, в которых тепло выделяется, и тех, в которых поглощается. В случае если можно считать постоянными теплоемкости газов, задача о выделении тепла решается еще проще: энтальпия выражается как

$$H = \sum N_i (c_{Pi} T + \varepsilon_{0i}), \quad (537)$$

так что

$$\delta Q = -\delta N_0 \sum \nu_i (c_{Pi} T + \varepsilon_{0i}). \quad (538)$$

Если реакция происходит не при постоянном давлении, а при постоянном объеме, то выделяемое тепло определяется приростом энергии.

Пример 1: Ионизация

В качестве примера найдем степень ионизации частично ионизованной плазмы $\alpha(T)$ при постоянном давлении.



Пусть при очень низких температурах было N_0 атомов. При повышении температуры часть атомов ионизируется, так что останется N_A атомов и $N_I = N_e = N_0 - N_A$ ионов I и равное число электронов e . Введем степень ионизации $\alpha \equiv N_e/N_0$, которая меняется в пределах $0 \leq \alpha \leq 1$. Число электронов, ионов и атомов выражаются через степень ионизации следующим образом $N_e = N_I = \alpha N_0$, $N_A = (1 - \alpha)N_0$. Если газ достаточно разрежен, то температуры, при которых уже будет заметная степень ионизации, заметно меньше потенциала ионизации I и вклад в химический потенциал сводится к члену $\exp(I/T)$.

Химические реакции.

Условие равновесия $\mu_A = \mu_I + \mu_e$ записывается в виде

$$\begin{aligned} -T \ln \left[\frac{T^{5/2}}{P_e} g_e \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-I/T} \right] - T \ln \left[\frac{T^{5/2}}{P_I} g_I \left(\frac{M_I}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] = \\ = -T \ln \left[\frac{T^{5/2}}{P_A} g_A \left(\frac{M_A}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \end{aligned} \quad (540)$$

где g – статистический вес нормального состояния. Для электронов $g = 2$, для атомов и ионов $g = (2S + 1)(2L + 1)$ (L, S – орбитальный момент и спин атома или иона). Тогда

$$\frac{P_e P_I}{P_A} = T^{5/2} \frac{g_e g_I}{g_A} \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-I/T} = K_p^{-1}(T). \quad (541)$$

Выражая парциальные давления через степень ионизации, получим

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{T^{5/2}}{P} \frac{g_e g_I}{g_A} \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-I/T} \equiv \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} e^{-I/T}. \quad (542)$$

Химические реакции.

Найдем температуру $T_{\text{ион}}$, при которой степень ионизации $\alpha = 1/2$, решая это уравнение методом последовательных приближений для разреженного газа, для которого $T_0 \ll I$:

$$T_{\text{ион}} \approx \frac{2I}{5 \ln(I/T_0)} \quad (543)$$

Оценка T/T_0 для $T \sim Ry \sim m_e e^4 / \hbar^2$

$$\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} = \frac{T^{5/2}}{P} \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sim \quad (544)$$

$$\sim \frac{V}{N} \left(\frac{m_e T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sim \frac{V}{N} \left(\frac{m_e Ry}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sim \frac{V}{Na_B^3} \gg 1, \quad (545)$$

где $a_B = \hbar^2 / m_e e^2$ – боровский радиус.

Оценим производную $d\alpha/dT$ при $T = T_{\text{ион}}$ где $\alpha = 1/2$. Из

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} e^{-I/T} \quad (546)$$

имеем

$$\left. \frac{d\alpha}{dT} \right|_{\alpha=1/2} \sim \frac{I}{T_{\text{ион}}^2} \sim \frac{\ln^2(I/T_0)}{I}. \quad (547)$$

Химические реакции.

Найдем зависимость теплоемкости смеси от температуры при постоянном давлении. Энтальпия равна

$$H = \frac{5}{2}N_I T + \left(1 + \frac{5}{2}T\right) N_e + \frac{5}{2}N_A T = \left(1 + \frac{5}{2}T\right) \alpha N_0 + \frac{5}{2}N_0 T. \quad (548)$$

Значит

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{5}{2}(1 + \alpha)N_0 + \left(1 + \frac{5}{2}T\right) \frac{d\alpha}{dT} N_0. \quad (549)$$

При $T \ll T_{\text{ион}}$ получим $C_p/N_0 = 5/2$, при $T \approx T_{\text{ион}}$ получим

$$C_p \sim N_0 \ln^2 \frac{I}{T_0}. \quad (550)$$

При $T \gg T_{\text{ион}}$ получим $C_p/N_0 = 5$

Химические реакции.

Количество тепла, поглощенное в результате δN_e актов ионизации, равно

$$Q_P = (\delta W)_P = \delta \left(\frac{5}{2} N_I T + \left(I + \frac{5}{2} T \right) N_e + \frac{5}{2} N_A T \right)_P = \delta N_e \left(I + \frac{5}{2} T \right). \quad (551)$$

Другой способ:

$$K_P(T) = \left(\frac{T_0}{T} \right)^{5/2} e^{I/T}, \quad (552)$$

отсюда

$$\ln K_P(T) = -\frac{5}{2} \ln T + \frac{I}{T} + \text{Const}, \quad (553)$$

значит

$$\delta Q_P = -T^2 \delta N_e \frac{\partial}{\partial T} \ln K_P = \delta N_e \left(I + \frac{5}{2} T \right). \quad (554)$$

Пример 2: Диссоциация

Найдем теплоемкость, C_p , газа двухатомных молекул типа AB как функцию температуры, которая изменяется от комнатной до очень высокой, когда возможен процесс развала молекул на составляющие ее атомы A и B – диссоциация.

Пусть при очень низких температурах было N_0 молекул. При повышении температуры часть молекул диссоциирует, так что останется N_m молекул и $N_A = N_B = N_0 - N_m$ атомов типа A и B . Введем степень диссоциации $\alpha \equiv N_A/N_0$, которая меняется в пределах $0 \leq \alpha \leq 1$. Число атомов и молекул выражаются через степень диссоциации следующим образом $N_A = N_B = \alpha N_0$, $N_m = (1 - \alpha)N_0$.

Если газ достаточно разрежен, то температуры, при которых уже будет заметная степень диссоциации $\leq \hbar\omega$, и вклад в свободную энергию молекулы от колебательных степеней свободы сводится к члену $\exp(W/T)$. С учетом всех степеней свободы потенциал Гиббса молекулы записывается в виде

$$\Phi_m = -N_m T \ln \left[\frac{T}{P_m} \left(\frac{MT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2IT}{\hbar^2} e^{W/T} \right] \quad (555)$$

Химические реакции.

Для атомов типа A и B потенциал Гиббса определяется только вкладом поступательных степеней свободы

$$\Phi_A = -N_A T \ln \left[\frac{T}{P_A} \left(\frac{m_A T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad \Phi_B = \Phi_A(A \rightarrow B) \quad (556)$$

Равновесная степень диссоциации находится из условия минимума потенциала Гиббса всей смеси, например, по числу атомов типа A

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_A} = \frac{\partial \Phi_A}{\partial N_A} + \frac{\partial \Phi_B}{\partial N_B} \frac{\partial N_B}{\partial N_A} + \frac{\partial \Phi_m}{\partial N_m} \frac{\partial N_m}{\partial N_A} = \mu_A + \mu_B - \mu_m = 0, \quad (557)$$

где мы ввели химпотенциал $\mu \equiv (\partial \Phi / \partial N)_{T,P}$ и использовали, что $\frac{\partial N_B}{\partial N_A} = 1$, $\frac{\partial N_m}{\partial N_A} = -1$.

Химические реакции.

Вычисляя химпотенциалы и подставляя в условие минимума, получим

$$\frac{P_A^2}{P_m} = \frac{T^{3/2}}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} \left(\frac{M}{m_A m_B} \right)^{3/2} \frac{\hbar^2}{2I} e^{-W/T} \quad (558)$$

Осталось выразить парциальные давления через степень диссоциации и полное давление $P = P_A + P_B + P_m$

$$P_A = P_B = \frac{\alpha}{1 + \alpha} P, \quad P_m = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P, \quad (559)$$

и подставить в условие равновесия

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{T^{3/2}}{P(2\pi\hbar^2)^{3/2}} \left(\frac{M}{m_A m_B} \right)^{3/2} \frac{\hbar^2}{2I} e^{-W/T} \equiv \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} e^{-W/T}, \quad (560)$$

где

$$T_0^{-3/2} \equiv \frac{1}{P(2\pi\hbar^2)^{3/2}} \left(\frac{M}{m_A m_B} \right)^{3/2} \frac{\hbar^2}{2I} \quad (561)$$

Найдем температуру $T_{\text{дис}}$, при которой степень диссоциации $\alpha = 1/2$, решая это уравнение методом последовательных приближений для разреженного газа, для которого $T_0 \ll W$. Имеем

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \Big|_{\alpha=1/2} = \frac{1}{3} = \left(\frac{T_{\text{дис}}}{T_0} \right)^{3/2} e^{-W/T_{\text{дис}}}. \quad (562)$$

Отсюда

$$T_{\text{дис}} = \frac{W}{(3/2) \ln(T_{\text{дис}}/T_0) + \ln 3} \approx \frac{2W}{3 \ln(W/T_0)}. \quad (563)$$

Энтальпия системы есть

$$H = \alpha N_0 W + 5N_0 T \alpha + \frac{7}{2} N_0 (1 - \alpha) T = \alpha \left(W + \frac{3T}{2} \right) N_0 + \frac{7}{2} N_0 T \quad (564)$$

Тогда теплоемкость при постоянном давлении равна

$$C_p = \frac{d\alpha}{dT} \left(W + \frac{3T}{2} \right) N_0 + \frac{3\alpha}{2} N_0 + \frac{7}{2} N_0 \quad (565)$$

При низких температурах $T \ll T_{\text{дис}}$, где $\alpha \ll 1$, $d\alpha/dT \rightarrow 0$ когда имеются только молекулы, теплоемкость стремится к $7/2$.

Химические реакции.

При высоких температурах $T \gg T_{\text{дис}}$ все молекулы диссоциировали и теплоемкость стремится к 5. Вблизи температуры диссоциации теплоемкость имеет максимум. Для его вычисления нам необходимо знать при $T = T_{\text{дис}}$ значение производной степени диссоциации. Дифференцируя по температуре выражение

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} e^{-W/T}, \quad (566)$$

получим

$$\frac{2\alpha}{(1 - \alpha^2)^2} \frac{d\alpha}{dT} \Big|_{\alpha=1/2} = \left(\frac{3}{2T} + \frac{W}{T^2} \right) \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \Big|_{\alpha=1/2}. \quad (567)$$

Химические реакции.

Отсюда

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\alpha(1-\alpha^2)}{2T} \left(\frac{3}{2} + \frac{W}{T} \right). \quad (568)$$

Оценим

$$\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha=1/2} \sim \frac{W}{T_{\text{дис}}^2}. \quad (569)$$

Теплоемкость равна

$$C_p = \frac{\alpha(1-\alpha^2)}{2} \left(\frac{3}{2} + \frac{W}{T} \right)^2 N_0 + \frac{3\alpha}{2} N_0 + \frac{7}{2} N_0 \quad (570)$$

Тогда оценка

$$C_p|_{\alpha=1/2} \sim \ln^2 \frac{W}{T_0} \quad (571)$$

Поскольку $W \gg T_0$, то теплоемкость имеет резкий максимум, обусловленный диссоциацией молекул вблизи $T = T_{\text{дис}}$.

Химические реакции.

Какое количество тепла поглотится в реакции диссоциации молекулы $AB \rightarrow A + B$ при постоянном объеме (давлении).

При $V = \text{Const}$ количество тепла равно изменению энергии

$$Q_V = \Delta E = 2\frac{3}{2}T - \frac{5}{2}T + W = \frac{1}{2}T + W. \quad (572)$$

При $P = \text{Const}$ количество тепла равно изменению энтальпии

$$Q_P = \Delta(E + PV) = \frac{1}{2}T + W + P\Delta V. \quad (573)$$

Из уравнения состояния находим

$$P\Delta V = \Delta NT = T. \quad (574)$$

В итоге

$$Q_P = \frac{3}{2}T + W. \quad (575)$$

Другой способ: Из выражения

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} e^{-W/T} = \quad (576)$$

имеем

$$K_P(T) = \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3/2} e^{W/T}. \quad (577)$$

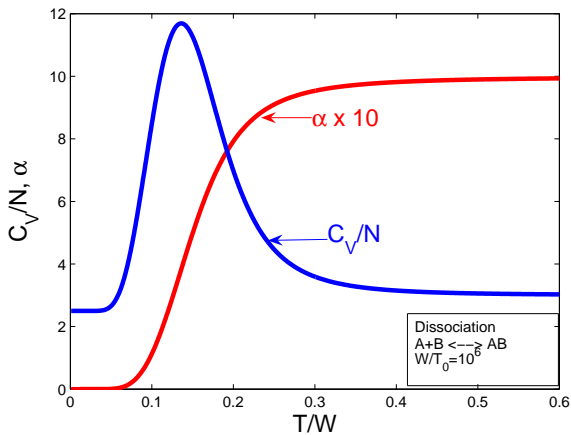
Отсюда

$$\ln K_P(T) = -\frac{3}{2} \ln T + \frac{W}{T} + \text{Const}, \quad (578)$$

значит количество тепла, затрачиваемое на диссоциацию одной молекулы, равно

$$\delta Q_P = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln K_P = \left(W + \frac{3}{2} T \right). \quad (579)$$

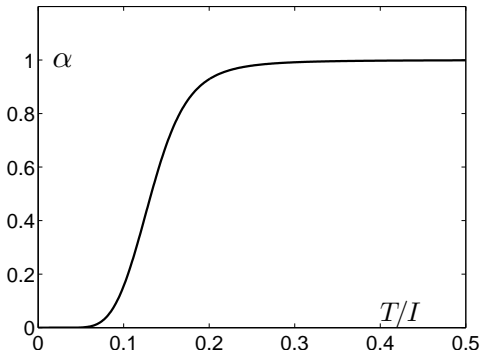
Химические реакции.



Степень диссоциации α и теплоемкость C_V как функции температуры при $W/T_0 = 10^8$.

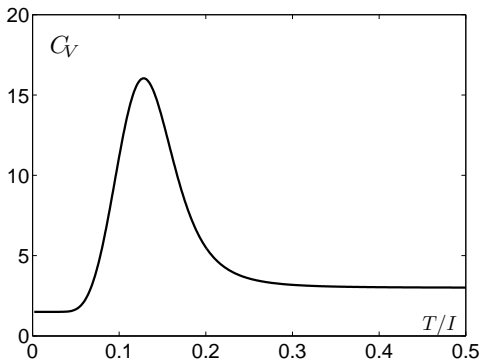
Химические реакции.

Зависимость степени ионизации плазмы $\alpha(T)$ от температуры (для $\frac{2V}{N_0} \left(\frac{mI}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = 10^3$).



Химические реакции.

Зависимость теплоёмкости плазмы от температуры при постоянном объёме



ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 10 Фазовые переходы 1-го рода.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

Фазовые переходы 1-го рода.

План лекции:

Фазовые переходы 1-го рода.

План лекции:

- Условие равновесия фаз.

Фазовые переходы 1-го рода.

План лекции:

- Условие равновесия фаз.
- Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Фазовые переходы 1-го рода.

План лекции:

- Условие равновесия фаз.
- Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
- Образование новой фазы.

Фазовые переходы 1-го рода.

В соответствии с классификацией П. Эренфеста, к фазовым ⁴ переходам первого рода относятся переходы, при которых испытывают скачек первые производные от термодинамических потенциалов (сами термодинамические потенциалы являются непрерывными), например энтропия, объем. Если испытывают скачек или расходятся вторые производные от термодинамических потенциалов, то это фазовые переходы второго рода и т.д.

Часто фазовые переходы изучают как функции независимых термодинамических переменных P и T . В этом случае в равновесии минимальное значение принимает потенциал Гиббса $\Phi = E + PV - TS$.

⁴фаза – физически однородная часть системы, свойства которой отличны от других ее частей, отделенных границей

Фазовые переходы 1-го рода.

Действительно, рассмотрим изучаемую систему вместе с термостатом как замкнутую систему. В этом случае изменение энергии и работа, совершаемая над термостатом, имеют противоположные знаки по отношению к этим величинам для системы. Тогда мы можем выразить изменение полной энтропии только через величины, относящиеся к изучаемой системе

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{полн}} &= \Delta S + \Delta S_t = \Delta S + \frac{\Delta E_t + P\Delta V_t}{T} = \\ &= \Delta S - \frac{\Delta E + P\Delta V}{T} = -\frac{\Delta \Phi}{T},\end{aligned}\tag{580}$$

где величины без индексов относятся к системе, и последнее равенство записано при условии $P = \text{Const}$, $T = \text{Const}$. Отсюда видно, что, поскольку полная энтропия стремится к максимуму, потенциал Гиббса стремится к минимуму.

Фазовые переходы 1-го рода.

При уменьшении температуры все большую роль начинает играть притяжение между атомами или молекулами и происходит конденсация газа в жидкость, а жидкость затем переходит в твердое тело. Эти явления и называются фазовыми переходами. Фазовые переходы первого рода происходят с изменением удельного объема и выделением скрытой теплоты (то есть изменением энтропии). Найдем при каких условиях разные фазы могут сосуществовать друг с другом. Отметим, что из равенств

$$d\Phi = -SdT + VdP, \quad d\frac{\Phi}{N} = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP = -sdT + vdP, \quad (581)$$

где мы ввели удельные (на одну частицу) энтропию s и объем v , следует

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu = \frac{\Phi}{N} \quad (582)$$

Фазовые переходы 1-го рода.

Пусть вначале мы имели газовую фазу, в которой находилось N атомов, а затем n атомов перешло в жидкую фазу. Изменение потенциала Гиббса в результате такого перехода составит

$$\Delta\Phi = (N - n)\mu_g + n\mu_l - N\mu_g = n(\mu_l - \mu_g) \quad (583)$$

Таким образом, кроме условий равенства температур и давлений, при фазовых переходах в равновесии совпадают еще и химические потенциалы сосуществующих фаз

$$\mu_l(P, T) = \mu_g(P, T) \quad (584)$$

Фазовые переходы 1-го рода.

В координатах P, T это равенство определяет некоторую кривую сосуществования (кривую фазового равновесия), аналитическое уравнение для которой можно найти приравняв значения химических потенциалов в двух близко расположенных точках

$$d\mu_l(P, T) = d\mu_g(P, T) \rightarrow v_g dp - s_g dT = v_l dP - s_l dT \quad (585)$$

и следовательно мы получаем уравнение кривой сосуществования двух фаз, называемое уравнением Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l} = \frac{\lambda}{T(v_g - v_l)} \quad (586)$$

где введено обозначение λ для скрытой теплоты перехода.

Фазовые переходы 1-го рода.

Аналогичные выражения имеют место и для фазовых переходов жидкость – твердое тело, газ – твердое тело. На рис. приведена фазовая диаграмма для широко распространенного соединения H_2O в координатах P, T

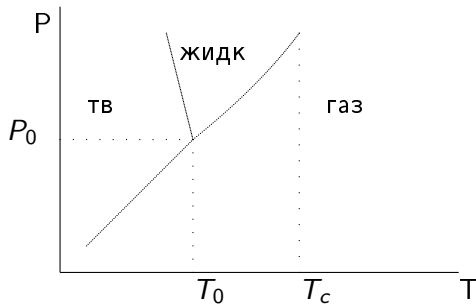


Рис.: Фазовая диаграмма для воды; P_0, T_0 – тройная точка, T_c – критическая температура.

Фазовые переходы 1-го рода.

В некоторых случаях можно считать скрытую теплоту перехода λ постоянной в относительно большом интервале температур.

Например, найдем зависимость теплоты испарения λ_{ev} от температуры вдоль кривой равновесия жидкость – пар.

Имеем

$$\frac{d\lambda_{ev}}{dT} = \frac{d}{dT}(T\Delta S) = \frac{\lambda_{ev}}{T} + T \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_P + T \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT}. \quad (587)$$

Используя

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial(\Delta S, T)}{\partial(P, T)} = -\frac{\partial(P, \Delta V)}{\partial(P, T)} = -\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P, \quad (588)$$

получим

$$\frac{d\lambda_{ev}}{dT} = \frac{\lambda_{ev}}{T} + \Delta C_p - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P \frac{\lambda_{ev}}{T \Delta V}. \quad (589)$$

Фазовые переходы 1-го рода.

Для перехода жидкость – газ $\Delta V \approx v_g$ и считая пар идеальным газом, получим что первый и третий члены сокращаются. Таким образом из

$$\frac{d\lambda_{ev}}{dT} = \Delta C_p \quad (590)$$

следует, что теплота перехода вдоль кривой равновесия жидкость – пар очень слабо зависит от температуры. Для воды теплота испарения уменьшается на 10% при увеличении температуры от 0°C до 100°C .

Фазовые переходы 1-го рода.

Найдем зависимость давления насыщенных паров от температуры для перехода жидкость – пар.

Поскольку объем, приходящийся на одну молекулу в газовой фазе, v_g , гораздо больше объема, приходящегося на одну молекулу в жидкости, v_l , и пар в хорошем приближении можно рассматривать как идеальный газ, мы имеем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{ev}P}{RT^2} \quad (591)$$

где λ_{ev} – теплота испарения 1 моля, равная 40 КДж, а R – газовая постоянная, 8,3 Дж/град моль. Тогда

$$P(T) = P(T_0) \exp \left[\frac{\lambda_{ev}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (592)$$

Фазовые переходы 1-го рода.

Рассмотрим фазовый переход на PV -диаграмме для перехода газ-жидкость. Часто используют в качестве модели уравнение Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}. \quad (593)$$

Качественно аналогичные результаты получаются для модели решеточного газа. Разобьем весь объем V на маленькие ячейки объемом v_0 , считая что каждая ячейка может быть занята только одним атомом. Обозначим $u = -u_0$ энергию взаимодействия атомов в соседних ячейках. Вычислим статистическую сумму системы из N атомов при температуре T .

Фазовые переходы 1-го рода.

$$Z = Z_{\text{кин}} Z_{\text{пот}}, \quad (594)$$

где

$$Z_{\text{кин}} = \int \prod_{i=1}^N \frac{d^3 p_i}{(2\pi\hbar)^3} e^{-p_i^2/2mT}, \quad (595)$$

$$Z_{\text{пот}} = \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i e^{-u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/T}. \quad (596)$$

Оценим

$$Z_{\text{пот}} \approx \frac{N_0!}{(N_0 - N)!N!} v_0^N e^{ku_0 N^2/(2N_0 T)}, \quad (597)$$

где $N_0 = V/v_0$ – число ячеек в системе.

Фазовые переходы 1-го рода.

Множитель

$$\frac{N_0!}{(N_0 - N)!N!} \quad (598)$$

есть число различных способов распределения N атомов по N_0 ячейкам. Потенциальную энергию оценили как энергию взаимодействия атома $-u_0$ со средним числом соседних атомов kN/N_0 , где k – число ближайших соседних ячеек, N/N_0 – вероятность что ячейка занята атомом. Тогда свободная энергия, с учетом взаимодействия между атомами, равна

$$F = -T \ln Z_{\text{пот}} + F_0 \approx -T \ln \left(v_0^N \frac{N_0!}{(N_0 - N)!N!} \right) + \frac{ku_0 N^2}{2N_0} + F_0, \quad (599)$$

Фазовые переходы 1-го рода.

Отсюда находим давление

$$\begin{aligned} P &= -\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial F}{\partial N_0} \right)_T = \frac{T}{v_0} \ln \left(\frac{N_0}{(N_0 - N)} \right) - \frac{ku_0 N^2}{2N_0^2} = \\ &= \frac{T}{v_0} \ln \left(\frac{V}{(V - Nv_0)} \right) - \frac{aN^2}{V^2}, \end{aligned} \quad (600)$$

где $a = kv_0^2 u_0 / 2$.

При достаточно низких температурах имеется область значений объема (V_1, V_2) в которой производная

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0, \quad (601)$$

что соответствует абсолютно неустойчивому состоянию системы и происходит расслоение на газовую и жидкую фазу.

Фазовые переходы 1-го рода.

Границы области неустойчивости определяются как решения уравнения

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (602)$$

то есть

$$\frac{T}{v_0} \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V - Nv_0} \right) + \frac{2aN^2}{V^3} = 0. \quad (603)$$

Отсюда

$$V_{1,2} = \frac{aN}{T} \left(1 \mp \sqrt{1 - \frac{2v_0 T}{a}} \right). \quad (604)$$

Критическая температура равна

$$T_c = \frac{a}{2v_0}. \quad (605)$$

Фазовые переходы 1-го рода.

На самом деле переход начинается несколько раньше появления абсолютной неустойчивости и происходит при постоянном давлении, определяемым правилом Максвелла

$$\int_{V'}^{V''} P(V) dV = P(V'' - V'). \quad (606)$$

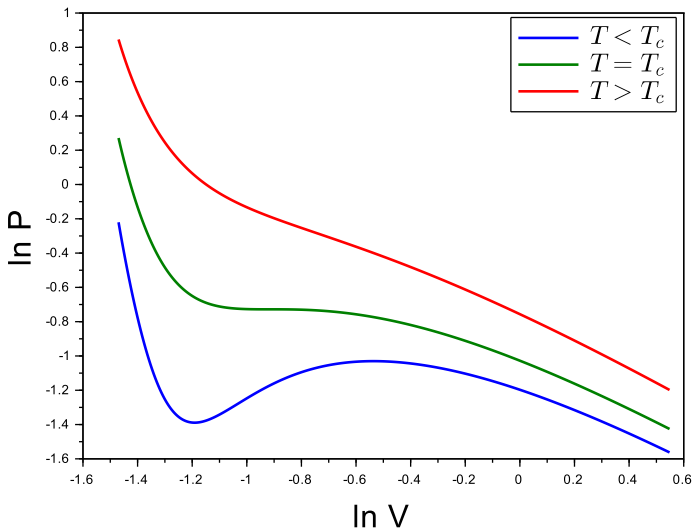
Это правило следует из равенства потенциалов Гиббса

$$F_1 + PV' = F_2 + PV'' \quad (607)$$

и условия, что при $T = \text{Const}$

$$\Delta F = - \int P dV. \quad (608)$$

Фазовые переходы 1-го рода.



Образование новой фазы .

Образование новой фазы происходит в результате роста зародышей, которые возникают в результате флуктуаций, и связано с образованием поверхности раздела двух фаз. Феноменологически поверхностные эффекты учитываются введением свободной энергии поверхностного натяжения

$$F_{sur} = \sigma S \quad (609)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения. Для воды $\sigma = 73$ эрг/см² при $T = 300^\circ K$.

Образование новой фазы .

Вероятность состояния системы с определенными значениями E и V при постоянных значениях давления P_0 и температуры T_0 , как известно, пропорциональна

$$W \sim \exp \left(-\frac{E - T_0 S + P_0 V}{T_0} \right) \quad (610)$$

Тогда вероятность, что n молекул пара сконденсируются в капельку жидкости объема $v_l = 4\pi r^3/3$, с учетом поверхностной свободной энергии $F_s = \sigma 4\pi r^2$, пропорциональна

$$W \sim \exp \left(-\frac{\Delta F + P_0 \Delta V + 4\pi r^2 \sigma}{T_0} \right), \quad (611)$$

где изменения свободной энергии и объема складываются из изменений для жидкости (индекс l) и пара (индекс g):

$$\Delta F = \Delta F_g + \Delta F_l, \quad \Delta V = \Delta V_g + v_l.$$

Образование новой фазы .

Давление P в капле жидкости радиуса r из-за поверхностного натяжения больше давления пара P_0 на величину $\Delta P = 2\sigma/r$. Тогда

$$\begin{aligned}\Delta F + P_0\Delta V &= \Delta F_g + P_0\Delta V_g + \Delta F_l + P v_l + (P_0 - P)v_l = \\ &= n[\mu_l(P, T_0) - \mu_g(P_0, T_0)] + (P_0 - P)v_l.\end{aligned}\quad (612)$$

Раскладывая $\mu_l(P, T_0) \approx \mu_l(P_0, T_0) + (P - P_0)v_l$, получим

$$\Delta F + P_0\Delta V + 4\pi r^2\sigma = \Delta\Phi' = n[\mu_l(P_0, T_0) - \mu_g(P_0, T_0)] + 4\pi r^2\sigma. \quad (613)$$

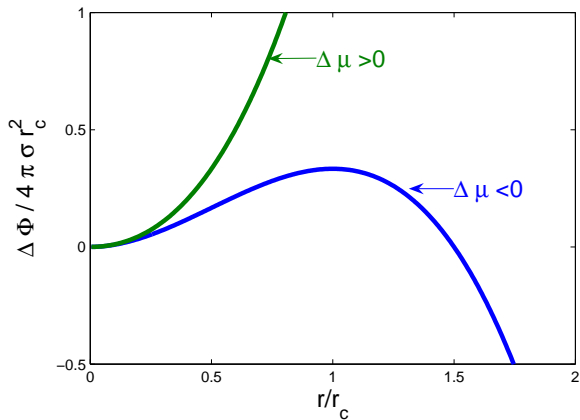
Образование новой фазы .

Считая, что в жидкости на одну молекулу приходится фиксированный объем v_0 и n молекул новой фазы имеет форму с минимальной поверхностью, т.е. шара радиуса r , последнее равенство можно переписать как

$$\Delta\Phi' = \frac{4\pi r^3}{3v_0}\Delta\mu + 4\pi r^2\sigma \quad (614)$$

зависимость которой от радиуса капли новой фазы показана на рис.

Образование новой фазы .



Образование новой фазы .

Из рисунка видно, что в любом случае образование капли новой фазы, которое происходит за счет флуктуаций, при достаточно малом радиусе капли $r < r_c$ связано с возрастанием потенциала Гиббса (в конечном счете – с уменьшением энтропии). Лишь при достаточно редких флуктуациях, когда радиус капли новой фазы достигнет значения r_c , дальнейший рост радиуса капли будет приводить к уменьшению потенциала Гиббса. Критический размер капли новой фазы находится из условия

$$\frac{d}{dr} \left[\frac{4\pi r^3}{3v_0} \Delta\mu + 4\pi r^2 \sigma \right] = 0 \quad (615)$$

откуда

$$r_c = \frac{2\sigma v_0}{|\Delta\mu|} \quad (616)$$

Образование новой фазы .

Изменение при этом составляет

$$\Phi'(r = r_c) - \Phi'(r = 0) = \frac{16\pi\sigma^3 v_0^2}{3(\Delta\mu)^2} \quad (617)$$

а вероятность образования зародыша новой фазы такого размера

$$W(r = r_c) \propto \exp \left[-\frac{16\pi\sigma^3 v_0^2}{3T(\Delta\mu)^2} \right] \quad (618)$$

Образование новой фазы .

Найдем насколько изменится вероятность образования зародыша новой фазы, если зародыш имеет заряд.

Вероятность образование зародыша новой фазы на заряженной частице больше из-за уменьшения электростатической энергии. Действительно, если мы представим заряженный ион в виде шарика радиуса a , то изменение электростатической энергии, связанное с конденсацией на нем жидкости в виде капли радиуса r , диэлектрическая проницаемость ε которой гораздо больше чем пара, составляет

$$\Delta W = \int_a^r \frac{E'D - E^2}{8\pi} 4\pi r'^2 dr' = \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \int_a^r \frac{e^2 dr'}{2r'^2} < 0, \quad (619)$$

где $E = e/r'^2$ – поле иона до конденсации; тогда из условия непрерывности D на внешней границе капли после конденсации $D = e/r'^2$ т.е. $E' = e/(\varepsilon r'^2)$ (ε – диэлектрическая проницаемость воды).

Образование новой фазы .

На это принципе основано действие камеры Вильсона, позволяющей визуально наблюдать треки заряженных частиц. Пусть имеется насыщенный пар, а затем давление адиабатически уменьшается на δP за счет быстрого увеличения объёма камеры. Найдём вероятность образования критического зародыша. При адиабатическом процессе $P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{Const}$ (здесь $\gamma = C_p/C_v$ – показатель адиабаты), следовательно

$$\delta T = \frac{T(\gamma - 1)}{P\gamma} \delta P \quad (620)$$

Тогда

$$\Delta\mu = (v_l - v_g)\delta P - (s_l - s_g)\delta T \approx \left[v_g - \frac{\lambda_{ev}(\gamma - 1)}{P\gamma} \right] |\delta P| < 0 \quad (621)$$

и в результате получается перенасыщенный пар. Вероятность, что конденсация будет происходить на ионах, образованных заряженной частицей вдоль ее траектории для не очень большой степени пресыщения больше с фактором $\exp(-\Delta W/T)$, чем в результате образования нейтрального зародыша.

Образование новой фазы .

Найдем скорость роста радиуса зародыша $V(r)$ в случае конденсации пара. Внутри капельки радиуса r давление больше на $\Delta P = 2\sigma/r$ (получается из $\Delta P \Delta V = \sigma \Delta S$; ΔS , ΔV – изменения площади поверхности и объема). Это дополнительное давление приводит к смещению точки равновесия двух фаз. Если для плоской поверхности раздела двух фаз имело место равенство

$$\mu_{\text{г}}(P_0, T_0) = \mu_{\text{ж}}(P_0, T_0), \quad (622)$$

где индексы “г” и “ж” относятся к газовой и жидкой фазам соответственно. В этом выражении $P_{\text{г}} = P_0 + \delta P$, $P_{\text{ж}} = P_0 + \delta P + \Delta P$, поэтому из

$$\mu_{\text{г}}(P_0 + \delta P, T_0) = \mu_{\text{ж}}(P_0 + \delta P + \Delta P, T_0) \quad (623)$$

следует (с учетом, что объем, приходящийся на одну молекулу в газовой фазе – $v_{\text{г}}$, гораздо больше соответствующей величины в жидкой фазе – $v_{\text{ж}}$):

$$\delta P = \frac{2\sigma v_{\text{ж}}}{rv_{\text{г}}}. \quad (624)$$

Образование новой фазы .

Это означает, что равновесная концентрация пара вблизи капельки жидкости радиуса r имеет вид

$$n(r) = n_{\infty} \left(1 + \frac{2\sigma v_{\text{ж}}}{rT} \right), \quad (625)$$

где n_{∞} – концентрация насыщенного пара над плоской поверхностью. Для перенасыщенного пара на капельку радиуса r падает постоянный поток молекул:

$$-J = 4\pi\rho^2 D \frac{dn}{d\rho} \rightarrow n(\rho) = \bar{n} + \frac{J}{4\pi D\rho}, \quad (626)$$

где ρ – расстояние от центра капельки, D – коэффициент диффузии. При $\rho \rightarrow \infty$ $n(\rho) \rightarrow \bar{n}$ – средней концентрации перенасыщенного пара.

Образование новой фазы .

Тогда

$$\begin{aligned} -J &= 4\pi r D(\bar{n} - n(r)) = 4\pi r D(\bar{n} - n_\infty) - \frac{8\pi\sigma v_{\text{ж}} D n_\infty}{T} = \\ &= -\frac{8\pi\sigma v_{\text{ж}} D n_\infty}{T} \left(1 - \frac{r}{r_c}\right). \end{aligned} \quad (627)$$

С другой стороны,

$$-J = \frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi r^3}{3v_{\text{ж}}} \right) = \left(\frac{4\pi r^2}{v_{\text{ж}}} \right) \frac{dr}{dt}. \quad (628)$$

Следовательно, получим из (627) и (628):

$$V(r) \equiv \frac{dr}{dt} = \frac{2Dv_{\text{ж}}^2\sigma n_\infty}{rT} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right), \quad r_c = \frac{2\sigma v_{\text{ж}} n_\infty}{T(\bar{n} - n_\infty)}. \quad (629)$$

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 12 Неидеальный газ. Короткодействующие силы.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

Неидеальный газ.

План лекции:

Неидеальный газ.

План лекции:

- Вириальное разложение

План лекции:

- Вириальное разложение
- Газ ван-дер-Ваальса

Неидеальный газ.

План лекции:

- Вириальное разложение
- Газ ван-дер-Ваальса
- Неидеальная полимерная цепь

Неидеальный газ.

Рассмотрим нейтральный разреженный больцмановский газ с учетом взаимодействия между атомами. Считая для простоты все атомы одинаковыми, можем записать статистическую сумму в виде

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\int e^{-p^2/2mT} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \right]^N \left(\int e^{-U/T} d^3r_1 \dots d^3r_N \right). \quad (630)$$

Неидеальный газ.

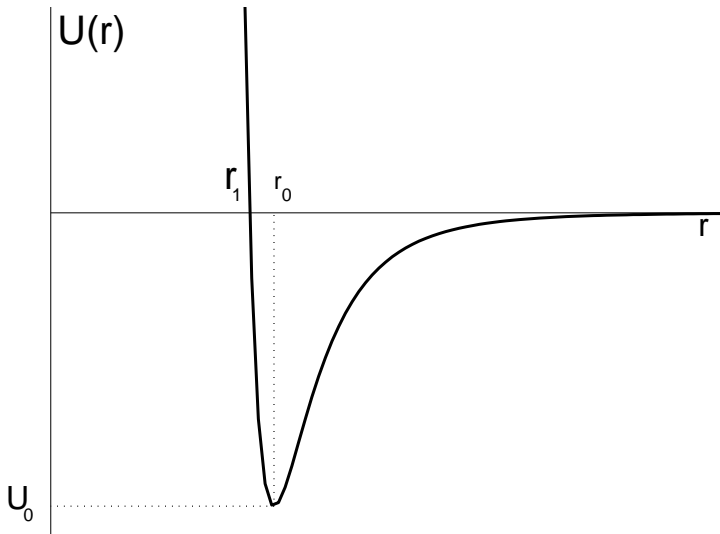


Рис.1 Энергия взаимодействия атомов в зависимости от расстояния между ними.

Неидеальный газ.

Энергию взаимодействия атомов представим в виде суммы парных сферически симметричных потенциалов, что является достаточно хорошим приближением для разреженного инертного газа.

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} u_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (631)$$

Характерный вид парного потенциала представлен на рис. 1. Удобно ввести так называемую функцию Майера f_{ij} , определяемую соотношением

$$f_{ij} \equiv \exp(-u_{ij}/T) - 1, \quad (632)$$

которая отлична от нуля только в области пространства, где потенциал парного взаимодействия существует, т.е. когда атомы находятся близко друг от друга.

Неидеальный газ.

Тогда для низкой плотности можно разложить полную энергию взаимодействия U по степеням f .

$$\exp\left(-\frac{U}{T}\right) = \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \approx 1 + \sum_{i < j} f_{ij} = 1 + \frac{N^2}{2} f_{12}, \quad (633)$$

где мы учли, что все атомы одинаковы и сохранили только члены, соответствующие парным столкновениям (число пар равно $N^2/2$ для $N \gg 1$). Тогда

$$\begin{aligned} \int e^{-U/T} d^3 r_1 \dots d^3 r_N &= V^N + \frac{N^2 V^{N-2}}{2} \int f_{12} d^3 r_1 d^3 r_2 = \\ &= V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12}(\mathbf{r}_{12}) d^3 r_{12} \right). \end{aligned} \quad (634)$$

Неидеальный газ.

При получении последнего равенства мы учли, что взаимодействие двух атомов зависит только от относительного расстояния и проинтегрировали по положению их центра масс. Свободная энергия F сейчас имеет вид

$$F = F_{\text{ид}} - T \ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12}(\mathbf{r}_{12}) d^3 r_{12} \right) \approx F_{\text{ид}} + \frac{TN^2}{V} B(T), \quad (635)$$

здесь мы ввели так называемый второй вириальный коэффициент $B(T)$, равный

$$B(T) = -\frac{1}{2} \int f_{12}(\mathbf{r}_{12}) d^3 r_{12} = \frac{1}{2} \int \left(1 - e^{-u_{12}/T} \right) d^3 r_{12}. \quad (636)$$

Неидеальный газ.

Разобьем область интегрирования на две части:

$$B(T) = 2\pi \int_0^{r_1} \left(1 - e^{-u(r)/T}\right) r^2 dr + 2\pi \int_{r_1}^{\infty} \left(1 - e^{-u(r)/T}\right) r^2 dr, \quad (637)$$

где в точке r_1 на рис.1 потенциал обращается в ноль. В первом интеграле потенциал очень большой, поэтому экспонента мала, так что

$$2\pi \int_0^{r_1} \left(1 - e^{-u(r)/T}\right) r^2 dr \equiv b. \quad (638)$$

Во втором интеграле потенциал мал по сравнению с температурой и получим

$$2\pi \int_{r_1}^{\infty} \left(1 - e^{-u(r)/T}\right) r^2 dr \approx -2\pi \int_{r_1}^{\infty} \frac{|u(r)|}{T} r^2 dr \equiv -\frac{a}{T}. \quad (639)$$

Неидеальный газ.

По порядку величины при достаточно высоких температурах $B(T) \propto r_0^3$ – кубу характерного радиуса парного взаимодействия, так что для достаточно разреженного газа $NB(T)/V \ll 1$. Разложение логарифма требует некоторых комментариев, поскольку нет гарантии, что величина $N^2B/V \ll 1$ для достаточно большого числа частиц в системе. Здесь, однако, уместно вспомнить, что свободная энергия является величиной экстенсивной и мы можем разбить систему на достаточно большое число подсистем i , для каждой из которых неравенство $N_i^2B/V_i \ll 1$ будет выполняться. Это также видно из конечного выражения для свободной энергии где поправка к свободной энергии идеального газа имеет относительный порядок $NB/V \ll 1$.

Неидеальный газ.

Найдем второй вириальный коэффициент для смеси из N_1 и N_2 нейтральных атомов.

Энергию взаимодействия атомов представим в виде суммы парных сферически симметричных потенциалов, что является достаточно хорошим приближением для разреженного инертного газа.

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} u_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (640)$$

где индексы α , β указывают тип частиц.

Удобно ввести так называемую функцию Майера $f_{ij}^{\alpha\beta}$, определяемую соотношением

$$f_{ij}^{\alpha\beta} \equiv \exp(-u_{ij}^{\alpha\beta} / T) - 1, \quad (641)$$

которая отлична от нуля только в области пространства, где потенциал парного взаимодействия существует, т.е. когда атомы находятся близко друг от друга.

Неидеальный газ.

Тогда для низкой плотности можно разложить полную энергию взаимодействия U по степеням f .

$$\exp\left(-\frac{U}{T}\right) = \prod_{i < j} (1 + f_{ij}^{\alpha\beta}) \approx 1 + \sum_{i < j} f_{ij}^{\alpha\beta} = 1 + \frac{N_1^2}{2} f_{ij}^{11} + \frac{N_2^2}{2} f_{ij}^{22} + N_1 N_2 f_{ij}^{12}, \quad (642)$$

где мы учли, что число пар равно $N_1^2/2$, $N_2^2/2$ для одинаковых частиц и $N_1 N_2$ — для разных. Введем вириальные коэффициенты $B_{\alpha\beta}(T)$, равные

$$B_{\alpha\beta}(T) = -\frac{1}{2} \int f_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{ij}) d^3 r_{ij} = \frac{1}{2} \int \left(1 - e^{-u_{ij}^{\alpha\beta}/T}\right) d^3 r_{ij}. \quad (643)$$

Неидеальный газ.

Тогда

$$\begin{aligned} & \int e^{-U/T} \prod_{\alpha=1,2} d^3 r_1^\alpha \dots d^3 r_{N_\alpha}^\alpha = \\ & = V^N \left[1 - \frac{1}{V} (N_1^2 B_{11} + N_2^2 B_{22} + 2N_1 N_2 B_{12}) \right]. \end{aligned} \quad (644)$$

При получении последнего равенства мы учли, что взаимодействие двух атомов зависит только от относительного расстояния и проинтегрировали по положению их центра масс. Свободная энергия F сейчас имеет вид

$$F \approx F_{\text{ид}} + \frac{TN^2}{V} B(T), \quad (645)$$

где $N = N_1 + N_2$ и второй вириальный коэффициент $B(T)$ равен

$$B(T) = \frac{N_1^2}{N^2} B_{11} + \frac{N_2^2}{N^2} B_{22} + 2 \frac{N_1 N_2}{N^2} B_{12} \quad (646)$$

Неидеальный газ.

Рассмотрим эффект Джоуля-Томсона. Газ проходит через пористую перегородку, исключаящую макроскопический поток газа и позволяющую поддерживать перепад давлений.

Если пропустить объем газа V_2 находившийся под давлением P_2 через такую перегородку, с другой стороны которой поддерживается давление P_1 , $P_1 < P_2$, и пропущенная масса газа займет объем V_1 и, кроме того, исключить теплообмен с окружением, то энергия газа станет

$$E_1 = E_2 + P_2 V_2 - P_1 V_1, \quad (647)$$

то есть в данном процессе остается постоянной энтальпия газа.

Найдем насколько изменится температура газа в этом процессе.

Неидеальный газ.

Из равенств

$$dH = TdS + VdP = 0, \quad (648)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (649)$$

следует

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] \quad (650)$$

Неидеальный газ.

Используя выражение для свободной энергии, получаем уравнение состояния вида

$$P = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{BN}{V} \right) \quad (651)$$

С точностью до членов порядка BN/V отсюда получаем

$$V = \frac{NT}{P} + BN \quad (652)$$

и следовательно

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_N = \frac{N}{C_P} \left[T \frac{dB}{dT} - B \right] \quad (653)$$

Неидеальный газ.

Для многих газов характерная зависимость второго вириального коэффициента B от температуры имеет вид

$$B(T) = b - \frac{a}{T}. \quad (654)$$

Тогда мы получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{N}{C_P} \left[\frac{2a}{T} - b \right] = \frac{Nb}{C_P} \left[\frac{T_{inv}}{T} - 1 \right], \quad (655)$$

где мы ввели температуру инверсии $T_{inv} = 2a/b$. При $T < T_{inv}$ газ в результате данного процесса будет охлаждаться. Таким способом можно получать сжиженные газы. Для получения жидкого гелия, у которого температура инверсии низка, необходимо применять предварительное охлаждение для достижения температуры, меньшей температуры инверсии.

Газ Ван-дер-Ваальса

Интерполяционную формулу ван-дер-Ваальса можно получить из

$$P = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{BN}{V} \right) = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{bN}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V^2} \approx \frac{NT}{V - bN} - \frac{N^2 a}{V^2}. \quad (656)$$

Это выражение следует из интерполяционной формулы для свободной энергии

$$\begin{aligned} F &= F_{\text{ид}} + \frac{TN^2}{V} B(T) = F_{\text{ид}} + TN \frac{Nb}{V} - \frac{aN^2}{V} \approx \\ &\approx F_{\text{ид}} - NT \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{aN^2}{V}. \end{aligned} \quad (657)$$

Энтропия и энергия принимают вид

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = S_{\text{ид}} + N \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right), \quad (658)$$

$$E = F + TS = E_{\text{ид}} - \frac{N^2 a}{V}, \quad (659)$$

Неидеальный газ.

Изменение температуры при расширении газа Ван-дер-Ваальса в пустоту от объема V_1 до V_2 .

При расширении в пустоту сохраняется энергия

$$E_{ид1} - \frac{N^2 a}{V_1} = E_{ид2} - \frac{N^2 a}{V_2}, \quad (660)$$

Используя

$$E_{ид} = C_v T, \quad (661)$$

получим

$$T_2 - T_1 = \frac{N^2 a}{C_v} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \quad (662)$$

Неидеальный газ.

Теплоёмкость газа Ван-дер-Ваальса (C_v и $C_p - C_v$).

Из выражения для энергии получаем

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = C_{v\text{ид}}. \quad (663)$$

Для вычисления $C_p - C_v$ используем полученную раньше формулу

$$C_p = C_v - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^{-1}. \quad (664)$$

Вычисляем производные

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{N}{V - Nb}, \quad (665)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{NT}{(V - Nb)^2} + \frac{2N^2a}{V^3}. \quad (666)$$

В итоге

$$C_p - C_v = \frac{N}{1 - 2Na(V - Nb)^2 / TV^3}. \quad (667)$$

Неидеальный газ.

Закон соответственных состояний

Уравнение ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad (668)$$

приближенно описывает переход между жидкостью и газом.

Критическая точка находится из уравнений

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{NT}{(V - Nb)^2} + \frac{2N^2 a}{V^3} = 0, \quad (669)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2NT}{(V - Nb)^3} - \frac{6N^2 a}{V^4} = 0. \quad (670)$$

Отсюда находим критические значения объема, давления и температуры

$$V_c = 3Nb, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27b}. \quad (671)$$

Неидеальный газ.

Вводя приведенные значения температуры, давления и объема

$$\tilde{t} = \frac{T}{T_c}, \quad \tilde{p} = \frac{P}{P_c}, \quad \tilde{v} = \frac{V}{V_c} \quad (672)$$

можно записать уравнение ван-дер-Ваальса в универсальном (одинаковым для всех веществ) виде

$$\tilde{p} = \frac{8\tilde{t}}{3\tilde{v} - 1} - \frac{3}{\tilde{v}^2}, \quad (673)$$

Если два вещества имеют две одинаковых приведенных переменных (например, давление и объем), то они должны иметь одинаковую третью приведенную переменную (например температуру) - закон соответственных состояний, рис.2.

Неидеальный газ.

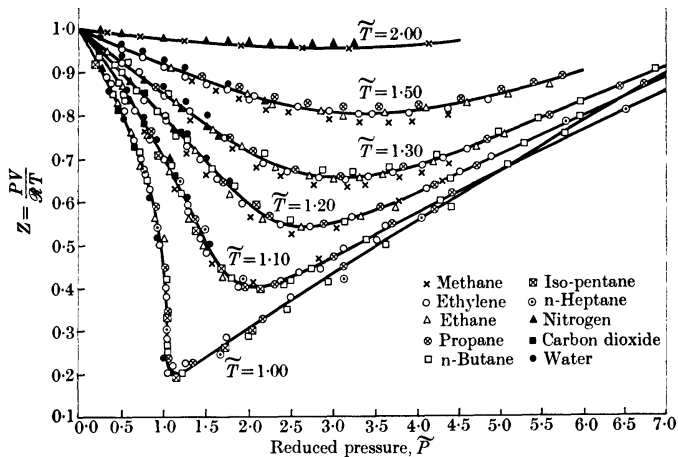


Рис.2 Закон соответственных состояний.

Неидеальный газ.

Неидеальная полимерная цепь

Характерный размер полимерной молекулы изменяется при учете взаимодействия между составляющими ее звеньями цепи.

В качестве модели конфигурации идеальной полимерной цепи мы примем случайные блуждания из N шагов на простой кубической решетке с шагом a . Ранее мы рассмотрели одномерную модель и нашли энтропию цепи

$$S = \ln \frac{N!}{N_+!N_-!}, \quad (674)$$

где N_+ – число звеньев, ориентированных в положительном направлении оси x , N_- – число звеньев, ориентированных в отрицательном направлении оси x . Эти величины определяют величину смещения вдоль оси x как $N_+ - N_- = x/a$. Считая $x \ll Na$, мы можем разложить энтропию до второго порядка по x/a и получить

$$S(x) = S(0) - \frac{x^2}{2Na^2} \quad (675)$$

Неидеальный газ.

Для трехмерной цепи случайные независимые блуждания по каждому из трех измерений имеют $N/3$ шагов – $N_x = N_y = N_z = N/3$ – и выражение для энтропии получается сложением вкладов от каждого измерения

$$S(r) = S(0) - \frac{x^2 + y^2 + z^2}{2(N/3)a^2} = S(0) - \frac{3r^2}{2Na^2} \quad (676)$$

Тогда вероятность $P(r)$, что расстояние между концами цепи есть r , пропорциональна

$$P(r) \propto \exp(S(r)) \propto \exp \left[-\frac{3r^2}{2Na^2} \right], \quad (677)$$

а среднеквадратичное расстояние между концами цепи есть

$$\bar{r}^2 = \frac{\int_0^\infty r^2 e^{-\alpha r^2} 4\pi r^2 dr}{\int_0^\infty e^{-\alpha r^2} 4\pi r^2 dr} = -\frac{d}{d\alpha} \ln \int_0^\infty e^{-\alpha r^2} 4\pi r^2 dr = \frac{3}{2\alpha} = Na^2, \quad (678)$$

где мы использовали обозначение $\alpha = 3/2Na^2$.

Неидеальный газ.

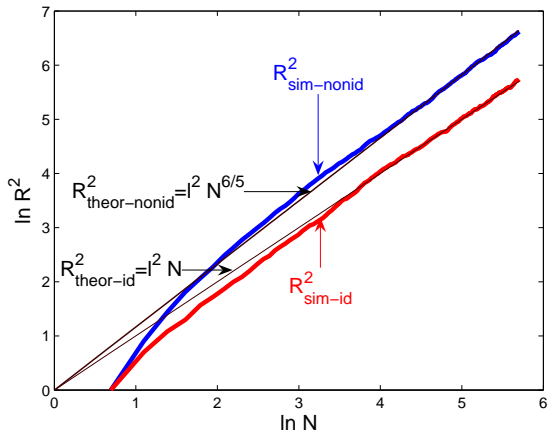


Рис.3 Среднеквадратичные размеры идеальной и неидеальной полимерных цепей, полученные численным моделированием.

Неидеальный газ.

Для идеальной цепи

$$F_0 = E_0 - TS = E_0 + \frac{3r^2 T}{2Na^2}. \quad (679)$$

Для учета взаимодействия между звеньями цепи можно использовать низкую плотность звеньев, которую можно оценить как

$$n_0 = \frac{N}{V} \approx \frac{N}{\bar{r}^3} = N^{-1/2} a^{-3}. \quad (680)$$

Значит мы можем использовать разложение свободной энергии по степеням плотности. Ограничиваясь первым приближением, получим выражение для свободной энергии с учетом взаимодействия между звеньями цепи

$$F \approx F_0 + NT \frac{N}{\bar{r}^3} B(T) \quad (681)$$

Неидеальный газ.

Для гибкой цепи второй вириальный коэффициент $B(T) \approx a^3$.
Оценим теперь среднеквадратичный размер цепи из условия минимума свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial \bar{r}} = \frac{3T\bar{r}}{Na^2} - \frac{3TN^2B}{\bar{r}^4} = 0, \quad (682)$$

откуда

$$\bar{r} = aN^{3/5} \left(\frac{B}{a^3} \right)^{1/5} \quad (683)$$

Таким образом при достаточно высоких температурах $B(T) > 0$, что приводит к отталкиванию между звеньями, и полимерная цепь увеличивается в своих размерах по сравнению с идеальной. Этот эффект становится довольно заметным для достаточно длинных цепей с числом звеньев $N = 10^4 - 10^5$.

Неидеальный газ.

На рис.3 проведено сравнение данных численного моделирования для идеальной и неидеальной полимерных цепей с теоретическими предсказаниями.

В случае $B(T) < 0$ свободная энергия, в первом приближении, не имеет минимума и поэтому цепь должна неограниченно сжиматься. Однако при сжатии цепи плотность звеньев возрастает и поэтому следует учитывать следующий член в разложении свободной энергии по степеням плотности, пропорциональный $(N/\bar{r}^3)^2$, который ограничивает минимальный размер цепи на уровне $\bar{r} \approx aN^{-1/3}$.

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 13 Неидеальные газы. Дальнодействующие силы.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

Неидеальные газы.

План лекции:

Неидеальные газы.

План лекции:

- Энергия взаимодействия ионов в плазме

План лекции:

- Энергия взаимодействия ионов в плазме
- Поправки к термодинамическим величинам

План лекции:

- Энергия взаимодействия ионов в плазме
- Поправки к термодинамическим величинам
-

Неидеальные газы.

Найдем поправки к термодинамическим величинам, связанные с кулоновским взаимодействием между заряженными частицами, используя приближение самосогласованного поля.

Имеются частицы сорта a с зарядами $Z_a e$ и средней концентрацией n_{a0} . Условие электронейтральности – $\sum_a Z_a n_{a0} = 0$. Мы предполагаем, что температура газа T достаточно большая, так что кулоновское взаимодействие является малой поправкой

$$\frac{Z_a e^2}{\bar{r}} \ll T, \quad \bar{r} = n_{a0}^{-1/3}, \quad (684)$$

что эквивалентно

$$n_{a0} \ll \left(\frac{T}{Z_a e^2} \right)^3. \quad (685)$$

Неидеальные газы.

Полная энергия кулоновского взаимодействия E

$$E_{\text{Вз}} = \frac{V}{2} \sum_a Z_a e n_{a0} \varphi_a, \quad (686)$$

где V – объем системы, φ_a – потенциал, создаваемый всеми частицами плазмы в точке расположения частицы a . Чтобы найти φ , решим уравнение Пуассона

$$\Delta \varphi = -4\pi \sum_b Z_b e n_b, \quad (687)$$

здесь мы предполагаем, что плотность частиц сорта b имеет бoльцмановское распределение вблизи некоторой выделенной частицы сорта a

$$n_b = n_{b0} \exp \left[-\frac{Z_b e \varphi}{T} \right]. \quad (688)$$

Неидеальные газы.

В случае слабой неидеальности экспоненту можно разложить, получая уравнение Пуассона в виде

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi e^2}{T} \sum_b Z_b^2 n_{b0} \varphi, \quad (689)$$

где мы использовали условие электронейтральности. Сферически симметричное решение этого уравнения имеет вид

$$\varphi = \text{Const} \frac{\exp(-\kappa r)}{r}, \quad (690)$$

где $\kappa = \sqrt{(4\pi e^2/T) \sum_b Z_b^2 n_{b0}}$. *Const* находится из условия, что при $r \rightarrow 0$ получается потенциал точечного заряда $\varphi \rightarrow Z_a e/r$. Нас же интересует не полный потенциал, а лишь часть, создаваемая всеми другими зарядами в точке расположения выделенного иона сорта a

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left(\varphi - \frac{Z_a e}{r} \right) = -\kappa Z_a e. \quad (691)$$

Неидеальные газы.

Тогда

$$E_{\text{вз}} = -\frac{V}{2} \sum_a Z_a^2 e^2 n_{a0} \kappa = -e^3 \sqrt{\frac{\pi}{TV}} \left(\sum_a N_a Z_a^2 \right)^{3/2}, \quad (692)$$

$N_a = n_{a0} V$ – полное число частиц сорта a в объеме V . Поскольку энергия получена как функцию V и T , нужно найти свободную энергию F , для которой эти переменные являются естественными, так что другие термодинамические величины получаются простым дифференцированием. Так как

$$E = E_{\text{ид}} + E_{\text{вз}} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right), \quad (693)$$

то

$$F = F_{\text{ид}} + F_{\text{вз}} = -T \int \frac{E}{T^2} dT = F_{\text{ид}} - \frac{2e^3}{3} \sqrt{\frac{\pi}{TV}} \left(\sum_a N_a Z_a^2 \right)^{3/2}. \quad (694)$$

Неидеальные газы.

Тогда легко находим

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{\sum_a N_a T}{V} - \frac{e^3}{3V} \sqrt{\frac{\pi}{TV}} \left(\sum_a N_a Z_a^2 \right)^{3/2}, \quad (695)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = S_{\text{ид}} - \frac{e^3}{3T} \sqrt{\frac{\pi}{TV}} \left(\sum_a N_a Z_a^2 \right)^{3/2}. \quad (696)$$

Знак минус у поправки к давлению за счет взаимодействия означает, что в среднем заряды в плазме притягиваются друг к другу, т.е. в среднем заряды противоположных знаков ближе друг к другу. Знак минус у добавки к энтропии означает, что плазма является более упорядоченной средой по сравнению с идеальным газом.

Неидеальные газы.

Найдем поправки к теплоемкости при постоянном объеме и давлении. Обозначим через $N = \sum_a N_a$ – полное число частиц и

$$\alpha \equiv e^3 \sqrt{\pi} \left(\frac{\sum_a N_a Z_a^2}{\sum_a N_a} \right)^{3/2}. \quad (697)$$

Тогда удельные (отнесенные к полному числу частиц) энергия e и энтропия s имеют вид

$$e = e_0 - \frac{\alpha}{\sqrt{Tv}}, \quad s = s_0 - \frac{\alpha}{3\sqrt{T^3v}}, \quad (698)$$

где $v = V/N$ – удельный объем, а e_0 и s_0 – удельные энергия и энтропия идеального газа.

Неидеальные газы.

Давление равно

$$P = \frac{T}{v} - \frac{\alpha}{3\sqrt{Tv^3}}. \quad (699)$$

Тогда

$$c_v = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_v = c_{v0} + \frac{\alpha}{2\sqrt{T^3v}}. \quad (700)$$

Найдем энтальпию

$$h = e + Pv = e_0 - \frac{\alpha}{\sqrt{Tv}} + T - \frac{\alpha}{3\sqrt{Tv}} = h_0 - \frac{4\alpha}{3\sqrt{Tv}} = h_0 - \frac{4\alpha\sqrt{P}}{3T}. \quad (701)$$

Поскольку поправка мала, в последнем члене использовали нулевое приближение $v \approx T/P$. Важно, что e_0 не зависит от объема. Теперь получим

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = c_{p0} + \frac{4\alpha\sqrt{P}}{3T^2} = c_{p0} + \frac{4\alpha}{3\sqrt{T^3v}}. \quad (702)$$

Неидеальные газы.

Имеем

$$c_p - c_v = 1 + \frac{5\alpha}{6\sqrt{T^3 v}}. \quad (703)$$

Проверим полученный результат.

$$\begin{aligned} c_p &= T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = T \frac{\partial(s, P)}{\partial(T, P)} = T \frac{\partial(s, P)}{\partial(T, v)} \frac{\partial(T, v)}{\partial(T, P)} = \\ &= T \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T - \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T^{-1} = \\ &= c_v - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T^{-1}, \end{aligned} \quad (704)$$

где использовали, что

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v. \quad (705)$$

Неидеальные газы.

Из уравнения состояния

$$P = \frac{T}{v} - \frac{\alpha}{3\sqrt{Tv^3}}. \quad (706)$$

получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v &= \frac{1}{v} + \frac{\alpha}{6\sqrt{T^3v^3}} = \frac{1}{v} \left(1 + \frac{\alpha}{6\sqrt{T^3v}}\right), \\ \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T &= -\frac{T}{v^2} + \frac{\alpha}{2\sqrt{Tv^5}} = -\frac{T}{v^2} \left(1 - \frac{\alpha}{2\sqrt{T^3v}}\right). \end{aligned} \quad (707)$$

В итоге

$$c_p - c_v = \left(1 + \frac{\alpha}{6\sqrt{T^3v}}\right)^2 \left(1 - \frac{\alpha}{2\sqrt{T^3v}}\right)^{-1} \approx 1 + \frac{5\alpha}{6\sqrt{T^3v}}. \quad (708)$$

Неидеальные газы.

Найдем поправку к осмотическому давлению за счет кулоновского взаимодействия ионов Na и Cl при растворении в воде 0.1 моль/литр поваренной соли $NaCl$.

Обозначим n концентрацию ионов Na^+ и Cl^- . Тогда

$$\begin{aligned} P &= \frac{\sum_a N_a T}{V} - \frac{e^3}{3V} \sqrt{\frac{\pi}{\epsilon^3 T V}} \left(\sum_a N_a Z_a^2 \right)^{3/2} = \\ &= 2nT \left[1 - \frac{\sqrt{2\pi}}{3} \left(\frac{e^2 n^{1/3}}{\epsilon T} \right)^{3/2} \right], \end{aligned} \quad (709)$$

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 14 Слабые растворы.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

Слабые растворы.

План лекции:

План лекции:

- Химические потенциалы раствора и растворенного вещества

План лекции:

- Химические потенциалы раствора и растворенного вещества
- осмотическое давление

План лекции:

- Химические потенциалы раствора и растворенного вещества
- осмотическое давление
- изменение температуры кипения и замерзания жидкости

Слабые растворы.

“Растворы – макроскопически однородные смеси двух или большего числа веществ (компонентов), образующие термодинамически равновесные системы” [БСЭ].

В слабом растворе концентрация одного компонента (называемого растворителем) значительно больше концентрации других компонент (растворенного вещества).

Найдем химические потенциалы растворенного вещества μ и растворителя μ_p в слабом растворе.

Обозначим N – число молекул растворенного вещества, N_0 – число молекул растворителя. Растворенное вещество рассматриваем как больцмановский газ во внешнем потенциале U , описывающим усредненное взаимодействие молекул растворенного вещества и молекул растворителя (взаимодействием между молекулами растворенного вещества пренебрегаем, поскольку раствор слабый).

Слабые растворы.

Тогда статистическая сумма растворенного вещества равна

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\int e^{-p^2/2mT} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N \int d^3r_1 \dots d^3r_N e^{-U(r_1, \dots, r_N)/T} \quad (710)$$

Последний интеграл можно приближенно записать в виде

$$\int d^3r_1 \dots d^3r_N e^{-U(r_1, \dots, r_N)/T} \approx \left(V e^{-\bar{U}/T} \right)^N. \quad (711)$$

Получаем

$$Z = \frac{V^N \phi(T, P)}{N!}, \quad (712)$$

где зависимость от температуры предстала в виде функции $\phi(T, P)$ и учтено, что средний потенциал взаимодействия слабо зависит от давления.

Слабые растворы.

Статистическую сумму всей системы можно представить как

$$Z_t = Z_0 \cdot \frac{V^N \phi(T, P)}{N!}, \quad (713)$$

считая, что распределение молекул растворителя по доступным состояниям не зависит от распределения молекул растворенного вещества из-за малости концентрации $c = N/N_0$. Тогда свободная энергия имеет вид

$$F = F_0 - NT \ln \left[\frac{ev_0 N_0}{N} \phi(T, P) \right], \quad (714)$$

где объем системы V приближенно записан в виде $V \approx v_0 N_0$, v_0 – объем приходящийся на одну молекулу растворителя – величина с хорошей точностью постоянная.

Слабые растворы.

В итоге получаем выражение для химического потенциала растворителя

$$\mu_p = \left(\frac{\partial F}{\partial N_0} \right)_{T,V} = \mu_0 - \frac{NT}{N_0} = \mu_0 - cT, \quad (715)$$

где μ_0 – химический потенциал чистого растворителя. Химический потенциал растворенного вещества равен

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = T \ln c + \psi(T, P). \quad (716)$$

Многие вещества имеют ограниченную растворимость в различных растворителях. Концентрация насыщенного раствора (максимально возможная) определяется из предыдущей формулы

$$c_0(P, T) = e^{(\tilde{\mu}_0 - \psi)/T}, \quad (717)$$

где $\tilde{\mu}_0$ – химический потенциал чистого растворимого вещества.

Слабые растворы.

Найдем разность давлений в сосудах, соединенных трубкой с мембраной, проницаемой для молекул растворителя (например, воды) и непроницаемой для молекул растворенного вещества (например, сахара).

В равновесии должно выполняться равенство химических потенциалов для растворителя с разных сторон от мембраны

$$\mu_0(P + \Delta P, T) - cT = \mu_0(P, T). \quad (718)$$

Раскладывая химический потенциал по ΔP , получим

$$\mu_0(P, T) + v_0\Delta P - cT = \mu_0(P, T). \quad (719)$$

Слабые растворы.

Значит

$$\Delta P = \frac{Tc}{v_0} = \frac{TN}{N_0 v_0} = \frac{TN}{V}, \quad (720)$$

как для идеального газа. Эта величина называется осмотическим давлением.

Для концентрации растворенного сахара 0.1 моль/литр осмотическое давление равно

$$\Delta P = \frac{\nu RT}{V} = \frac{0.1 \cdot 8.3 \cdot 300}{10^{-3}} = 2.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}. \quad (721)$$

Найдем осмотическое давление, если в воде растворить 0.1 моль/литр соли (NaCl).

Слабые растворы.

Найдем изменение температуры кипения и замерзания жидкости, если в ней растворить вещество с концентрацией $c \ll 1$ (например, в воде растворить сахар).

Для чистого растворителя условие равновесия фаз, (1) – жидкости и (2) – пара или твердого тела, имеет вид

$$\mu_0^{(1)}(P_0, T_0) = \mu_0^{(2)}(P_0, T_0). \quad (722)$$

В присутствии растворенного вещества в жидкости, фаза (1), с концентрацией c (считаем, что в другой фазе (2) вещество не растворяется) условие равновесия принимает вид

$$\mu_0^{(1)}(P_0, T_0 + \Delta T) - cT = \mu_0^{(2)}(P_0, T_0 + \Delta T). \quad (723)$$

Разлагая по малому параметру ΔT , получим

$$-s^{(1)}\Delta T - cT = -s^{(2)}\Delta T. \quad (724)$$

Слабые растворы.

Отсюда

$$\Delta T = \frac{cT}{s^{(2)} - s^{(1)}}. \quad (725)$$

Для кипения жидкости

$$s^{(2)} - s^{(1)} = \frac{\lambda_{ev}}{T}, \quad (726)$$

так что

$$\Delta T = \frac{cT^2}{\lambda_{ev}} > 0, \quad (727)$$

где λ_{ev} – удельная теплота испарения. Для воды получаем

$$\Delta T = \frac{8.3(373)^2}{40.5 \cdot 10^4} \approx 30 \cdot c \text{ } ^\circ K. \quad (728)$$

Слабые растворы.

Для замерзания жидкости

$$s^{(2)} - s^{(1)} = -\frac{\lambda_f}{T}, \quad (729)$$

где λ_f – удельная теплота плавления, так что

$$\Delta T = -\frac{cT^2}{\lambda_f} < 0. \quad (730)$$

Для воды получаем

$$\Delta T = -\frac{8.3(273)^2}{6 \cdot 10^4} \approx -100 \cdot c \text{ } ^\circ K. \quad (731)$$

Слабые растворы.

Найдем изменение давления насыщенных паров над жидкостью, если в ней растворить вещество с концентрацией $c \ll 1$ (например, в воде растворить сахар).

Для чистого растворителя условие равновесия фаз, (l) – жидкости и (g) – пара, имеет вид

$$\mu_0^{(l)}(P_0, T_0) = \mu_0^{(g)}(P_0, T_0). \quad (732)$$

В присутствии растворенного вещества в жидкости, фаза (l), с концентрацией c (считаем, что в растворенное вещество не испаряется) условие равновесия принимает вид

$$\mu_0^{(l)}(P_0 + \Delta P, T_0) - cT = \mu_0^{(g)}(P_0 + \Delta P, T_0). \quad (733)$$

Расслабая по малому параметру ΔP , получим

$$v^{(l)}\Delta P - cT = v^{(g)}\Delta P. \quad (734)$$

Отсюда

$$\Delta P = -\frac{cT}{v^{(g)} - v^{(l)}} \approx -\frac{cT}{v^{(g)}} = -cP_0. \quad (735)$$

Слабые растворы.

Найдем концентрацию растворенного газа в жидкости, находящейся в равновесии с газом при давлении P .

Условие равновесия определяется равенством химического потенциала растворенного газа в жидкости и газа

$$T \ln c + \psi(P, T) = T \ln P + \chi(T). \quad (736)$$

Отсюда

$$c = P e^{(\chi(T) - \psi(P, T))/T} \approx P \Psi(T), \quad (737)$$

поскольку зависимость функции $\psi(P, T)$ от давления очень слабая. Зависимость $c \sim P$ называется законом Генри.

Слабые растворы.

Найдем отношение равновесных концентраций растворенного вещества в двух несмешивающихся жидкостях.

Условие равновесия определяется равенством химических потенциалов растворенного вещества в жидкостях

$$T \ln c_1 + \psi_1(P, T) = T \ln c_2 + \psi_2(P, T). \quad (738)$$

Отсюда

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{(\psi_2(P, T) - \psi_1(P, T))/T} \approx D(T), \quad (739)$$

поскольку зависимость функции $\psi_i(P, T)$ от давления очень слабая. Величина $D(T)$ называется коэффициентом распределения.

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 15 Парамагнетизм Паули. Диамагнетизм Ландау.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

Парамагнетизм Паули. Диамагнетизм Ландау.

План лекции:

План лекции:

- Отсутствие магнетизма в классической статистике.

План лекции:

- Отсутствие магнетизма в классической статистике.
- Парамагнетизм Паули.

План лекции:

- Отсутствие магнетизма в классической статистике.
- Парамагнетизм Паули.
- Диамагнетизм Ландау

Отсутствие магнетизма классического газа.

Отсутствие магнетизма классического газа

Рассмотрим газ заряженных частиц, находящийся в состоянии равновесия в некотором объеме. Статистическая сумма частицы

$$z = \int e^{-H(\mathbf{p}, \mathbf{r})/T} d^3p d^3r. \quad (740)$$

Гамильтониан частицы в магнитном поле

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + U(\mathbf{r}). \quad (741)$$

Сделаем замену переменных:

$$\mathbf{P} = \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}. \quad (742)$$

При этом статистическая сумма принимает вид

$$z = \int e^{-P^2/2mT - U(\mathbf{r})/T} d^3P d^3r, \quad (743)$$

и не зависит от магнитного поля. Вместе с ней не зависят от наличия поля и термодинамические функции. Классический газ заряженных

Парамагнетизм Паули.

Парамагнетизм Паули

Газ частиц со спинами $1/2$ в магнитном поле. Энергия одной частицы $\varepsilon = -\mu_z \mathcal{H}$, где проекция момента на магнитное поле \mathcal{H} может принимать значения $\mu_z = \pm\mu$ (μ — магнитный момент частицы). Энергия N частиц

$$E = - \sum_a \mu_z \mathcal{H} = -\mu(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})\mathcal{H}, \quad (744)$$

где N_{\uparrow} и $N_{\downarrow} = N - N_{\uparrow}$ — количества частиц, спины которых ориентированы по магнитному полю и против него. Постоянство статистического веса $\Gamma = C_N^{N_{\uparrow}}$ (и энтропии) означает постоянство величин N_{\uparrow} и N_{\downarrow} . Поэтому обобщенная термодинамическая сила, соответствующая величине магнитного поля, есть

$$\frac{\partial E}{\partial \mathcal{H}} = -\mu(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) = -\langle \mathcal{M} \rangle, \quad (745)$$

где \mathcal{M} — магнитный момент системы.

Парамагнетизм Паули.

Найдем зависимость намагниченности $M = \mathcal{M}/V$ от температуры. Газ магнитных диполей отличается от двухуровневой системы, рассмотренной в предыдущем разделе, только началом отсчета энергии. Поэтому

$$\frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow}} = e^{-2\mu\mathcal{H}/T} \quad (746)$$

и намагниченность

$$M = \frac{N\mu}{V} \frac{e^{\mu\mathcal{H}/T} - e^{-\mu\mathcal{H}/T}}{e^{\mu\mathcal{H}/T} + e^{-\mu\mathcal{H}/T}} = \frac{N\mu}{V} \operatorname{th} \frac{\mu\mathcal{H}}{T}. \quad (747)$$

Магнитная восприимчивость

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right) \Big|_{\mathcal{H} \rightarrow 0} = \frac{N\mu^2}{VT}. \quad (748)$$

Это эффект, называемый парамагнетизмом Паули.

Парамагнетизм Паули. Диамагнетизм Ландау.

Замечательной особенностью системы спинов является тот факт, что изменение величины магнитного поля при сохранении населенностей уровней равносильно изменению температуры системы, хотя бы никакого обмена энергией между спинами и не происходило. Можно сказать, что при изменении величины однородного магнитного поля релаксация в системе спинов происходит мгновенно ⁵.

На взаимодействии с такой системой спинов, охлаждающейся при уменьшении магнитного поля, основан, в частности, метод охлаждения вещества, содержащего парамагнитную примесь. Изменив достаточно быстро направление поля на противоположное (но все-таки не слишком быстро, чтобы не сказались вихревые токи), можно получить и отрицательную температуру. Все это возможно потому, что время выравнивания температур системы спинов (ядерных) и движения атомов (называемое временем спин-решеточной релаксации) бывает очень велико (до десятков минут).

⁵ При изменении направления магнитного поля происходят гораздо более сложные явления.

Если же учесть отличие от классического приближения — дискретность уровней энергии для движения поперек магнитного поля, — то магнитные свойства появляются.

Напомним, что уровни энергии заряженной частицы в однородном магнитном поле \mathcal{H} , направленном вдоль оси z , равны

$$\varepsilon_{n,p_z} = \frac{p_z^2}{2m} + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad \text{где} \quad \omega = \frac{e\mathcal{H}}{mc}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (749)$$

и имеют кратность вырождения, не зависящую от n ⁶.

⁶ Кратность вырождения определяется числом возможных способов поместить центр орбиты в поперечной плоскости, величина же n определяет радиус орбиты.

Диамагнетизм Ландау.

Поэтому вклад в статистическую сумму движения в направлении, перпендикулярном магнитному полю, равен

$$z_{\perp} = g \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{\hbar\omega}{T} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] = \frac{g}{2\text{sh}(\mu\mathcal{H}/T)}, \text{ где } \mu = \frac{e\hbar}{2mc}. \quad (750)$$

При $T \gg \mu\mathcal{H}$ получаем, $z_{\perp} = gT/2\mu\mathcal{H}$, что должно совпадать с классическим значением, и, в частности, не должно зависеть от \mathcal{H} .

Поэтому $g = \tilde{g}\mathcal{H}$, где \tilde{g} от \mathcal{H} не зависит.

Зависящий от \mathcal{H} вклад в свободную энергию газа из N частиц равен

$$F_{\mathcal{H}} = -NT \ln \frac{\mathcal{H}}{\text{sh} \frac{\mu\mathcal{H}}{T}}, \quad (751)$$

а магнитный момент

$$\mathcal{M} = -\frac{\partial F_{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}} = NT \left(\frac{1}{\mathcal{H}} - \frac{\mu}{T} \text{cth} \frac{\mu\mathcal{H}}{T} \right). \quad (752)$$

Диамагнетизм Ландау.

При $T \gg \mu\mathcal{H}$ получаем $\mathcal{M} = -N\mu^2\mathcal{H}/3T = V\chi\mathcal{H}$. Как и следовало ожидать, в пределе $T \rightarrow \infty$ магнитный момент обращается в нуль. Однако найденная здесь величина \mathcal{M} сопоставима с найденным ранее эффектом поляризации спинов.

Это диамагнетизм, обнаруженный Ландау. Этот диамагнетизм на $1/3$ компенсирует парамагнетизм Паули (748) для свободно движущихся электронов. Так же обстоит дело и для случая, когда электронный газ подчиняется не распределению Больцмана, а распределению Ферми.