

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.
Н. И. Лобачевского

В. Г. Гавриленко, С. М. Грач

ТЕРМОДИНАМИКА И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Часть 1. Термодинамика и классическая статистика

Учебное пособие

Рекомендовано ученым советом радиофизического факультета для студентов ННГУ,
обучающихся по направлению подготовки 03.04.03 «Радиофизика»

Нижегород
2018

УДК 536.7
ББК 22.317
Г-17

Г-17 Гавриленко В.Г., Грач С.М. ТЕРМОДИНАМИКА И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА.
Часть 1. Термодинамика и классическая статистика. Учебное пособие.
— Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2018. — 93 с.

Рецензенты:

зав. кафедрой общей физики ННГУ, профессор **М. И. Бакунов**
д.ф.-м.н, профессор кафедры ОФТМ ННГАСУ **В. Г. Лапин**

Данное учебное пособие соответствует программе дисциплины «Термодинамика и статистическая физика», относящейся к дисциплинам базовой части профессионального цикла основной образовательной программы Б1.Б26 для бакалавров радиофизического факультета, обязательной для освоения в 6 и 7 семестрах.

В пособии излагаются основы феноменологического и статистического описания свойств макроскопических систем. При этом рассматриваются состояния и процессы при достаточно высоких температурах, когда для статистического описания можно применять уравнения классической механики. Явления, происходящие при низких температурах, при которых необходимо учитывать квантовые свойства частиц, будут рассмотрены во второй части пособия.

Ответственный за выпуск:

зам. председателя методической комиссии радиофизического факультета ННГУ,
д.ф.-м.н., профессор **Е. З. Грибова**

ББК 22.317

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Основы классической статистической физики	7
1.1. Фазовое пространство	7
1.2. Функция статистического распределения	8
1.3. Ансамбль Гиббса. Уравнение Лиувилля	9
1.4. Равновесный статистический ансамбль	11
1.5. Статистическое распределение для изолированной системы	13
1.6. Статистическое распределение для системы в термостате	15
1.7. Сравнение микроканонического и канонического распределений. Распределение для энергии	18
1.8. Статистическое определение энтропии равновесной системы	19
Глава 2. Термодинамическое описание макроскопических систем	22
2.1. Свойства теплоизолированных процессов. Внутренняя энергия. Первый принцип термодинамики	23
2.2. Нулевое начало термодинамики. Температура	25
2.3. Теплоёмкость. Политропические процессы	27
2.4. Второй принцип термодинамики	29
2.5. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы и теорема о вириале	32
2.6. Классическая теория теплоёмкостей	35
2.7. Некоторые следствия принципов термодинамики	35
2.8. Характеристические функции (термодинамические потенциалы)	38
2.9. Термодинамика диэлектриков и магнетиков	42
2.10. Энтропия не полностью равновесной системы. Принцип возрастания энтропии	46
2.11. Неравенство Клаузиуса. Превращение тепла в работу	48
2.12. Некоторые примеры необратимых процессов	51
2.13. Об аддитивности энтропии идеального газа	54
2.14. Процесс Джоуля-Томсона	56
Глава 3. Термодинамика и статистика систем с переменным числом частиц	58
3.1. Термодинамическое описание систем с переменным числом частиц	58
3.2. Функция статистического распределения для системы с переменным числом частиц в термостате	60
Глава 4. Распределение Максвелла-Больцмана	64
4.1. Распределение Максвелла	64
4.2. Распределение Максвелла-Больцмана для идеального газа	65
Глава 5. Условия равновесия и устойчивости термодинамических систем	67
5.1. Условия равновесия и устойчивости. Несколько важных частных случаев	67
5.2. Условия равновесия двухфазной однокомпонентной системы	71
5.3. Равновесие жидкости и газа. Критическая точка	74
5.4. Фазовые переходы первого рода	77
5.5. Фазовые переходы второго рода	80

Глава 6. Флуктуации в равновесных системах	84
6.1. Статистический расчёт флуктуаций	84
6.2. Квазитермодинамическая теория равновесных флуктуаций	86
Список литературы	92

Введение

Термодинамика, статистическая физика и кинетика — это разделы физики, в которых изучаются процессы, происходящие в макроскопических системах, содержащих огромное число микрочастиц: атомов, молекул, ионов, электронов, фотонов и т. д. Представление о числе частиц в макроскопической системе может дать известное число Авогадро: $N^* \approx 6,02 \cdot 10^{23}$ — число молекул в одном моле, или $n^* \approx 2,7 \cdot 10^{19}$ — число молекул воздуха в кубическом сантиметре при нормальных условиях.

Основное внимание в указанных разделах физики уделяется так называемым тепловым явлениям, для описания которых наиболее существенна не энергия движения центра масс тела, а энергия хаотического движения частиц, из которых оно состоит.

Существует два метода изучения свойств макроскопических систем — *термодинамический* и *статистический*.

Термодинамический метод не опирается на представления об атомно-молекулярном строении вещества и является по своей сути методом феноменологическим. Термодинамика устанавливает связи между непосредственно наблюдаемыми (измеряемыми в макроскопических опытах) величинами, такими, как объём, давление, температура, плотность, напряжённости электрического и магнитного полей и другими. Важно отметить, что никакие величины, характеризующие частицы, из которых состоят макроскопические объекты (размеры, масса и внутренняя структура атомов и молекул, спин частиц и т. д.) в рассмотрение не включаются.

В противоположность этому *статистический метод* изначально основан на представлениях о корпускулярной структуре вещества. Основная задача статистической физики состоит в том, чтобы на основе известных законов поведения отдельных частиц (атомов, ионов, фотонов и т. д.), из которых построена макроскопическая система, установить законы её поведения. Движение отдельных частиц, строго говоря, должно описываться в рамках квантовой механики. Однако, во многих случаях с очень большой степенью точности можно применять классическую механику. Отметим, что движение частиц подчиняется именно законам механики (классической или квантовой) в литературе достаточно часто вместо названия «статистическая физика» используется название «статистическая механика».

Термодинамический метод обладает весьма большой общностью. Он характерен простотой и пригоден для решения конкретных задач, в том числе и технического характера (теплотехника). Однако при этом остаётся нераскрытым внутренний механизм явлений. Статистический метод позволяет это сделать. Кроме того, он даёт возможность теоретически обосновать законы термодинамики, взятые из опыта. Это обоснование заключается в установлении связи между постулатами статистической физики и термодинамики. Статистический метод позволяет также рассчитать характеристики флуктуаций макроскопических величин. Эти два метода хорошо дополняют друг друга. Поэтому естественно изучать их «совместно» не разделяя курс на две большие части.

Основным предметом данного настоящего пособия являются статистическая физика и термодинамика макроскопических систем в состояниях, близких к термодинамическому равновесию. Неравновесные процессы более подробно рассматриваются в неравновесной термодинамике и физической кинетике.

Важность и значение термодинамики и статистической физики сомнений не вызывает, поскольку проблемы тепла и холода, объяснения, как устроены большие (макроскопические) тела «внутри» и как заставить тепло и холод работать нам на пользу волнует человечество с тех пор, как оно научилось думать. Термодинамические понятия, такие как температура, одинаково необходимы как для описания далёких громадных звёзд, так и тончайших плёнок в современной наноэлектронике.

В основу настоящего пособия положен курс лекций «Термодинамика и статистическая физика», который читается студентам третьего и четвёртого курсов радиофизического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Глава 1

ОСНОВЫ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Начнём со статистического описания макроскопических систем на основе классической механики. Записывая уравнения движения частиц системы в количестве, равном числу степеней свободы системы, и решая их, можно, в принципе, получить исчерпывающие сведения о движении системы. Однако при колоссальном числе степеней свободы макроскопической системы это практически невозможно хотя бы из-за невозможности подставить в общее решение все точные начальные условия для координат и скоростей частиц. Ошибки в начальных условиях очень быстро накапливаются с течением времени. Поэтому динамическое описание практически невозможно. Вместо этого при большом числе частиц появляются новые своеобразные статистические закономерности. Их специфичность заключается в том, что они теряют всякое содержание при переходе к системам с небольшим числом степеней свободы. Таким образом, хотя движение систем с огромным числом степеней свободы подчиняется тем же законам механики, что и движение небольшого числа частиц, наличие большого числа степеней свободы приводит к качественно новым закономерностям.

1.1. Фазовое пространство

Рассмотрим макроскопическую систему, состоящую из многих частиц (материальных точек), описываемых классической механикой, и пусть количество этих частиц N . Движение и положение каждой из этих частиц задается тремя координатами (три компонента радиус-вектора \mathbf{r}) $\{x, y, z\}$ и тремя компонентами вектора скорости \mathbf{V} $\{v_x, v_y, v_z\}$, т.е. частица имеет три степени свободы ($f = 3$). Если бы мы рассматривали не материальную точку, а, например, двухатомную молекулу, то дела обстояли бы по-другому, и степеней свободы у нее вообще говоря было бы больше.

Далее, как в классической теоретической механике будем пользоваться обобщенными координатами и, соответственно, обобщенными импульсами. В случае системы, состоящей из материальных точек это просто координаты $\{x, y, z\}$ и импульсы $\{mv_x, mv_y, mv_z\}$ частиц. Таким образом, одна частица у нас описывается 6-ю параметрами, а N частиц — $6N$ параметрами: $3N$ обобщенными координатами и $3N$ обобщенными импульсами, а общее число степеней свободы системы равно $f = 3N$. В общем случае $f > 3N$, например, для «жестких» двухатомных молекул $f = 5N$. Для определения состояния системы нужно знать значения всех обобщенных координат и всех обобщенных импульсов

$$\begin{aligned} q_1, q_2 \dots, q_f, \\ p_1, p_2 \dots, p_f, \end{aligned} \tag{1.1}$$

где $f = 3N$ — число степеней свободы системы. Состояние системы наглядно задаётся точ-

кой в $2f$ -мерном фазовом пространстве, где по осям отложены все обобщённые координаты и обобщённые импульсы всех частиц системы. Это пространство, в котором изображающая точка полностью определяет микросостояние системы.

Уравнения движения частиц запишем в гамильтоновой форме

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}, \quad i = 1, 2, \dots, f, \quad (1.2)$$

где $\mathcal{H}(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)$ — гамильтониан системы, а точка обозначает производную по времени.

С течением времени при изменении микросостояния системы изображающая точка (фазовая точка) перемещается в фазовом пространстве вдоль линии, называемой фазовой траекторией, которая изображает, очевидно, движение всех N частиц. Её знание даёт полное микроскопическое описание системы. Для классического механического движения решение уравнений Гамильтона однозначно, поэтому фазовые траектории не пересекаются. Из-за большого числа взаимодействующих частиц, координаты и импульсы которых определяют микросостояние системы, фазовая траектория весьма запутана. Для незамкнутой системы она зависит ещё и от координат и импульсов частиц окружающих тел.

1.2. Функция статистического распределения

Точное решение задачи о поведении системы (или ее какой-либо макроскопической части — подсистемы) возможно только путем решения уравнения движения для всех частиц при заданных начальных условиях. Невозможность решения такой динамической задачи приводит к тому, что прохождение фазовой траектории через заданную область фазового пространства приходится рассматривать как случайное событие и переходить к статистическому описанию.

Выделим участок фазового пространства с объёмом

$$\Delta q \Delta p = \Delta q_1 \dots \Delta q_f \cdot \Delta p_1 \dots \Delta p_f. \quad (1.3)$$

Чрезвычайная запутанность фазовой траектории приводит к тому, что в течении достаточно большого промежутка времени T она много раз пройдёт через этот (и любой другой) участок. Пусть в течении времени Δt фазовая точка находится внутри выделенного объёма. Тогда выражение

$$w = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T} \quad (1.4)$$

можно рассматривать как вероятность найти систему в нашем малом фазовом объеме. Для бесконечно малого участка $dqdp$ вероятность найти систему в малом промежутке между q, p и $q + dq, p + dp$ можно представить в виде:

$$dw = \rho(q_1 \dots q_f, p_1 \dots p_f) dqdp, \quad (1.5)$$

где $\rho(q, p)$ — плотность вероятности или функция статистического распределения. Здесь и в дальнейшем совокупность $(q_1 \dots q_f, p_1 \dots p_f)$ аргументов функции распределения ρ также, как гамильтониана \mathcal{H} и других функций, записывается как (q, p) . Очевидно, имеет место условие нормировки

$$\int \rho(q, p) dqdp = 1. \quad (1.6)$$

Для статистического описания существенно, что распределение вероятности не зависит от начального микроскопического состояния системы, поскольку фазовая траектория с течением времени проходит через все возможные изображающие точки (точнее — близко к ним), и каждое микросостояние может быть выбрано в качестве начального.

Установление статистического распределения для заданной системы (вообще говоря, незамкнутой) - первая важнейшая задача статистической физики.

Если функция $\rho(q, p)$ известна, можно вычислить среднее значение любой физической величины $A(q, p)$ путём статистического усреднения

$$\langle A \rangle = \int A(q, p) \cdot \rho(q, p) dq dp. \quad (1.7)$$

Средние величины, характеризующие систему в целом, а не отдельные частицы, называются макроскопическими величинами или параметрами. К ним относятся плотность, давление, энергия, электрическая поляризация и т. д. В соответствии с теорией вероятности можно вычислить и статистические характеристики отклонений от среднего — флуктуаций.

Таким образом, статистическое описание имеет вероятностный характер в отличие от детерминированного динамического. Это связано с тем, что результаты получаются на основе гораздо меньшего числа данных (не требуются начальные значения координат и импульсов частиц). В дальнейшем (глава 6) будет показано, что относительные значения флуктуаций макроскопических величин при большом числе частиц очень малы. Поэтому статистическое описание даёт возможность вычислить макроскопические величины с достаточно большой точностью.

1.3. Ансамбль Гиббса. Уравнение Лиувилля

Для того, чтобы установить некоторые общие свойства функции статистического распределения $\rho(q, p)$ американский физик Гиббс (Josiah Willard Gibbs; 1839—1903) предложил приём, который с тех пор имеет очень широкое применение в статистической физике и везде, где рассматриваются случайные величины.

Предположим, что мы наблюдаем за системой в течение достаточно длительного времени. Разделим это время на большое количество одинаковых интервалов, разделённых моментами t_1, t_2, \dots . В эти моменты изображающая точка в фазовом пространстве будет иметь координаты (q_1, p_1) ; (q_2, p_2) и т.д.

Приём Гиббса состоит в следующем: вместо того, чтобы следить в течение долгого времени за движением в фазовом пространстве изображающей точки одной макроскопической системы, можно рассмотреть движение большой совокупности одинаковых (одинаково устроенных) макроскопических систем с одинаковыми макроскопическими параметрами, находящихся в некоторый момент времени, например при $t = 0$, в состояниях (q_1, p_1) ; (q_2, p_2) и т.д. Совокупность этих систем получила название *статистический ансамбль Гиббса*. Передвижение изображающих точек этих систем в фазовом пространстве во времени будет происходить согласно уравнениям механики. Ясно, что в каждый момент времени t с тем же правом, что при $t = 0$, эти точки распределены в фазовом пространстве согласно той же функции распределения $\rho(q, p)$.

Все фазовые точки, изображающие микросостояния систем ансамбля Гиббса, будут двигаться по своим фазовым траекториям. При этом их пространственная плотность в фазовом пространстве может, вообще говоря, зависеть от времени

$$\rho = \rho(q, p, t). \quad (1.8)$$

Можно сказать, что хаотическое движение изображающих точек систем ансамбля Гиббса в многомерном фазовом пространстве аналогично движению частиц газа в реальном трёхмерном пространстве, а функция статистического распределения $\rho(q, p, t)$ аналогична обычной плотности газа. Поскольку изображающие точки не появляются и не исчезают (число систем в ансамбле не меняется), функция статистического распределения должна

удовлетворять уравнению непрерывности в многомерном ($2f$ -мерном) фазовом пространстве, аналогичному трёхмерному уравнению непрерывности для плотности газа из постоянного числа частиц

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{V}), \quad (1.9)$$

где

$$\operatorname{div}(\rho \mathbf{V}) = \sum_{i=1}^{2f} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i), \quad (1.10)$$

координаты x_i представляют собой обобщенные координаты q и импульсы p , а v_i (компоненты $2f$ -мерного вектора \mathbf{V}) — набор производных по времени \dot{q} и \dot{p} .

Предположим, что рассматриваемая система квазизамкнута, то есть в течение конечного времени наблюдения можно пренебречь с некоторой точностью воздействием окружающей среды на частицы этой системы, и гамильтониан \mathcal{H} зависит только от обобщенных координат q и импульсов p частиц рассматриваемой системы. Это можно утверждать, если энергия взаимодействия с окружающей средой $U_{\text{вз}}$ мала по сравнению с собственной энергией системы E . Простые оценки показывают, что для макроскопических систем это выполняется с большой точностью.

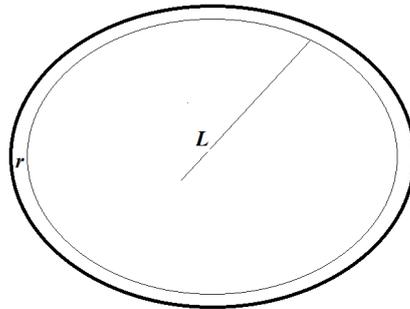


Рис. 1.1

Пусть L — характерный размер системы (см.рис. 1.1) Тогда средний объём, приходящийся на одну частицу, приближённо равен L^3/N , а среднее расстояние между частицами имеет порядок $r \simeq (L^3/N)^{1/3}$. Естественно считать, что собственная энергия системы возрастает пропорционально объёму системы $E \propto L^3$, $E \sim \epsilon L^3$ (ϵ — энергия, приходящаяся на одну частицу). Все действующие между частицами силы, за исключением гравитационных, являются близкодействующими, так как уменьшаются с расстоянием между частицами быстрее, чем $1/r^2$. Для сил кулоновского взаимодействия так получается за счет экранирования положительных зарядов отрицательными в реальных квазинейтральных системах. Гравитационным взаимодействием между частицами в земных условиях можно пренебречь из-за малости гравитационной постоянной. Поэтому взаимодействие частиц рассматриваемой системы с окружающей средой происходит только в тонком переходном слое вблизи её границы, толщина которого пропорциональна среднему расстоянию между частицами r . Значит энергия взаимодействия пропорциональна объёму этого переходного слоя, равному произведению площади поверхности системы ($\sim L^2$) на толщину переходного слоя, $U_{\text{вз}} \sim \epsilon L^2 \cdot (L^3/N)^{1/3} = \epsilon (L^3/N)^{1/3}$. В итоге получается, что отношение энергии взаимодействия к собственной энергии $U_{\text{вз}}/E \sim N^{-1/3} \ll 1$. Таким образом, для макроскопических систем, где число частиц порядка числа Авогадро, энергия взаимодействия оказывается гораздо меньше собственной. Поэтому макроскопические системы можно считать квазизамкнутыми. В этом случае движение частиц каждой из систем ансамбля Гиббса будет происходить согласно уравнениям движения, содержащим координаты и импульсы частиц

только этой системы. Каждая система описывается замкнутой системой уравнений Гамильтона (1.2).

В уравнении непрерывности для функции статистического распределения распишем подробнее многомерную дивергенцию (1.10):

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{2f} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho V_i) &= \sum_{i=1}^f \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right] = \\ &= \sum_{i=1}^f \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] + \rho \sum_{i=1}^f \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right]. \end{aligned} \quad (1.11)$$

В соответствии с уравнениями Гамильтона (1.2)

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

Поэтому

$$\operatorname{div}(\rho \mathbf{V}) = \sum_{i=1}^f \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right] = [\rho, \mathcal{H}],$$

где $[\rho, \mathcal{H}]$ — классическая скобка Пуассона.

В результате уравнение непрерывности приобретает вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, \mathcal{H}] = 0. \quad (1.12)$$

Это уравнение известно в литературе как уравнение Лиувилля для функции статистического распределения. В правой части (1.11) первый член представляет собой $\mathbf{V} \nabla \rho$, а второй — $\rho \operatorname{div} \mathbf{V}$. Поэтому уравнение (1.9) (уравнение Лиувилля) иначе можно записать следующим образом:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{V} \nabla \rho = 0, \quad (1.13)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{V} = 0. \quad (1.14)$$

Первое из этих уравнений означает, что *функция распределения сохраняется вдоль фазовой траектории* (теорема Лиувилля), а второе — что в многомерном фазовом пространстве изображающие точки систем ансамбля Гиббса двигаются подобно молекулам *несжимаемого газа (жидкости)* в реальном трёхмерном пространстве.

1.4. Равновесный статистический ансамбль

Для системы, находящейся в состоянии статистического (термодинамического) равновесия, плотность вероятности $\rho(q, p)$ не должна явно зависеть от времени, $\partial \rho / \partial t = 0$. В этом случае макроскопические величины, характеризующие систему, также не меняются с течением времени. Выше макроскопическая величина была определена при помощи функции статистического распределения как статистическое среднее, то есть среднее по ансамблю, см. (1.7). На практике макроскопические величины определяются обычно как средние по времени,

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T A(t) dt. \quad (1.15)$$

Проведённые выше рассуждения говорят в пользу эквивалентности этих усреднений, но не могут считаться доказательством. Поэтому совпадение для термодинамически равновесной

системы среднего по статистическому ансамблю со средним по времени, т.е. утверждение, что $\langle A \rangle = \bar{A}$, является одним из основных постулатов статистической физики, получившим название эргодической гипотезы.

Для равновесного состояния ($\partial\rho/\partial t = 0$) из уравнения Лиувилля (1.12) следует, что

$$[\rho\mathcal{H}] = 0. \quad (1.16)$$

Из механики известно, что любая величина, удовлетворяющая уравнению (1.16), является интегралом движения. Таким образом, функция статистического распределения $\rho(q, p)$ есть интеграл движения. Поскольку функция интегралов движения является также интегралом движения, естественно предположить, что $\rho(q, p)$ есть функция механических интегралов движения. Из них нужно выбрать наиболее подходящие. Это можно сделать на основе общих свойств функции статистического распределения.

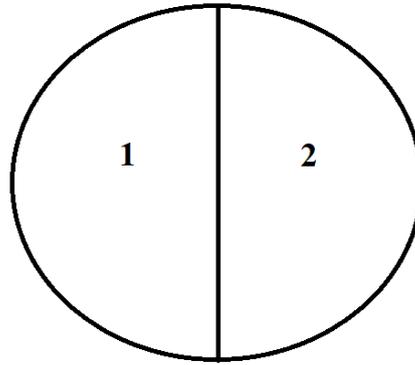


Рис. 1.2

Разделим макроскопическую систему на две части — подсистемы 1 и 2 (рис. 1.2). Мы уже выяснили, что энергия взаимодействия с окружением для макроскопической системы относительно мала. Поэтому эти части можно считать с большой точностью невзаимодействующими и, следовательно, статистически независимыми. С точки зрения теории вероятностей это означает, что вероятности их микросостояний перемножаются $dw = dw_1 \cdot dw_2$. Поэтому в силу (1.5)

$$\rho dp_1 dq_1 dp_2 dq_2 = (\rho_1 dp_1 dq_1) \cdot (\rho_2 dp_2 dq_2) (dpdq = dp_1 dq_1 dp_2 dq_2)$$

или

$$\rho = \rho_1 \cdot \rho_2.$$

Значит логарифм функции статистического распределения, который, конечно, тоже является интегралом движения, обладает очень важным свойством аддитивности

$$\ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2. \quad (1.17)$$

Поэтому он должен представлять из себя линейную комбинацию механических аддитивных интегралов движения системы (подсистемы) частиц. В механике всего семь аддитивных интегралов движения: E_j (энергия), три компоненты импульса \mathbf{P}_j и три компоненты момента импульса \mathbf{M}_j , здесь индекс $j = 1, 2$ обозначает номер подсистемы:

$$\ln \rho_j = \alpha + \beta E_j + \gamma \mathbf{P}_j + \delta \mathbf{M}_j, \quad (1.18)$$

причем коэффициенты β, γ и δ должны быть одинаковы для всех подсистем. При отсутствии поступательного и вращательного движения системы как целого $\mathbf{P}_j, \mathbf{M}_j = 0$ остаётся всего один аддитивный интеграл движения — энергия. Поэтому логарифм функции статистического распределения и сама функция статистического распределения могут в термодинамическом равновесии зависеть только от энергии системы, и

$$\ln \rho_j = \alpha + \beta E_j; \quad \rho = \rho[\mathcal{H}(p, q)]. \quad (1.19)$$

1.5. Статистическое распределение для изолированной системы

На термодинамическом языке изолированность (замкнутость) означает равенство нулю работы над системой и полное отсутствие теплообмена с окружающей средой. В этом случае, как и в механике энергия системы остаётся неизменной с течением времени

$$\mathcal{H}(p, q) = E = \text{const}. \quad (1.20)$$

При этом функция статистического распределения $\rho(p, q)$ отличается от нуля только на гиперповерхности в фазовом пространстве, на которой $E = \text{const}$. Размерность этой поверхности на единицу меньше размерности фазового пространства. Этот факт математически записывается при помощи δ -функции Дирака

$$\rho(p, q) = c \delta[E - \mathcal{H}(p, q)]. \quad (1.21)$$

Постоянную c найдём из условия нормировки

$$c \int \delta[E - \mathcal{H}(p, q)] dV_{2f} = 1, \quad (1.22)$$

где $dV_{2f} = dpdq$ — элемент объёма многомерного фазового пространства.

Константа c не зависит от положения изображающей точки на гиперповерхности постоянной энергии. Это утверждение следует из постулата о равновероятности, согласно которому в равновесной системе все возможные микросостояния, соответствующие заданным макроскопическим условиям (в данном случае заданному значению энергии системы) равновероятны.

В уравнении (1.22), определяющем нормировку, удобно перейти к интегрированию по энергии. Для этого вычислим объём многомерного фазового пространства, занятый фазовыми точками, изображающими микросостояния систем ансамбля Гиббса с энергией, меньшей некоторого значения \mathcal{E} . Для финитных систем этот объём конечен и ограничен замкнутой гиперповерхностью $\mathcal{H}(p, q) = \mathcal{E}$. Величина интересующего нас объёма записывается в виде интеграла

$$V_{2f} = \int_{\mathcal{H} \leq \mathcal{E}} dV_{2f} \quad (1.23)$$

Дифференциал этого объёма равен $dV_{2f} = \frac{dV_{2f}}{d\mathcal{E}} \cdot d\mathcal{E}$. Величина dV_{2f} имеет смысл $2f$ -мерного фазового объёма, заключённого между замкнутыми гиперповерхностями, соответствующими энергиям \mathcal{E} и $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ (рис. 1.3). Производная $\frac{dV_{2f}}{d\mathcal{E}} = \Omega(\mathcal{E})$ равна величине фазового объёма, заключённого между двумя гиперповерхностями, одна из которых соответствует энергии \mathcal{E} , а на другой энергия отличается на единицу. После этого условие нормировки можно записать в виде:

$$c \int \delta(E - \mathcal{E}) \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = 1. \quad (1.24)$$

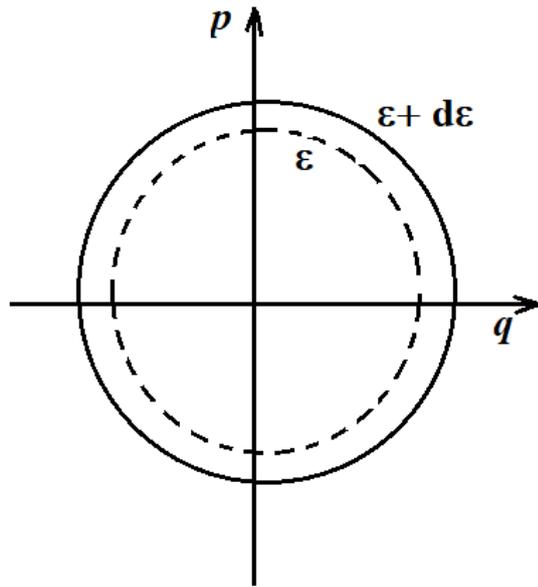


Рис. 1.3

С использованием «фильтрующего» свойства δ -функции интеграл вычисляется, и константа c оказывается равной $c = 1/\Omega(\mathcal{E})$. Окончательно искомая функция статистического распределения приобретает вид:

$$\rho(p, q) = \frac{1}{\Omega(\mathcal{E})} \delta[E - \mathcal{H}(q, p)]. \quad (1.25)$$

Это распределение получило название *микроканонического распределения*. Строго говоря, последнее выражение является постулатом о микроканоническом распределении классической замкнутой системы.

Вычислим зависимость $\Omega(\mathcal{E})$ для простого примера изолированного классического нерелятивистского идеального газа из N одинаковых невзаимодействующих одноатомных молекул, находящегося в термодинамическом равновесии внутри сосуда с объёмом V и абсолютно непроницаемыми стенками. Гамильтониан этой системы равен

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{k=1}^N u_k(\mathbf{r}_k), \quad (1.26)$$

где m — масса молекулы, p_i — одна из компонент вектора импульса одной из молекул, u_k — её потенциальная энергия, \mathbf{r}_k — радиус-вектор,

$$u_k = \begin{cases} 0 & \text{внутри сосуда} \\ \infty & \text{вне сосуда и на его стенках,} \end{cases} \quad (1.27)$$

и за пределами сосуда молекулы находиться не могут. По формуле (1.23) вычислим $V_{2f}(\mathcal{E}) = V_{6N}(\mathcal{E})$. Интегрирование по координатам (dq) даёт V^N . Внутри сосуда энергия зависит только от импульсов молекул. Поэтому

$$V_{6N}(\mathcal{E}) = V^N \int_{\mathcal{H} \leq \mathcal{E}} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}. \quad (1.28)$$

Условие $\mathcal{H} \leq \mathcal{E}$ даёт уравнение гиперповерхности, ограничивающей объём, занимаемый изображающими точками ансамбля Гиббса в импульсной части фазового пространства

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq 2m\mathcal{E}. \quad (1.29)$$

Это означает, что этот объём заключён внутри $3N$ -мерной сферы с радиусом, равным

$$P_{3N} = \sqrt{2m\mathcal{E}}. \quad (1.30)$$

Значит интеграл по импульсной части фазового пространства равен объёму $3N$ -мерного шара указанного радиуса. В итоге

$$V_{6N}(\mathcal{E}) = V^N B_{3N}(2m)^{3N/2} \mathcal{E}^{3N/2}, \quad (1.31)$$

где $B_{3N} = \pi^{3N/2}/\Gamma(3N/2 + 1)$, $\Gamma(3N/2 + 1)$ — Гамма-функция. Теперь можно вычислить интересующую величину $\Omega(\mathcal{E})$

$$\Omega(\mathcal{E}) = \frac{dV_{6N}}{d\mathcal{E}} = V^N B_{3N} \cdot (2m)^{3N/2} \cdot \frac{3N}{2} \cdot \mathcal{E}^{3N/2-1}. \quad (1.32)$$

Обе последние величины V_{6N} и Ω колоссально быстро возрастают с увеличением энергии \mathcal{E} , поскольку $N \gg 1$. Такая быстро возрастающая зависимость от энергии характерна и для более сложных макроскопических систем.

1.6. Статистическое распределение для системы в термостате

Пусть теперь интересующая нас система 1 не изолирована, а окружена средой 2 (рис. 1.4), вместе с которой они образуют равновесную изолированную систему. Обе системы макроскопические ($N_1 \gg 1$, $N_2 \gg 1$), причём вторая система значительно больше первой, $N_2 \gg N_1$. Предположим сначала, что между системами нет обмена частицами, то есть разделяющая их оболочка непроницаема для частиц, но может проводить тепло. Вследствие изоляции полная энергия двух систем сохраняется и может быть записана в виде:

$$\mathcal{H}_1(q_1, p_1) + \mathcal{H}_2(q_2, p_2) + \mathcal{H}_{\text{вз}}(q_1, p_1, q_2, p_2) = E = \text{const}. \quad (1.33)$$

Как и раньше, учтём относительную малость энергии взаимодействия

$$\mathcal{H}_{\text{вз}} \ll \mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2. \quad (1.34)$$

Тогда микроканоническое распределение для полной системы имеет вид:

$$\rho(q_1, p_1, q_2, p_2) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta[E - \mathcal{H}_1(q_1, p_1) - \mathcal{H}_2(q_2, p_2)]. \quad (1.35)$$

Эта функция статистического распределения имеет смысл плотности вероятности для случайного события, состоящего в том, что система 1 находится в микросостоянии, отражённом фазовой точкой $\{q_1, p_1\}$ при условии, что система 2 находится в микросостоянии, отражённом фазовой точкой $\{q_2, p_2\}$. Отметим, что при заданной энергии всей системы и одном и том же микросостоянии системы 1 система 2 может находиться в различных микросостояниях.

Интересующая нас функция статистического распределения для системы 1 представляет собой плотность вероятности для случайного события, состоящего в том, что система 1 находится в микросостоянии, отражённом фазовой точкой $\{q_1, p_1\}$, при любом возможном микросостоянии окружающей системы 2. Поэтому для её получения нужно проинтегрировать по всем возможным микросостояниям (фазовым точкам) системы 2:

$$\rho_1(q_1, p_1) = \int \rho(q_1, p_1, q_2, p_2) dq_2 dp_2. \quad (1.36)$$

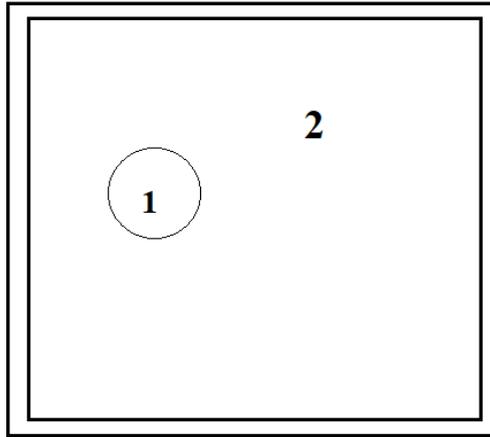


Рис. 1.4

Переходя, как при записи условия нормировки в предыдущем параграфе (1.24), к интегрированию по энергии, можно переписать интеграл в виде:

$$\rho_1(q_1, p_1) = \frac{1}{\Omega(E)} \int \delta[E - \mathcal{H}_1 - \mathcal{E}_2] \Omega_2(\mathcal{E}_2) d\mathcal{E}_2 \quad (1.37)$$

«Фильтрующее» свойство δ -функции позволяет вычислить интеграл и получить следующее выражение для функции статистического распределения системы 1:

$$\rho_1(q_1, p_1) = \frac{1}{\Omega(E)} \Omega_2[E - \mathcal{H}_1(q_1, p_1)]. \quad (1.38)$$

Из последнего соотношения (1.38) видно, что поскольку, как было показано в предыдущем параграфе, Ω_2 — быстро возрастающая функция своего аргумента, $\rho_1(q_1, p_1)$ убывает с ростом энергии \mathcal{H}_1 интересующей нас системы 1.

Для установления закона убывания рассмотрим модель окружающей системы 2, которую принято называть термостатом. Выберем её гамильтониан в достаточно общем виде:

$$\mathcal{H}_2(q_2, p_2) = \sum_{i=1}^{3N_2} \frac{p_{2i}^2}{2m} + U_2(q_2). \quad (1.39)$$

При такой записи для простоты предполагается только, что термостат состоит из одноатомных нерелятивистских частиц одного сорта с массой m . Потенциальная энергия их взаимодействия $U(q_2)$ может быть любой.

Запишем ещё раз интересующую нас функцию статистического распределения, используя выражения (1.35), (1.37), и в интеграле выполним тождественное математическое преобразование

$$\begin{aligned} \rho_1(q_1, p_1) &= \frac{1}{\Omega(E)} \int \delta[E - \mathcal{H}_1(q_1, p_1) - \mathcal{H}_2(q_2, p_2)] dq_2 dp_2 = \\ &= \frac{1}{\Omega(E)} \int \delta[E - \mathcal{H}_1(q_1, p_1) - y^2 - U_2(q_2)] \delta\left[y - \sqrt{\sum_{i=1}^{3N_2} \frac{p_{2i}^2}{2m}}\right] dy dq_2 dp_2. \end{aligned} \quad (1.40)$$

Интеграл по импульсам частиц термостата можно вычислить, используя фильтрующее свойство вспомогательной δ -функции от $\left[y - \sqrt{\sum_{i=1}^{3N_2} \frac{(p_2)_i^2}{2m}}\right]$ под интегралом в (1.40). Поскольку вспомогательная δ -функция выделяет в пространстве импульсов гиперповерхность

$3N_2$ -мерной сферы с радиусом $R_{3N_2} = \sqrt{2my}$, в результате интегрирования по dp_2 получается площадь поверхности этой сферы

$$\int \delta\left[y - \sqrt{\sum_{i=1}^{3N_2} \frac{p_{2i}^2}{2m}}\right] dp_2 \propto y^{3N_2-1}.$$

После того получаем:

$$\rho_1(q_1, p_1) = C \int \delta[E - \mathcal{H}_1(q_1, p_1) - y^2 - U_2(q_2)] y^{3N_2-1} dy dq_2, \quad (1.41)$$

где C — константа. Фильтрующее свойство стоящей под интегралом в (1.41) δ -функции позволяет с учётом известного её свойства

$$\delta[f(y)] = \frac{1}{|f'|_{y=y_0}} \delta(y - y_0), \quad f(y_0) = 0$$

вычислить интеграл по переменной y . В итоге получаем:

$$\rho_1(q_1, p_1) = C_1 \int [E - \mathcal{H}_1(q_1, p_1) - U_2(q_2)]^{3N_2/2-1} dq_2, \quad (1.42)$$

где C_1 — другая константа. Нетрудно заметить, что при $U_2 = 0$ (1.42) соответствует формуле (1.38), если в неё подставить Ω_2 для идеального газа. Перепишем интеграл в тождественном виде

$$\rho_1(q_1, p_1) = C_1 \int \left[E - \frac{\mathcal{H}_1(q_1, p_1)}{E - U_2(q_2)} \right]^{3N_2/2-1} [E - U_2(q_2)]^{3N_2/2-1} dq_2. \quad (1.43)$$

Перейдём к так называемому макроскопическому пределу для термостата, когда $N_2 \rightarrow \infty$, $V_2 \rightarrow \infty$, что не противоречит исходному условию $N_2 \gg N_1$. При этом величина $[E - U_2(q_2)]$ с большой точностью совпадает с кинетической энергией частиц термостата $W_2 = \sum_{i=1}^{3N_2} P_{2i}^2/2m$. Удобно ввести параметр

$$\theta = \frac{2}{3} \cdot \frac{E - U_2(q_2)}{N_2}, \quad (1.44)$$

равный по порядку величины средней кинетической энергии, приходящейся на одну частицу термостата. После этого в рассматриваемом пределе первый сомножитель под интегралом преобразуется (в соответствии с известным вторым замечательным пределом) в экспоненциальную функцию

$$\lim_{N_2 \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{\mathcal{H}_1(q_1, p_1)}{E - U_2(q_2)} \right]^{\frac{3N_2}{2}} = \lim_{N_2 \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{\mathcal{H}_1(q_1, p_1)}{\frac{3}{2}N_2\theta} \right]^{\frac{3N_2}{2}} = \exp \left[-\frac{\mathcal{H}_1(q_1, p_1)}{\theta} \right]. \quad (1.45)$$

Второй множитель под интегралом в правой части (1.43) не зависит от q_1 , p_1 . Интегрирование по координатам частиц термостата в случае, когда объём термостата и, соответственно, объём интересующей нас системы 1 неизменен, даёт константу. Опуская индекс 1, получаем искомую функцию статистического распределения для системы, находящейся в равновесии с термостатом

$$\rho_1(q, p) = \frac{1}{z_{\text{кл}}} \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(q, p)}{\theta} \right]. \quad (1.46)$$

Это распределение получило название *канонического распределения Гиббса*. Здесь θ — модуль распределения. Константа $z_{\text{кл}}$ — это классический статистический интеграл. Как и для микроканонического распределения, он находится из условия нормировки

$$z_{\text{кл}} = \int_{V_{2f}} \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(q, p)}{\theta} \right] dq dp. \quad (1.47)$$

Из формулы (1.47) следует, что константа $z_{\text{кл}}$ зависит от свойств рассматриваемой системы. В противоположность этому, модуль канонического распределения θ определяется только средней кинетической энергией частиц термостата и не зависит от других свойств термостата (от $U_2(q_2)$ и свойств рассматриваемой системы).

Необходимо отметить, что приведённые выше рассуждения и преобразования не являются строгим доказательством, и последнее выражение является постулатом о классическом каноническом распределении для системы, находящейся в равновесии с термостатом.

Разделим интересующую нас систему 1 на две макроскопические части 1_1 и 1_2 , находящиеся в равновесии с одним и тем же термостатом с модулем θ . Тогда для всей системы 1 и каждой из частей справедливы канонические распределения Гиббса. Пренебрегая, как раньше, энергией взаимодействия частей, можно записать:

$$\mathcal{H}_1(q_1, p_1, q_2, p_2) = \mathcal{H}_1(q_1, p_1) + \mathcal{H}_2(q_2, p_2). \quad (1.48)$$

Классический статистический интеграл всей системы 1

$$z_{\text{кл}} = \int_{V_{2f_1}} \int_{V_{2f_2}} \exp \left[-\frac{\mathcal{H}_1(q_1, p_1) + \mathcal{H}_2(q_2, p_2)}{\theta} \right] dq_1 dp_1 dq_2 dp_2$$

равен произведению статистических интегралов её частей 1_1 и 1_2

$$z_{\text{кл}} = z_{\text{кл}1} \cdot z_{\text{кл}2}. \quad (1.49)$$

Следовательно, каноническое распределение Гиббса, как и следовало ожидать, обладает свойством мультипликативности

$$\rho(q_1, p_1, q_2, p_2) = \rho_1(q_1, p_1) \cdot \rho_2(q_2, p_2). \quad (1.50)$$

1.7. Сравнение микроканонического и канонического распределений. Распределение для энергии

Введём функцию распределения (плотность вероятности) $w(\mathcal{E})$ для случайного значения энергии макроскопической системы \mathcal{E} . Поскольку для равновесной системы рассмотренная выше функция статистического распределения зависит только от энергии системы (см. (1.19)), вероятность случайного события, состоящего в попадании энергии в интервал от \mathcal{E} до $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ равна вероятности попадания изображающей точки в объём многомерного фазового пространства dV_{2f} , заключённый между гиперповерхностями, на которых энергия принимает указанные значения. Значит

$$w(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \rho(\mathcal{E})dV_{2f} = \rho(\mathcal{E})\Omega(\mathcal{E})d\mathcal{E} \quad (1.51)$$

и, следовательно,

$$w(\mathcal{E}) = \rho(\mathcal{E})\Omega(\mathcal{E}). \quad (1.52)$$

Для изолированной системы из микроканонического распределения (1.25) получаем:

$$w(\mathcal{E}) = \frac{\Omega(\mathcal{E})}{\Omega(E)} \delta(E - \mathcal{E}). \quad (1.53)$$

Это означает, что энергия системы может принимать единственное значение E , и никаких отклонений от него (флуктуаций) быть не может.

В случае системы, находящейся в равновесии с термостатом, из канонического распределения (1.46) следует

$$w(\mathcal{E}) = \frac{1}{z_{\text{кл}}} e^{-\mathcal{E}/\theta} \Omega(\mathcal{E}). \quad (1.54)$$

В (1.54) функция распределения $w(\mathcal{E})$ равна произведению двух множителей. Первый экспоненциально убывает с ростом \mathcal{E} , а второй в случае макроскопической системы, очень быстро возрастает с увеличением энергии, как было показано на примере идеального газа, где $(\Omega(\mathcal{E}) \propto \mathcal{E}^{3/2N-1})$ (см.(1.32)). В результате образуется зависимость от энергии, имеющая резкий (узкий) максимум при некотором значении энергии $\mathcal{E} = \langle \mathcal{E} \rangle$. При удалении энергии от значения $\langle \mathcal{E} \rangle$ функция распределения для энергии быстро стремится к нулю. Ширина этого максимума, определяющего величину случайных флуктуаций энергии для макроскопической системы, значительно меньше $\langle \mathcal{E} \rangle$. Поэтому величина $\langle \mathcal{E} \rangle$ равна среднему статистическому значению энергии системы в термостате.

Если подобрать модуль канонического распределения θ так, чтобы $\langle \mathcal{E} \rangle = E$ то функции распределения для энергии замкнутой системы и системы в равновесии с термостатом будут очень похожи. Отличие состоит только в том, что энергия системы, находящейся в равновесии с термостатом, флуктуирует около среднего значения, а в замкнутой системе эти флуктуации отсутствуют. Поэтому можно применять каноническое распределение при вычислении средних значений в замкнутой системе. В частности, это даёт возможность говорить об абсолютной температуре равновесной изолированной системы, так как абсолютная температура, как будет показано ниже, пропорциональна модулю канонического распределения Гиббса.

1.8. Статистическое определение энтропии равновесной системы

Для системы, находящейся в равновесии с термостатом, введём характерную ширину $\langle \Delta \mathcal{E} \rangle$ кривой, описывающей функцию распределения для энергии $w(\mathcal{E})$, используя её прямоугольную аппроксимацию. Последняя состоит в том, что функция распределения принимает значение $w(\mathcal{E})$ в интервале энергий $\{\langle \mathcal{E} \rangle - \Delta \mathcal{E}/2, \langle \mathcal{E} \rangle + \Delta \mathcal{E}/2\}$ и равна нулю за его пределами. Из условия нормировки следует, что

$$w(\langle \mathcal{E} \rangle) \Delta \mathcal{E} = 1.$$

Это соотношение можно переписать для функции статистического распределения

$$\rho(\langle \mathcal{E} \rangle) \Omega(\langle \mathcal{E} \rangle) \Delta \mathcal{E} = 1, \quad (1.55)$$

где $\Omega(\langle \mathcal{E} \rangle) \Delta \mathcal{E} = \Delta V_{2f}$ — объём $2f$ -мерного фазового пространства, в котором при данной аппроксимации находятся все фазовые точки, изображающие возможные микросостояния системы.

С точки зрения классической физики макросистема может находиться в микросостоянии с любым точным значением координат и импульсов всех частиц, т.е. в любой точке фазового пространства. Таким образом, изображающие точки в фазовом пространстве могут располагаться сколь угодно близко друг к другу, и число микросостояний системы бесконечно велико. Это эквивалентно тому, что каждая частица системы в любом состоянии имеет одновременно вполне определённый импульс и координату.

На самом деле это не так. Из квантовой механики следует, что для координаты и импульса частицы существует соотношение неопределённостей Гейзенберга

$$\Delta q_i \Delta p_i \gtrsim 2\pi\hbar, \quad (1.56)$$

где $2\pi\hbar = h = 6,63 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек — постоянная Планка. При описании макроскопических систем это соотношение удобно принимать во внимание даже в квазиклассическом случае. Тогда число возможных микросостояний системы, изображающие точки которых попадают в объём фазового пространства ΔV_{2f} , является конечным. Оно равно

$$\Delta \Gamma = \frac{\Delta V_{2f}}{(2\pi\hbar)^f}. \quad (1.57)$$

Величина $\Delta\Gamma$ получила название *статистического веса макроскопического состояния*. Для системы, находящейся в равновесии с термостатом, при выбранной прямоугольной аппроксимации все возможные микросостояния внутри объёма ΔV_{2f} соответствуют почти одинаковой энергии системы ($\Delta\mathcal{E} \ll \langle\mathcal{E}\rangle$) и, в соответствии с постулатом о равновероятности, имеют одинаковую вероятность. Поэтому их число $\Delta\Gamma$ пропорционально вероятности макроскопического состояния с энергией $\langle\mathcal{E}\rangle$.

В классической статистической физике *энтропия* энтропия этого состояния S определяется с помощью формулы

$$S = k \ln \Delta\Gamma, \quad (1.58)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг·К — постоянная Больцмана. Понятие энтропии, как будет ясно из дальнейшего изложения, — одно из самых важных как в статистической физике, так и в термодинамике. Отметим, что на пропорциональность энтропии логарифму вероятности впервые было указано Больцманом (Ludwig Eduard Boltzmann, 1844 – 1906).

С чисто классических позиций, без учета (1.56), конечное число микросостояний ввести нельзя. Остаётся вместо статистического веса взять величину $\Delta V_{2f} = \Delta\Gamma \cdot (2\pi\hbar)^f$. Поскольку логарифм этой размерной величины зависит от выбора единиц измерения, энтропия будет определена с точностью до аддитивной постоянной, что менее удобно.

Поскольку $\Delta\Gamma \gtrsim 1$, энтропия S согласно данному определению, всегда положительна.

Можно установить связь между энтропией и функцией статистического распределения. Из условия (1.55) при выбранной прямоугольной аппроксимации

$$\rho(\langle\mathcal{E}\rangle)\Delta V_{2f} = 1 \quad (1.59)$$

путём логарифмирования получаем

$$\ln[\rho(\langle\mathcal{E}\rangle)(2\pi\hbar)^f] + \ln \Delta\Gamma = 0.$$

Отсюда следует, что

$$S = -k \ln[(2\pi\hbar)^f \rho(\langle\mathcal{E}\rangle)]. \quad (1.60)$$

Поскольку логарифм функции статистического распределения системы, находящейся в равновесии с термостатом, линейно зависит от энергии системы (см. (1.19), можно записать

$$S = -k \langle \ln[(2\pi\hbar)^f \rho(\mathcal{E})] \rangle$$

или (в развёрнутом виде):

$$S = -k \int \rho[\mathcal{H}(q, p)] \cdot \ln\{(2\pi\hbar)^f \rho[\mathcal{H}(q, p)]\} dq dp. \quad (1.61)$$

Это соотношение принимается за общую связь между энтропией и функцией статистического распределения системы, находящейся в равновесии с термостатом, не ограниченную случаем прямоугольной аппроксимации.

Разобьём нашу систему на квазинезависимые макроскопические части, для которых

$$dV_{2f} = \prod_{\alpha} dV_{\alpha}, \quad \rho_{\alpha} = \prod_{\alpha} \rho_{\alpha}, \quad f_{\alpha} = \sum_{\alpha} f_{\alpha}. \quad (1.62)$$

С учётом условий нормировки для каждой из частей

$$\int \rho_{\alpha} dV_{\alpha} = 1$$

получаем очень важное соотношение

$$S = \sum_{\alpha} S_{\alpha}, \quad (1.63)$$

которое означает аддитивность энтропии и позволяет определить энтропию замкнутой системы как сумму энтропий её частей. Из него следует мультипликативность статистических весов

$$\Delta\Gamma = \prod_{\alpha} \Delta\Gamma_{\alpha},$$

которое согласуется с вероятностным смыслом этой величины.

Глава 2

Термодинамическое описание макроскопических систем

Основные понятия

Как уже указывалось, термодинамика описывает макроскопические объекты (системы), находящиеся в состоянии равновесия.

Определим основные понятия, которые используются при термодинамическом описании макроскопических систем.

Равновесное состояние системы описывается только макроскопическими параметрами. Их можно разделить на внешние и внутренние.

Внешние параметры описывают конфигурацию внешних тел, взаимодействующих с системой. К ним относятся объём, внешнее силовое поле и т. д.

Внутренние параметры представляют собой средние значения величин, характеризующих частицы системы в целом. Это - плотность, давление, энергия, электрическая поляризация и т. д.

Разделение макроскопических параметров на внешние и внутренние не абсолютно. Одни и те же параметры могут быть как внутренними, так и внешними, в зависимости от условий в которых находится система. Например, если газ находится в сосуде с жесткими стенками, то объём его V является внешним параметром. Если же газ заключён в цилиндре под лёгким поршнем, который может свободно перемещаться по вертикали (рис. ??). Если на поршень положить груз определённого веса, то давление P поршня на газ (давление в цилиндре) будет определяться весом груза, площадью поршня и давлением газа за пределами сосуда. Давление P теперь будет внешним параметром, так как оно определяется внешними телами. Объём же газа V определяется теперь положением поршня и является внутренним параметром, поскольку зависит от давления.

Величины, не зависящие от предыстории системы и полностью определяемые её состоянием в данный момент (совокупностью независимых макроскопических параметров), называются *функциями состояния*.

На плоскости макроскопических параметров (например, на плоскости $\{PV\}$) равновесное состояние системы изображается точкой.

Если происходит изменение состояния системы (имеет место процесс), то, вообще говоря, равновесие нарушается. Что же имеется в виду при рассмотрении термодинамики равновесных систем? Введем *основой постулат* или *общее начало* термодинамики:

Изолированная макроскопическая система с течением времени приходит в состояние динамического равновесия и никогда самопроизвольно выйти из него не может.

Процесс перехода системы в равновесное состояние называется *релаксацией*, а характерный промежуток времени, за который это происходит, называется временем релаксации.

Мы будем иметь дело с медленными, квазистатическими процессами, характерное время τ которых велико по сравнению с временем релаксации $\tau_{\text{рел}}$, т.е.

$$\tau_{\text{рел}} \ll \tau. \quad (2.1)$$

При изменении параметров система быстро успевает прийти в новое состояние равновесия и мы практически имеем дело с непрерывной последовательностью состояний равновесия. Таким образом, *квазистатическим* называется бесконечно медленно протекающий процесс, при котором в любой момент систему можно считать находящейся в почти равновесном (квазиравновесном) состоянии. Такие процессы часто называют равновесными. На плоскости макроскопических параметров квазистатические процессы изображаются сплошными линиями.

Теплоизолированной (адиабатически изолированной) называется такая система, состояние которой может быть изменено только путём изменения внешних параметров.

Система называется *закрытой*, если не происходит обмен частицами с окружающей средой.

При изменении внешних параметров система совершает макроскопическую работу. В случае малого изменения элементарная работа в общем случае записывается в виде:

$$dA = \sum_i X_i dx_i, \quad (2.2)$$

где x_i — внешние параметры (обобщённые координаты внешних тел), X_i — соответствующие им обобщённые силы. Важнейший пример внешнего параметра — объём системы V . Соответствующая ему обобщённая сила — давление P в системе.

Теплоизолированным называется процесс, протекающий в теплоизолированной системе. Можно привести два принципиально важных примера теплоизолированных процессов. В первом случае газ находится внутри теплоизолированного цилиндра. Состояние газа меняется при изменении объёма за счёт совершённой работы при перемещении идеального теплоизолированного поршня, герметично закрывающего выход из цилиндра. Во втором случае газ помещён внутрь герметичного теплоизолированного сосуда с жёсткими стенками. Объём газа фиксирован, а его состояние меняется при вращении внутри сосуда пропеллера, закреплённого на оси, вмонтированной в одну из стенок сосуда. При этом изменение состояния газа происходит за счёт работы сил вязкого трения.

2.1. Свойства теплоизолированных процессов. Внутренняя энергия. Первый принцип термодинамики

Обобщение опытных данных приводит к двум следующим постулатам.

1. Между двумя макроскопическими состояниями системы возможен (хотя бы в одном направлении) теплоизолированный переход.
2. Работа, совершённая теплоизолированной системой (или над ней) при переходе из одного состояния в другое, не зависит от способа перехода.

В первом постулате содержится утверждение о необратимости некоторых теплоизолированных процессов. Это можно увидеть на примере процесса в теплоизолированном сосуде с вмонтированным пропеллером. Вращая пропеллер, можно при постоянном объёме повысить температуру и давление газа. Обратное уменьшение давления и температуры при постоянном объёме невозможно. Необратимость здесь обусловлена принципиальной неквазистатичностью процесса. Если уменьшать скорость вращения, силы вязкого трения и их работа стремятся к нулю, и состояние газа не будет меняться.

Эти формулировки представляют собой практически закон сохранения энергии для изолированных процессов и позволяют ввести понятие внутренней энергии макроскопической системы U . Внутренняя энергия — это функция состояния, разность значений которой в двух состояниях $U_2 - U_1$ равна работе, которую надо совершить над системой при теплоизолированном переходе из первого состояния во второе ¹,

$$A_{12}^* = U_2 - U_1. \quad (2.3)$$

В дальнейшем будем полагать, как это обычно делается в термодинамике, что та часть энергии, которая определяется движением и положением центра масс системы, не изменяется,

Опыт показывает, что состояние макроскопической системы можно изменить, не совершая над ней макроскопической работы. При этом говорят, что система при переходе из первого состояния во второе получила некоторое количество тепла Q_{12}^* . В этом случае

$$U_2 - U_1 = Q_{12}^*. \quad (2.4)$$

В общем случае внутренняя энергия может меняться и за счёт совершённой над системой работы, и за счёт полученного тепла Q_{12}^* . При малом изменении состояния можно записать

$$dU = \bar{d}Q^* + \bar{d}A^* \quad \text{или} \quad dU = \bar{d}Q^* - \bar{d}A. \quad (2.5)$$

Соотношения (2.5) являются математической формулировкой первого принципа (первого начала) термодинамики — одного из важнейших постулатов. Физически первое начало термодинамики это ни что иное, как уравнение баланса энергии в применении к задачам термодинамики.

В отсутствие теплоизоляции работа над системой и количество полученного тепла при переходе из одного состояния в другое зависят от способа перехода. Поэтому элементарная работа над системой $\bar{d}A^*$ и элементарное количество полученного тепла $\bar{d}A^*$ не являются полными дифференциалами и часто обозначаются с использованием символа \bar{d} .

Полезно посмотреть, как выглядит первый принцип термодинамики с точки зрения статистической физики. Внутренняя энергия, естественно, совпадает со средним значением гамильтониана системы. Для системы, находящейся в равновесии с термостатом, можно записать:

$$U = \langle \mathcal{H}(q, p, x_i) \rangle = \int \mathcal{H}(q, p, x_i) \rho(q, p, x_i, \theta) dq dp. \quad (2.6)$$

При квазистатическом изменении состояния системы найдём приращение внутренней энергии

$$dU = \int \left(\sum_i \frac{\partial \mathcal{H}(q, p, x_i)}{\partial x_i} dx_i \right) \rho(q, p, x_i, \theta) dq dp + \int \mathcal{H}(q, p, x_i) d_{x_i, \theta} \rho(q, p, x_i, \theta) dq dp. \quad (2.7)$$

Здесь $d_{x_i, \theta} = \sum_i \frac{\partial \rho}{\partial x_i} dx_i + \frac{\partial \rho}{\partial \theta} d\theta$ — дифференциал в системе переменных x_i, θ .

Из (2.7) видно, что можно ввести микроскопические силы (зависящие от p и q) — F_i^M , соответствующие некоторым обобщённым координатам x_i — внешним параметрам системы, $F_i^M = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i}$, при этом наши обобщённые силы X_i , введённые в (2.2), определяются как $X_i = \int F_i^M(q, p, x_i) \rho(q, p, x_i, \theta) dq dp$. Видно, что первый член в правой части (2.7) равен работе этих обобщённых сил. Тогда (2.7) можно переписать как

$$dU = -\bar{d}A + \int \mathcal{H}(q, p, x_i) d_{x_i, \theta} \rho(q, p, x_i, \theta) dq dp. \quad (2.8)$$

¹Знак * означает, что работа при переходе $1 \rightarrow 2$ совершается над системой, при этом сама система совершает работу $A_{12} = -A_{12}^*$.

Сравнивая теперь (2.5) и (2.8), находим, что второе слагаемое (2.8) совпадает с элементарным количеством полученного тепла, которое определяется не работой обобщённых (усреднённых) сил, а изменением функции статистического распределения при изменении состояния системы в термостате за счёт изменения внешних параметров и модуля распределения Гиббса.

Отметим, что внутренняя энергия U , как и гамильтониан \mathcal{H} — аддитивные функции состояния, т.е. полная внутренняя энергия системы, состоящей из подсистем I и II, равна сумме их внутренних энергий: $U_I + U_{II} = U$.

2.2. Нулевое начало термодинамики. Температура

При термодинамическом равновесии все внутренние параметры закрытой термически однородной (не содержащей внутренних теплоизолирующих перегородок) макроскопической системы являются функциями внешних параметров и энергии системы. Это утверждение, основанное на опытных данных, получило название *нулевого начала термодинамики*. Из него видна исключительная роль энергии системы. В этом смысле нулевое начало аналогично в статистической физике утверждению о том, что функция статистического распределения равновесной системы зависит только от энергии. Важно также отметить, что, согласно нулевому началу, число независимых переменных, определяющих равновесное состояние системы на единицу больше числа независимых внешних параметров.

Для определения понятия температуры с точки зрения феноменологической термодинамики необходимо, кроме свойства аддитивности энергии, использовать нулевое начало термодинамики и ещё три опытных факта (постулата) для равновесных систем.

1. Термодинамическое равновесие транзитивно.
2. Энергия единственным образом распределяется по частям системы.
3. Энергии всех частей системы растут с увеличением энергии всей системы при неизменных внешних параметрах.

Транзитивность термодинамического равновесия означает, что, если первая система находится в равновесии со второй, а вторая — с третьей, то при отсоединении третьей системы от второй (без совершения работы) и присоединении её к первой, равновесие не нарушится.

Рассмотрим совокупность первой и второй систем. Её полная энергия равна сумме энергий этих систем,

$$E = E_1 + E_2. \quad (2.9)$$

Энергия каждой части является внутренним параметром всей системы. В соответствии с нулевым началом имеем

$$E_1 = f_1(x_1, x_2, E), \quad E_2 = f_2(x_2, x_1, E),$$

где x_1 и x_2 — совокупности внешних параметров первой и второй систем. В то же время, энергия первой системы E_1 не должна зависеть от x_2 , так как её состояние не изменится при отсоединении без совершения работы от второй системы (энергия взаимодействия мала). Аналогичное имеет место и для второй системы. Поэтому

$$E_1 = f_1(x_1, E),$$

$$E_2 = f_2(x_2, E)$$

Каждое из последних двух уравнений позволяет выразить полную энергию E . В результате получаем

$$E = \Phi_1(x_1, E_1) = \Phi_2(x_2, E_2). \quad (2.10)$$

Аналогично из равновесия второй и третьей систем получаем

$$\Psi_2(x_2, E_2) = \Psi_3(x_3, E_3). \quad (2.11)$$

Свойство транзитивности означает, что аналогичное равенство для первой и третьей систем

$$\chi_3(x_2, E_2) = \chi_1(x_1, E_1). \quad (2.12)$$

должно быть следствием первых двух. В равенстве (2.12) не содержатся величины x_2 и E_2 . Значит их можно исключить из первых двух равенств (2.10) и (2.11). Выразим величину E_2 из равенства (2.11), $E_2 = E_2(x_2, x_3, E_3)$ и подставим в (2.10). Функция $\Phi_2(x_2, E_2(x_2, x_3, E_3))$ не должна зависеть от x_2 . Поэтому её полная производная по x_2 равна нулю:

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \Phi_2}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial x_2} = 0. \quad (2.13)$$

С другой стороны, т.к. функция Ψ_3 не зависит от x_2 , из (2.11) имеем:

$$\frac{\partial E_2}{\partial x_2} = -\frac{\partial \Psi_2 / \partial x_2}{\partial \Psi_2 / \partial E_2}. \quad (2.14)$$

Подставляя (2.14) в (2.13), имеем

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial x_2} \frac{\partial \Psi_2}{\partial E_2} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial E_2} \frac{\partial \Psi_2}{\partial x_2} = 0. \quad (2.15)$$

Последнее соотношение можно записать в виде равенства нулю якобиана

$$\frac{\mathcal{D}(\Phi_2, \Psi_2)}{\mathcal{D}(x_2, E_2)} = 0. \quad (2.16)$$

Опираясь на известные свойства якобианов, можно утверждать, что функция Φ_2 находится в функциональной зависимости от Ψ_2 , т. е. $\Phi_2 = f(\Psi_2)$. Отсюда следует, что равенство (2.11) можно переписать в виде

$$\Phi_2(x_2, E_2) = \Phi_3(x_3, E_3), \quad (2.17)$$

где $\Phi_3 = f(\Psi_3)$. Вместе с равенством (2.10) последнее даёт возможность записать, что

$$\Phi_1(x_1, E_1) = \Phi_2(x_2, E_2) = \Phi_3(x_3, E_3). \quad (2.18)$$

Это означает, что для каждой макроскопической системы существует своя функция её внешних параметров и энергии, которая для всех систем, находящихся в термодинамическом равновесии, принимает одно и то же значение. Конкретный вид этих функций из общих соображений установить нельзя. Эти функции внешних параметров и энергии называются термодинамическими температурами систем.

Таким образом, температура τ - это функция состояния, принимающая одинаковые значения для всех систем (тел), находящихся в термодинамическом равновесии, и определяемая внешними параметрами и энергией системы.

Для каждой из рассматриваемых систем температуры τ_1, τ_2, τ_3 могут различным образом зависеть от внешних параметров и энергии

$$\tau_1 = \Phi_1(x_1, E_1), \tau_2 = \Phi_2(x_2, E_2), \tau_3 = \Phi_3(x_3, E_3), \quad (2.19)$$

но при термодинамическом равновесии систем они одинаковы, $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3$. Введённая таким образом температура определена неоднозначно. Вместо τ можно выбрать другую температуру $\tau' = \Omega(\tau)$ где Ω произвольная функция. Можно говорить, по этому, о температуре в разных шкалах.

Из второго и третьего постулатов, приведенных в начале раздела 2.3, и равенств (2.10)–(2.12), следует, что температура любой системы должна быть монотонной функцией её энергии, причем для всех частей системы эти функции должны быть либо монотонно убывающими, быть либо монотонно возрастающими. Удобнее выбрать монотонно возрастающую зависимость температуры от энергии.

Установленные выше свойства позволяют определить способ практического измерения температуры и ввести эмпирические шкалы температуры. Для измерения нужно выбрать термометрическое тело (термометр) и удобный термометрический внутренний параметр ξ , характеризующий состояние этого тела. Затем следует найти два легко воспроизводимых состояния термометрического тела, в которых термометрический параметр принимает определённые значения, и по ним определить температурную шкалу. Процесс измерения температуры заключается в обеспечении термодинамического равновесия между термометром и исследуемым телом. Одной из наиболее удобных является идеально-газовая эмпирическая шкала температуры. Предполагается, что произведение давления разреженного газа P на его объём V линейно зависит от температуры и выбирается в качестве термометрического параметра, $\xi = PV$. Легко воспроизводимыми являются состояния газа в равновесии с тающим льдом и кипящей водой при нормальном атмосферном давлении. В соответствии с этим температура по Цельсию определяется следующим образом:

$$\tau = \frac{\xi - \xi_0}{\xi_{100} - \xi_0} \cdot 100, \quad (2.20)$$

где ξ_0 — значение параметра ξ при таянии льда, а ξ_{100} — при кипении воды. Из опыта известно, что

$$\frac{\xi_{100} - \xi_0}{100\xi_0} = \frac{1}{273},$$

поэтому

$$\tau = 273 \frac{\xi}{\xi_0} - 273.$$

Абсолютная температура по идеальному газу вводится следующим образом:

$$T = 273 \frac{\xi}{\xi_0}.$$

2.3. Теплоёмкость. Политропические процессы

Запишем математическую формулировку первого принципа термодинамики в общем виде.

$$dQ^* = dU + dA^* = dU + PdV + \sum_{i=1}^n X_i dx_i. \quad (2.21)$$

Здесь $U(T, V, x_1 \dots x_n)$ — внутренняя энергия, V и $x_1 \dots x_n$ — внешние параметры, а последний член в правой части представляет собой работу «остальных» (кроме давления P) обобщённых сил. Число аргументов функции состояния $U(T, V, x_1 \dots x_n)$ в соответствии с нулевым началом термодинамики на единицу больше числа внешних параметров.

Теплоёмкость системы определяется следующим образом:

$$C = \frac{dQ^*}{dT}, \quad (2.22)$$

т. е. это количество тепла, которое нужно передать системе для увеличения её температуры на одну единицу измерения, например, один градус. Из первого принципа термодинамики следует, что теплоёмкость зависит не только от того, насколько изменилась внутренняя энергия, но и от того, какую работу совершила система, то есть от процесса, при котором происходит нагревание. Расписывая полный дифференциал внутренней энергии, получим

$$\begin{aligned} dQ^* = & \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, x_1 \dots x_n} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, x_1 \dots x_n} + P \right] dV \\ & + \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{T, V, x_1 \dots x_{i-1}, x_{i+1} \dots x_n} + X_i \right] dx_i \end{aligned} \quad (2.23)$$

или, вводя обозначения $C_{V, x_1 \dots x_n}$, l_V и l_{x_i} ,

$$dQ^* = C_{V, x_1 \dots x_n} dT + l_V dV + \sum_{i=1}^n l_{x_i} dx_i. \quad (2.24)$$

В этом соотношении $C_{V, x_1 \dots x_n}$ — теплоёмкость системы при постоянном объёме и фиксированных значениях других внешних параметров ($C_{V, x_1 \dots x_n} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, x_1 \dots x_n}$), l_V — скрытая теплота расширения, l_{x_i} — скрытые теплоты изменения других внешних параметров. Нетрудно понять, что скрытой теплотой изменения какого-либо внешнего параметра называется количество тепла, которое нужно передать системе для увеличения этого параметра на единицу при постоянной температуре и фиксированных значениях других внешних параметров. В простейшем случае может изменяться только один внешний параметр — объём V .

Важное практическое значение имеет теплоёмкость при постоянном давлении (для изобарического процесса) C_P . В простейшем случае, когда меняется только один внешний параметр — объём, имеем

$$C_P = \left(\frac{dQ^*}{dT} \right)_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.25)$$

Поскольку мы выбрали монотонно возрастающую зависимость энергии от температуры, теплоёмкость при постоянном объёме положительна ($C_V > 0$). Для вычисления C_V и C_P нужно знать свойства рассматриваемой системы. Например, для одного моля идеального газа известно, что

$$PV = RT, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (2.26)$$

При этом из (2.25) получаем соотношение Роберта Майера

$$C_P = C_V + R. \quad (2.27)$$

Процесс, при котором теплоёмкость остаётся постоянной при изменении состояния системы ($C = \text{const}$) называется политропическим. Ограничимся случаем, когда изменяется один внешний параметр — объём. При этом из первого принципа термодинамики (2.21)

$$dQ^* = dU + PdV \quad (2.28)$$

на основе определения теплоёмкости (2.22) получаем

$$CdT = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV. \quad (2.29)$$

Используя выражение для теплоёмкости при постоянном давлении C_P (2.25), можно записать

$$(C - C_V)dT = \frac{C_P - C_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T} dV. \quad (2.30)$$

Перейдём к переменным P и V , используя уравнение состояния макроскопической системы $T = T(P, V)$, из которого следует, что

$$dT = \left(\frac{dT}{dP}\right)_V dP + \left(\frac{dT}{dV}\right)_P dV.$$

В итоге получим дифференциальное уравнение, которое при $C = \text{const}$ описывает политропический процесс:

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_V dP + \frac{C_P - C}{C_V - C} \left(\frac{dT}{dV}\right)_P dV = 0. \quad (2.31)$$

Для идеального газа в тех интервалах температуры, где $C_V = \text{const}$ и $C_P = \text{const}$, используя уравнение состояния ((2.26), левое уравнение) нетрудно получить уравнение политропического процесса

$$PV^n = \text{const}, \quad n = \frac{C_P - C}{C_V - C}, \quad (2.32)$$

где n — показатель политропы.

Простейшими примерами политропического процесса для идеального газа являются: адиабатический процесс ($C = 0$, $n = C_P/C_V = \gamma$), изотермический процесс ($C = \infty$, $n = 1$), изобарический процесс ($C = C_P$, $n = 0$), изохорический процесс ($C = C_V$, $n = \infty$).

Поскольку $C_P > C_V$ ($\gamma > 1$), при адиабатическом процессе давление уменьшается с ростом объёма быстрее, чем при изотермическом процессе.

2.4. Второй принцип термодинамики

Второй принцип (второе начало) термодинамики первоначально был сформулирован применительно к изучению закономерностей работы тепловых двигателей. Существуют различные варианты его формулировки, вытекающие один из другого.

1. Нельзя построить циклически работающий двигатель, переносящий тепло от холодного тела к горячему, без превращения механической энергии во внутреннюю (невозможно создать идеальную холодильную машину). Это эквивалентно утверждению о том, что невозможна самопроизвольная передача тепла от холодного тела к горячему.
2. Нельзя построить циклически работающий двигатель, единственным действием которого является полное превращение тепла от резервуара в механическую работу (невозможно создать вечный двигатель второго рода).
3. Существуют адиабатически (теплоизолированно) недостижимые состояния.

Все эти формулировки говорят о существовании для макроскопических систем необратимых процессов, которые могут протекать только в одном направлении. Действительно, вполне возможна самопроизвольная передача тепла от горячего тела к холодному, но не наоборот. Вполне возможно полное превращение механической работы в тепло (например, за счёт трения), но обратный процесс неосуществим. Следующее из опыта свойство теплоизолированных процессов гласит, что между двумя макроскопическими состояниями системы возможен теплоизолированный переход, но, если при этом происходит неквазистатический

процесс (например, быстрое вращение пропеллера), переход возможен только в одном направлении, и одно из состояний недостижимо из другого.

Из последней формулировки можно с помощью логики и математики показать, что у элементарного количества тепла dQ^* , полученного при обратимом процессе, существует интегрирующий множитель $1/T$, преобразующий его в полный дифференциал dS некоторой функции состояния $S(T, x_i)$, зависящей от внешних параметров и температуры:

$$\frac{dQ^*}{T} = dS. \quad (2.33)$$

Выражение (2.33) представляет собой определение для термодинамической энтропии — функции состояния $S(T, x_i)$, а также математическую формулировку второго начала термодинамики.

Докажем существование интегрирующего множителя для элементарного количества полученного тепла dQ^* с помощью статистического подхода. Рассмотрим макроскопическую систему, находящуюся в равновесии с термостатом. В каноническом распределении Гиббса (1.46), (1.47) удобно переобозначить константу, записав

$$z_{\text{кл}} = \int_{V_{2f}} \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(q, p)}{\theta} \right] dq dp = (2\pi\hbar)^f \exp \left\{ -\frac{F}{\theta} \right\}, \quad (2.34)$$

где новая константа $F(\theta, x_i)$ является функцией модуля распределения θ и внешних параметров системы x_i . После этого каноническое распределение Гиббса приобретает вид:

$$\rho(p, q, \theta, x_i) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \exp \left\{ -\frac{F - \mathcal{H}(p, q, x_i)}{\theta} \right\}. \quad (2.35)$$

Условие нормировки функции статистического распределения

$$\int \rho dp dq = 1 \quad (2.36)$$

можно переписать в виде:

$$(2\pi\hbar)^f \exp \left\{ -\frac{F}{\theta} \right\} = \int \exp \left\{ -\frac{\mathcal{H}}{\theta} \right\} dp dq. \quad (2.37)$$

При медленном квазистатическом изменении модуля распределения и внешних параметров система проходит состояния, близкие к равновесным, и функция статистического распределения сохраняет свой смысл и вид. Поэтому можно приравнять приращения левой и правой частей последнего равенства (2.37) при изменении модуля распределения θ и внешних параметров x_i . Получаем:

$$(2\pi\hbar)^f \left(-\frac{dF}{\theta} + F \frac{d\theta}{\theta^2} \right) e^{-F/\theta} = -\frac{1}{\theta} \int \left(\sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} dx_i \right) e^{-\mathcal{H}/\theta} dp dq + \frac{d\theta}{\theta^2} \int \mathcal{H} e^{-\mathcal{H}/\theta} dp dq. \quad (2.38)$$

Домножая обе части равенства (2.38) на $[\theta \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} e^{-F/\theta}]$, имеем:

$$-dF + \frac{F}{\theta} d\theta = - \int \left(\sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} dx_i \right) \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} e^{(F-\mathcal{H})/\theta} dp dq + \frac{d\theta}{\theta} \int \mathcal{H} \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} e^{(F-\mathcal{H})/\theta} dp dq. \quad (2.39)$$

Нетрудно заметить (см. (2.7), (2.8), (2.35)) что первое слагаемое в правой части равно

$$- \int \left(\sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} dx_i \right) \rho(p, q, \theta, x_i) dp dq \quad (2.40)$$

и представляет собой макроскопическую (усреднённую) работу $\dot{d}A$, совершённую системой при квазистатическом изменении внешних параметров. Интеграл во втором слагаемом в правой части имеет вид:

$$\int \mathcal{H}\rho(p, q, \theta, x_i) dp dq \quad (2.41)$$

и равен внутренней энергии $U(x_i, \theta)$. В итоге получаем:

$$-dF + \frac{F}{\theta}d\theta = \dot{d}A + U\frac{d\theta}{\theta}. \quad (2.42)$$

С использованием математической записи первого принципа термодинамики (2.5) полученное равенство приводится к виду

$$\dot{d}Q^* = (dU - F) + \frac{F - U}{\theta}d\theta, \quad (2.43)$$

или, в окончательном виде:

$$\frac{\dot{d}Q^*}{\theta} = d\left(\frac{U - F}{\theta}\right). \quad (2.44)$$

Последнее равенство (2.44) означает, что модуль канонического распределения $(1/\theta)$ является интегрирующим множителем для элементарного количества полученного тепла, поскольку внутренняя энергия $U(\theta, x_i)$ — функция состояния, а функция $F(\theta, x_i)$ зависит от тех же аргументов и, следовательно, также является функцией состояния. Кроме того, очевидно, что $(U - F)/\theta = \langle (\mathcal{H} - F)/\theta \rangle$. С другой стороны из вида канонического распределения следует, что

$$\left\langle \frac{\mathcal{H} - F}{\theta} \right\rangle = \langle \ln[(2\pi\hbar)^f \cdot \rho] \rangle,$$

то есть в соответствии со статистическим определением энтропии S (1.61)

$$(U - F)/\theta = S/k. \quad (2.45)$$

Иначе соотношение (2.45) можно записать так

$$\frac{\dot{d}Q^*}{(\theta/k)} = dS. \quad (2.46)$$

Это означает, что для того, чтобы энтропия в термодинамике и в статистической физике определялась одинаково, необходимо выполнение равенства

$$\theta = kT \quad (2.47)$$

Это соотношение ничему не противоречит, поскольку модуль канонического распределения θ , пропорциональный средней кинетической энергии термостата, обладает всеми свойствами термодинамической температуры, так как он одинаков для всех систем, находящихся в равновесии с одним и тем же термостатом и, следовательно, друг с другом. Таким образом, можно считать доказанным эквивалентность выражений (2.33) и (2.44), т.е. эквивалентность двух подходов к определению энтропии: статистического и термодинамического.

Справедливость этого соотношения можно дополнительно проверить на модели одноатомного идеального газа. Вычислим дифференциал функции состояния

$$F = U - (\theta/k)S = U - TS, \quad (2.48)$$

которая получила в термодинамике название *свободной энергии*. Получим

$$dF = dU - (\theta/k)dS - (S/k)d\theta = dU - \dot{d}Q^* - (S/k)d\theta.$$

Из записи первого принципа термодинамики (2.5), что $dU - dQ^* = -dA$, и в простейшем случае, когда меняется один внешний параметр — объём V , имеем $dF = -PdV - (S/k)d\theta$. Из общего выражения для полного дифференциала получаем, что $P = -\left(\frac{dF}{dV}\right)_\theta$. Используя выражение для гамильтониана (1.26) можно записать классический статистический интеграл для одноатомного идеального газа из N молекул при равенстве нулю их потенциальной энергии u_k внутри сосуда в виде:

$$z_{\text{кл}} = \prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_i^2/2m\theta} dp_i \prod_{i=1}^{3N} dr_i,$$

где интеграл по координатам каждой из молекул r_i вычисляется по объёму сосуда, в котором находится газ. В результате получаем $z_{\text{кл}} = (2\pi m\theta)^{3N/2} V^N$. При этом свободная энергия равна

$$F = -\theta \ln \frac{z_{\text{кл}}}{(2\pi\hbar)^{3N}} = -N\theta \cdot \ln V - 3N\theta \ln \frac{\sqrt{2\pi m\theta}}{2\pi\hbar}. \quad (2.49)$$

После этого нетрудно вычислить давление $P = -\left(\frac{dF}{dV}\right)_\theta$. Отсюда видно, что при $\theta = kT$ получаем полное соответствие известному из опыта уравнению Менделеева-Клайперона

$$PV = NkT.$$

2.5. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы и теорема о вириале

Вернёмся на некоторое время к статистическому описанию макроскопических систем. Для удобства дальнейших расчётов обозначим канонические переменные (обобщённые координаты и обобщённые импульсы частиц системы), от которых зависит гамильтониан, одной буквой α . При этом гамильтониан записывается в следующем виде:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(q_1 \dots q_f; p_1 \dots p_f) = \mathcal{H}(\alpha_1 \dots \alpha_{2f}). \quad (2.50)$$

Гамильтониан конечной макроскопической неограниченно возрастает при стремлении модуля любой из переменных α_i к бесконечности (для примера см., например (1.26), (1.27)). Используя это свойство, вычислим для системы, находящейся в равновесии с термостатом, среднее значение величины

$$\left\langle \alpha_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \alpha_i} \right\rangle = \int \alpha_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \alpha_i} e^{(F-\mathcal{H})/\theta} d\Gamma = e^{F/\theta} \int d\Gamma' \int \alpha_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \alpha_i} e^{-\mathcal{H}/\theta} \frac{d\alpha_i}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad (2.51)$$

при фиксированном значении i . В (2.51)

$$d\Gamma = \frac{dV_{2f}}{(2\pi\hbar)^f} = \frac{d\alpha_i}{\sqrt{2\pi\hbar}} \cdot d\Gamma'. \quad (2.52)$$

Подынтегральное выражение в правой части (2.51) легко преобразовать к следующему виду:

$$\alpha_i \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \alpha_i} e^{-\mathcal{H}/\theta} = -\theta \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \left(\alpha_i e^{-\mathcal{H}/\theta} \right) + \theta \cdot e^{-\mathcal{H}/\theta}. \quad (2.53)$$

С учётом (2.53) вычислим интеграл по α_i в (2.51). Получаем

$$\int_{-\infty}^{\infty} \alpha_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \alpha_i} e^{-\mathcal{H}/\theta} d\alpha_i = -\theta [\alpha_i e^{-\mathcal{H}/\theta}] \Big|_{-\infty}^{\infty} + \theta \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\mathcal{H}/\theta} d\alpha_i. \quad (2.54)$$

Первое слагаемое в правой части (2.54) равно нулю, так как при $\alpha_i \rightarrow \pm\infty$ гамильтониан неограниченно возрастает, и $\exp^{-\mathcal{H}/\theta} \rightarrow 0$ экспоненциально быстро. С учётом этого получаем:

$$\left\langle \alpha_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \alpha_i} \right\rangle = \theta e^{f/\theta} \int d\Gamma' \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\mathcal{H}/\theta} \frac{d\alpha_i}{\sqrt{2\pi\hbar}}. \quad (2.55)$$

Из условия нормировки (2.36) $\int \rho(p, q) dV_{2f} = 1$ следует, что для системы в равновесии с термостатом (см. (2.35), (2.52)) $\int \exp\{-(F - \mathcal{H})/\theta\} d\Gamma_2 = 1$. В результате окончательно находим

$$\left\langle \alpha_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \alpha_i} \right\rangle = \theta = kT. \quad (2.56)$$

Это равенство представляет собой математическую формулировку теоремы. Её физический смысл можно определить уточняя модель гамильтониана и выбирая различные значения переменных α_i .

В случае нерелятивистского движения частиц системы кинетическая энергия K имеет вид квадратичной формы

$$K = \sum_{i=1}^f \gamma_i p_i,$$

где величины γ_i не зависят от p_i , но могут зависеть от q_i . Выберем $\alpha_i = p_i$. Получим

$$\sum_{i=1}^f p_i \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = 2K = 2 \sum_{i=1}^f K_i, \quad (2.57)$$

где K_i имеет смысл кинетической энергии, приходящейся на одну степень свободы. Усреднение с учётом доказанной теоремы даёт

$$\langle K_i \rangle = \frac{1}{2} \left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{\theta}{2} = \frac{kT}{2}. \quad (2.58)$$

Это означает, что в равновесной системе кинетическая энергия в среднем равномерно распределяется по степеням свободы, и на каждую степень свободы в среднем приходится энергия $kT/2$. Другими словами можно сказать, что при классическом нерелятивистском движении частиц равновесной системы температура является мерой их средней кинетической энергии.

Если взять $\alpha_i = q_i$, то получим

$$\frac{1}{2} \left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = \frac{kT}{2}. \quad (2.59)$$

Величина $\frac{1}{2} q_i \partial \mathcal{H} / \partial q_i$ получила в классической механике название вириала. Таким образом, теорема о вириале гласит, что для любой степени свободы равновесной классической системы среднее значение вириала совпадает со средним значением нерелятивистской кинетической энергии и равно $kT/2$.

Рассмотрим несколько практически важных примеров применения доказанной теоремы.

1. *Одноатомный классический идеальный газ.* Среднее значение гамильтониана совпадает со средним значением кинетической энергии хаотического поступательного движения молекул. Число степеней свободы равно 3, и по теореме о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы получаем выражение для внутренней энергии U

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = 3N(kT/2) = (3/2)NkT. \quad (2.60)$$

2. *Идеальный газ из двухатомных «жёстких» молекул.* Если пренебречь смещением атомов молекулы относительно друг друга, то их положение в пространстве определяется тремя координатами центра тяжести молекулы и двумя углами поворота прямой линии, соединяющей атомы. Поэтому число степеней свободы газа равно $5N$, и внутренняя энергия, равная среднему значению кинетической энергии хаотического поступательного и хаотического вращательного движения молекул, имеет вид

$$U = (5/2)NkT \quad (2.61)$$

3. *Идеальный газ из двухатомных «упругих» молекул.* По классическим соображениям атомы в двухатомной молекуле могут двигаться относительно центра масс вдоль соединяющей их прямой линии совершая гармонические (при малой амплитуде) колебания. При этом к кинетической энергии хаотического поступательного и хаотического вращательного движения молекул добавляется энергия колебаний одномерных гармонических осцилляторов с хаотическими амплитудами. Для вычисления её среднего значения запишем гамильтониан отдельного одномерного гармонического осциллятора

$$\mathcal{H}_1 = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{\kappa x^2}{2} = \frac{p_x^2}{2} + \frac{m\omega_0^2 x^2}{2}, \quad (2.62)$$

где ось x направлена вдоль линии, соединяющей атомы. Вторые слагаемые в этих формулах представляют потенциальную энергию упругих колебаний, здесь κ — коэффициент упругости, $\omega_0 = \sqrt{\kappa/m}$ — циклическая частота колебаний. Поскольку потенциальная энергия атомов квадратично зависит от их смещения относительно положения равновесия x , её среднее значение можно записать следующим образом

$$\left\langle \frac{m\omega_0^2 x^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle x \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \right\rangle, \quad (2.63)$$

то есть оно совпадает со средним значением вириала и в соответствии с доказанной теоремой равно $kT/2$. Добавляя к нему вычисленное аналогично предыдущему среднее значение кинетической энергии одномерного (в направлении x) колебательного движения K_x получаем, что на колебательную степень свободы (на один одномерный осциллятор) приходится в равновесной системе средняя энергия, равная kT . Поэтому для двухатомного газа из упругих молекул получаем:

$$U = 5N \frac{kT}{2} + NkT = \frac{7}{2}NkT. \quad (2.64)$$

4. *Твёрдое тело как совокупность трёхмерных осцилляторов.* Как известно, при достаточно высокой температуре ионы кристаллической решётки будут хаотически двигаться. При этом их нельзя считать невзаимодействующими, как было для молекул идеального газа. С другой стороны в твёрдом теле существуют нормальные механические колебания представляющие собой трёхмерные осцилляторы с различными нормальными частотами. При не слишком высокой температуре эти осцилляторы можно считать независимыми. Каждый ион может двигаться в разных направлениях, и поэтому осцилляторы являются трёхмерными. В термодинамическом равновесии хаотическое движение ионов кристаллической решётки можно представить в виде набора трёхмерных нормальных линейных осцилляторов с хаотическими амплитудами. Как известно из механики, в твёрдом теле, содержащем N ионов число нормальных осцилляторов также равно N и число колебательных степеней свободы равно $3N$. Поэтому в термодинамическом равновесии при температуре T средняя энергия всех этих осцилляторов равна $3NkT$. Полная внутренняя энергия твёрдого тела может быть записана в виде:

$$U = 3NkT + W(v), \quad (2.65)$$

где второе слагаемое описывает потенциальную энергию взаимодействия ионов в отсутствие колебаний.

2.6. Классическая теория теплоёмкостей

Полученные выше на основе теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы и теоремы о вириале выражения для внутренней энергии (2.60), (2.61) и (2.64) лежат в основе классической теории теплоёмкостей.

1. *Одноатомный идеальный газ.* Выражение для внутренней энергии (2.60) позволяет легко вычислить теплоёмкость при постоянном объёме

$$U = \frac{3}{2}NkT, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}Nk,$$

теплоёмкость при постоянном давлении C_P и показатель адиабаты γ

$$C_P = C_V + Nk = \frac{5}{2}Nk, \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}.$$

2. *Идеальный газ из двухатомных «жёстких» молекул.* Аналогичным образом из выражения (2.61) следует

$$U = \frac{5}{2}NkT, \quad C_V = \frac{5}{2}Nk, \quad C_P = \frac{7}{2}Nk, \quad \gamma = \frac{7}{5}.$$

3. *Идеальный газ из двухатомных «упругих» молекул.* Из (2.64) получаем:

$$U = \frac{7}{2}NkT, \quad C_V = \frac{7}{2}Nk, \quad C_P = \frac{9}{2}Nk, \quad \gamma = \frac{9}{7}.$$

Опыт показывает, что выведенное в рамках классической теории выражение для теплоёмкости в случае одноатомного идеального газа соответствует данным измерений в широком интервале температур за исключением предельно низких. Что касается двухатомного идеального газа, то два выведенных классическим способом значения хорошо согласуются с экспериментальными данными в различных интервалах температур. При этом большие значения C_V и C_P соответствуют большим значениям температуры: складывается впечатление, что при уменьшении T степени свободы «замерзают», что приводит к уменьшению теплоёмкости. Существуют такие интервалы температур, где ни одно из них не соответствует действительности. Это говорит об ограниченности классического подхода и необходимости учёта квантовых свойств молекул.

Аналогичная проблема возникает при расчёте теплоёмкости твёрдого кристаллического тела. Полученное классическое выражение для внутренней энергии (2.65) приводит к значению $C_V = 3Nk$, получившему известность как закон Дюлонга и Пти, который подтверждается экспериментом при достаточно высоких температурах. В случае же более низких температур опыт показывает уменьшение теплоёмкости, которое не объясняется в рамках классической теории.

2.7. Некоторые следствия принципов термодинамики

Если при записи первого принципа термодинамики для квазистатических обратимых процессов (2.21) выразить элементарное количество полученного тепла через полный дифференциал энтропии в соответствии со вторым принципом (2.33) ($dQ = TdS$), то получится

соотношение, которое часто называют основным уравнением термодинамики. В простейшем случае, когда изменяется один внешний параметр — объём V , оно имеет вид

$$TdS = dU + PdV. \quad (2.66)$$

Выбирая в качестве независимых переменных и T и V , полный дифференциал энтропии можно записать следующим образом:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV. \quad (2.67)$$

В соответствии с математическим определением полного дифференциала частные производные функции состояния энтропии по независимым переменным равны

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right], \quad (2.68)$$

а вторые смешанные производные по независимым переменным не должны зависеть от порядка дифференцирования, то есть

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] = \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]. \quad (2.69)$$

Дифференцирование даёт

$$-\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} + \frac{1}{T} \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}. \quad (2.70)$$

Учитывая, что внутренняя энергия также является функцией состояния, получаем первое важное соотношение, справедливое для произвольной системы при изменении одного внешнего параметра — объёма

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P. \quad (2.71)$$

В этом же простейшем случае полный дифференциал введённой ранее свободной энергии ($F = U - TS$) имеет вид

$$dF = -PdV - SdT. \quad (2.72)$$

Значит

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S. \quad (2.73)$$

Приравнявая вторые смешанные производные свободной энергии с разным порядком дифференцирования, получаем соотношение взаимности

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (2.74)$$

Это равенство позволяет переписать выведенное общее соотношение (2.71) в другом виде

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P. \quad (2.75)$$

Полученные общие соотношения позволяют, опираясь на опытные данные, рассчитать некоторые важные характеристики макроскопических систем.

В качестве первого примера, рассмотрим модель Ван-дер-Ваальса для разреженного газа. Из опыта следует вид уравнения состояния для одного моля

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT, \quad (2.76)$$

где a и b — экспериментально определяемые константы Ван-дер-Ваальса. Выразим отсюда давление

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.77)$$

и подставим в первое из выведенных общих соотношений (2.71). Получим равенство

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

из которого следует, что $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}$. Интегрирование этого соотношения даёт выражение для внутренней энергии $U(T, V) = -\frac{a}{V} + f(T)$. Вид неизвестной функции температуры $f(T)$ можно установить, рассматривая предельный случай, когда объём газа неограниченно возрастает. При этом должна быть справедлива модель полностью идеального газа, в которой внутренняя энергия является чисто кинетической и равна $C_V T$. В итоге получаем явное выражение для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса

$$U(T, V) = -\frac{a}{V} + C_V T. \quad (2.78)$$

Выведем далее формулу для молярной энтропии этого газа. При изохорическом процессе ($V = \text{const}$) из основного уравнения термодинамики (2.66) следует

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

Это эквивалентно равенству

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}.$$

Из соотношения взаимности (2.74) получаем для газа Ван-дер-Ваальса

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

Последние два дифференциальных соотношения позволяют установить вид зависимости молярной энтропии газа Ван-дер-Ваальса от температуры и объёма

$$S = C_V \ln T + R \ln(V - b) + \text{const}. \quad (2.79)$$

При $V \gg b$ отсюда следует формула для молярной энтропии полностью идеального газа

$$S = C_V \ln T + R \ln V + \text{const}. \quad (2.80)$$

Последнее выражение может быть получено для одноатомного идеального газа с помощью статистического рассмотрения и статистически и соотношения (2.48) $S = (U - F)/T$. Подставляя в него найденные ранее выражения для внутренней (2.60) и свободной (2.49) энергии одного моля (одноатомного) газа, находящегося в равновесии с термостатом, получаем

$$S = \frac{3}{2}R + R \ln V + \frac{3}{2}R \ln(2\pi m k T) - 3R \ln(2\pi \hbar). \quad (2.81)$$

Учитывая, что для этого газа $C_V = \frac{3}{2}R$, находим зависимость молярной энтропии от температуры и объёма, согласующуюся с полученной выше из термодинамических соотношений (2.80)

$$S = C_V \ln T + R \ln V + \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R \ln(2\pi mk) - 3R \ln(2\pi\hbar). \quad (2.82)$$

Рассмотрим теперь ещё один пример — выведенное ранее соотношение между теплоёмкостями при изобарическом и изохорическом процессах (2.25)

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (2.83)$$

На основе первого общего следствия принципов термодинамики (2.71) его можно переписать так

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (2.84)$$

Из уравнения состояния $P = P(T, V)$ получим вспомогательное тождество. Для этого запишем дифференциал давления $dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT$ и, рассматривая изобарический процесс ($dP = 0$), получим $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$. С учётом этого тождества разность между C_P и C_V записывается в наиболее удобном виде

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (2.85)$$

Правую часть этого соотношения можно выразить через известные эмпирические характеристики вещества $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ — температурный коэффициент объёмного расширения и $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ — изотермическую сжимаемость, и получить

$$C_P - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\beta}. \quad (2.86)$$

Интуитивные соображения и опытные данные показывают, что $\beta > 0$. Из этого следует, что теплоёмкость при постоянном давлении больше теплоёмкости при постоянном объёме не только для идеального газа.

2.8. Характеристические функции (термодинамические потенциалы)

Рассмотрим сначала простую систему, в которой изменяется один внешний параметр — объём. Запишем для неё основное уравнение термодинамики (2.66)

$$TdS = dU + PdV$$

В этом уравнении содержится пять термодинамических переменных. Согласно нулевому началу термодинамики равновесное состояние этой системы определяется двумя независимыми переменными, например, T и V . Для нахождения остальных трёх нужно, вообще говоря, записать, кроме основного уравнения термодинамики, ещё два уравнения: уравнение состояния $P(V, T)$ и $U(V, T)$. Однако, если правильно выбрать независимые переменные, можно обойтись и одним. Для этого нужно так преобразовать основное уравнение термодинамики (2.66), чтобы в правой части содержались дифференциалы выбранных независимых переменных.

Если выбрать в качестве независимых переменных энтропию S и объём V и предположить, что известна зависимость $U(S, V)$, то удобно переписать основное уравнение термодинамики в виде

$$dU = T dS - P dV \quad (2.87)$$

Отсюда, используя общее выражение для первого дифференциала,

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

неизвестные температуру и давление можно определить путём дифференцирования

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (2.88)$$

Поэтому внутреннюю энергию можно считать характеристической функцией для независимых переменных S и V — энтропии и объёма. Приравнявая вторые смешанные производные от внутренней энергии, отличающиеся порядком дифференцирования ($\frac{\partial U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial U}{\partial V \partial S}$), получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V, \quad (2.89)$$

Это — одно из соотношений взаимности Максвелла. Оно связывает два свойства системы: изменение температуры при адиабатическом расширении и изменение давления при изохорном сообщении теплоты системе. Кроме того, из (2.88) и (2.89) следует:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V}, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \frac{1}{V} \beta_S, \quad (2.90)$$

что позволяет вычислить теплоемкость C_V и адиабатическую сжимаемость β_S .

Возьмём теперь в качестве независимых переменных температуру T и объём V . Для нахождения соответствующей им характеристической функции выполним тождественное преобразование основного уравнения термодинамики

$$T dS + S dT - S dT = dU + P dV. \quad (2.91)$$

Выполняя перегруппировку слагаемых, преобразуем его к виду

$$d(U - ST) = -S dT - P dV. \quad (2.92)$$

Теперь в правой части стоят слагаемые, пропорциональные дифференциалам выбранных независимых переменных. Значит функция, которая стоит под знаком дифференциала в левой части, является характеристической для переменных T и V . Нетрудно заметить, что она совпадает с введённой ранее свободной энергией $F(T, V) = U - ST$. Энтропия и давление выражаются через её первые производные

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (2.93)$$

а соответствующее соотношение взаимности имеет вид

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (2.94)$$

Название «свободная энергия» произошло из-за того, что F — это та часть внутренней энергии, которая преобразуется в работу («освобождается») при изотермическом процессе

$$dA = -dF \quad \text{при } T = \text{const}, \quad (2.95)$$

т.е. свободная энергия F характеризует способность системы совершать работу. Выражение для свободной энергии с использованием (2.93) позволяет удобно выразить внутреннюю энергию в переменных T и V :

$$U(T, V) = F(T, V) = T S(T, V) = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (2.96)$$

Это соотношение получило название первого уравнения Гиббса-Гельмгольца.

В некоторых случаях удобно в качестве независимых переменных выбрать температуру T и давление P . Для нахождения соответствующей характеристической функции преобразуем выражение для дифференциала свободной энергии dF следующим образом

$$dF = -S dT - p dV - V dP + V dP. \quad (2.97)$$

Выполняя группировку, получим

$$d(F + PV) = -S dT + V dP. \quad (2.98)$$

Из этого соотношения следует, что функция $\Phi = F + PV$ является характеристической для переменных T и P . Она получила название «термодинамический потенциал Гиббса»². Нетрудно связать величину Φ с внутренней энергией U

$$\Phi = U - ST + pV. \quad (2.99)$$

Из выражения для дифференциала потенциала Гиббса можно получить формулы для вычисления энтропии и объёма

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T \quad (2.100)$$

и, приравнявая вторые смешанные производные, записать соотношение взаимности

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (2.101)$$

Знание зависимости потенциала Гиббса от температуры и давления даёт возможность вычислить теплоёмкость при постоянном давлении C_P путём дифференцирования

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_P \quad (2.102)$$

и установить зависимость внутренней энергии U от T и P

$$U(T, P) = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P - P \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T. \quad (2.103)$$

Последнее соотношение получило название второго уравнения Гиббса-Гельмгольца. Другая вторая производная от Φ даёт возможность вычислить коэффициент изотермической сжимаемости β :

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} \right)_T. \quad (2.104)$$

Остаётся ещё возможность выбрать в качестве независимых переменных энтропию S и давление P . При этом аналогично предыдущему можно записать

$$dU = T dS - P dV - V dP + V dP, \quad d(U + PV) = T dS + V dP \quad (2.105)$$

и получить ещё одну характеристическую функцию

$$I(S, P) = U + PV. \quad (2.106)$$

²Величины F и Φ в иностранной литературе называют также свободной энергией Гельмгольца (Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz; 31.08.1821— 08.09.1894) и свободной энергией Гиббса.

Она получила название — «энтальпия». Её ещё называют тепловой функцией, так как при изобарическом процессе ($P = \text{const}$) её дифференциал равен элементарному количеству полученного тепла

$$dI = dQ^*. \quad (2.107)$$

Это позволяет записать ещё одну формулу для вычисления теплоёмкости при постоянном давлении

$$C_P = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_P. \quad (2.108)$$

Из выражения для дифференциала энтальпии следуют формулы

$$T = \left(\frac{\partial I}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial I}{\partial P} \right)_S \quad (2.109)$$

и ещё одно соотношение взаимности

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P. \quad (2.110)$$

Обобщение полученных соотношений на случай более сложной системы, в которой, кроме объёма, могут изменяться и другие внешние параметры, достаточно очевидно и приводит к следующим результатам

$$\begin{aligned} T dS &= dU + P dV + \sum_i X_i dx_i \\ dU &= T dS - P dV - \sum_i X_i dx_i \\ dF &= -S dT - P dV - \sum_i X_i dx_i \\ d\Phi &= -S dT + V dP - \sum_i X_i dx_i \\ dI &= T dS + V dP - \sum_i X_i dx_i \end{aligned} \quad (2.111)$$

В этом случае внутренняя энергия, свободная энергия, термодинамический потенциал Гиббса и энтальпия являются характеристическими функциями своих основных переменных и дополнительных внешних параметров x_i .

Рассмотренные четыре характеристические функции являются основными. Для сложной системы можно ввести по тому же правилу и другие характеристические функции. Например, при наличии одного дополнительного переменного внешнего параметра x можно в правую часть выражения для дифференциала внутренней энергии добавить и вычесть $x_i dX_i$ и путём группировки получить

$$d(F + X_i x_i) = -S dT - P dV + x_i dX_i. \quad (2.112)$$

Это означает, что функцию $F + X_i x_i$ можно считать характеристической для переменных T, V, X_i . Такие дополнительные характеристические функции не получили широко распространённых специальных названий.

Поскольку неизвестные макроскопические параметры вычисляются дифференцированием характеристических функций, последние часто называют по аналогии с электростатикой (где напряжённость квазистатического электрического поля определяется градиентом электрического потенциала) термодинамическими потенциалами.

2.9. Термодинамика диэлектриков и магнетиков

Одним из практически важных примеров системы, состояние которой определяется не только температурой и объёмом, но и другими параметрами, является диэлектрик в электрическом поле. Для расчёта термодинамических характеристик этой системы нужно вычислить работу внешней силы при увеличении электрического поля в диэлектрике. Предположим, что в однородном диэлектрике расположено проводящее тело. Зарядка проводника ведёт к увеличению электрического поля в диэлектрике. При увеличении свободного заряда на проводнике на малую величину dq в процессе переноса этого заряда на проводник из удалённой точки внешняя сила совершает элементарную работу $dA^* \varphi dq$, где φ — электрический потенциал. Проекция вектора электрической индукции в диэлектрике вблизи границы проводника на направление внутренней к его поверхности нормали равна $D_n = -4\pi\sigma$, где σ — поверхностная плотность свободного заряда на границе проводника. Полный свободный заряд на поверхности проводника равен

$$q = \oint \sigma dS = -\frac{1}{4\pi} \oint D_n dS. \quad (2.113)$$

Поэтому

$$dq = -\frac{1}{4\pi} \oint dD_n dS \quad \text{и} \quad dA^* = -\frac{\varphi}{4\pi} \oint dD_n dS. \quad (2.114)$$

Учитывая, что потенциал во всех точках поверхности проводника одинаков, а интеграл по удалённой замкнутой поверхности, окружающей весь диэлектрик, от φdD_n стремится к нулю при увеличении (удалении) этой поверхности, по известной теореме Гаусса получаем

$$dA^* = -\frac{1}{4\pi} \oint \varphi dD_n dS = -\frac{1}{4\pi} \iiint \operatorname{div}(\varphi d\mathbf{D}) dV, \quad (2.115)$$

где объёмный интеграл вычисляется по объёму диэлектрика, окружающего проводящее тело. Вычисление дивергенции под знаком интеграла даёт $\operatorname{div}(\varphi d\mathbf{D}) = \varphi \operatorname{div}(d\mathbf{D}) + d\mathbf{D} \nabla \varphi$. Первое слагаемое в этом выражении равно нулю из-за отсутствия свободных зарядов в объёме диэлектрика, а второе равно $-\mathbf{E} d\mathbf{D}$. Предполагая, что в интересующем нас объёме диэлектрика электрические поля квазиоднородны, получаем выражение для элементарной работы, которую нужно совершить над системой для малого увеличения электрической индукции в рассматриваемом объёме изотропной среды

$$dA^* = \frac{V}{4\pi} \mathbf{E} d\mathbf{D}. \quad (2.116)$$

Таким образом, роль дополнительного внешнего параметра играет электрическая индукция $x = D$, а соответствующая обобщённая сила имеет вид $X = -\frac{V}{4\pi} \mathbf{E}$. Пренебрегая малым изменением объёма диэлектрика при поляризации, из общего выражения для дифференциала свободной энергии получаем

$$dF = -SdT + \frac{V}{4\pi} \mathbf{E} d\mathbf{D}. \quad (2.117)$$

Интегрируя получаем

$$F(T, V, D) = \frac{V}{4\pi} \int_0^D \mathbf{E} d\mathbf{D} + F_0(T, V), \quad (2.118)$$

где $F_0(T, V)$ — свободная энергия в отсутствие электрического поля. В линейном диэлектрике $D = \varepsilon(T)E$ (ε — диэлектрическая проницаемость) и

$$F = V \frac{D^2}{8\pi\varepsilon(T)} + F_0(T, V). \quad (2.119)$$

Это означает, что величина $\frac{D^2}{8\pi\varepsilon(T)} = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}$ представляет собой ту часть плотности свободной энергии, которая обусловлена электрическим полем. Для внутренней энергии из первого уравнения Гиббса-Гельмгольца (2.96) получаем

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,D} = U_0(T, V) + V \left[1 + \frac{T}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right] \frac{D^2}{8\pi\varepsilon}. \quad (2.120)$$

Практическое значение имеет теплоизолированный квазистатический процесс изменения состояния диэлектрика при изменении электрического поля. При этом энтропия системы остаётся постоянной (изменением объёма, по прежнему, пренебрегаем). Используя найденное выражение для свободной энергии (2.119), вычисляем энтропию

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{D,V} = S_0(T, V) - \frac{VD^2}{8\pi} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\varepsilon} \right). \quad (2.121)$$

Рассмотрим пример диэлектрика, состоящего из полярных не взаимодействующих молекул. При достаточно высокой температуре его диэлектрическая проницаемость имеет вид

$$\varepsilon(T) = 1 + \frac{4\pi n P_0}{3kT} = 1 + \frac{4\pi\alpha}{T}, \quad (2.122)$$

где n — концентрация молекул, P_0 — постоянный дипольный момент отдельной молекулы. Выражение (2.122) справедливо при условии $P_0 E/kT \ll 1$. В этом случае энтропия равна

$$S = S_0(T, V) - \frac{VE^2\alpha}{2T^2}. \quad (2.123)$$

Полезно отметить, что это выражение согласуется со статистическим определением энтропии, так как при увеличении электрического поля дипольные моменты полярных молекул преимущественно ориентируются вдоль поля, и число микросостояний, соответствующих данным макроскопическим условиям, уменьшается. Это приводит к уменьшению статистического веса и энтропии.

При рассматриваемом адиабатическом процессе дифференциал энтропии равен нулю, и дифференцирование приводит к соотношению

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial T} + \frac{VE^2\alpha}{T^3} \right) dT - \frac{VE\alpha}{T^2} dE = 0, \quad (2.124)$$

где $\partial S_0/\partial T = C_V/T$. Рассмотрим изменение поляризации диэлектрика P . Используя известное определение

$$D = E + 4\pi P, \quad (2.125)$$

в нашем случае имеем

$$P = \frac{\alpha E}{T} \quad (2.126)$$

Дифференцирование даёт

$$dP = \frac{\alpha}{T} dE - \frac{\alpha}{T^2} E dT \quad (2.127)$$

Исключая dE из (2.124), получаем

$$(dP)_{S,V} = \frac{C_{V,D}}{EV} (dT)_{S,V}. \quad (2.128)$$

Отсюда следует, что при адиабатическом уменьшении поляризации (выключении электрического поля) рассматриваемый диэлектрик охлаждается. Этот эффект получил название

электрокалорического. Он, в принципе, может быть использован для охлаждения вещества до низких температур. Однако опыт показывает, что более эффективным для этого является применение аналогичного магнитокалорического эффекта.

Для его расчёта магнитокалорического эффекта нужно рассмотреть термодинамические свойства магнетиков. В первую очередь найдём выражение для элементарной работы, которую нужно совершить над системой для малого квазистатического увеличения магнитного поля. При изменении магнитного поля возникает вихревое электрическое поле в соответствии с одним из уравнений Максвелла

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.129)$$

В течение малого интервала времени δt электрическое поле \mathbf{E} производит над токами с плотностью \mathbf{j} , создающими магнитное поле, работу, равную

$$\delta t \int \mathbf{j} \mathbf{E} dV.$$

Значит элементарная работа, произведённая над полем со стороны внешней электродвижущей силы, которая является источником, поддерживающим протекание токов, равна

$$dA^* = -\delta t \int \mathbf{j} \mathbf{E} dV. \quad (2.130)$$

В квазистатическом случае созданное током магнитное поле находится из соотношения

$$\mathbf{j} = \frac{c}{4\pi} \operatorname{rot} \mathbf{H}$$

Здесь \mathbf{H} — напряженность магнитного поля. Подстановка в (2.130) даёт

$$\begin{aligned} dA^* &= -\delta t \cdot \frac{c}{4\pi} \int \mathbf{E} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{H} dV = \\ &= \delta t \cdot \frac{c}{4\pi} \int \operatorname{div}[\mathbf{E} \times \mathbf{H}] dV - \delta t \cdot \frac{c}{4\pi} \int \mathbf{H} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{E} dV. \end{aligned} \quad (2.131)$$

Первый из интегралов в правой части, будучи преобразован по теореме Гаусса в интеграл по бесконечно удалённой поверхности, обращается в ноль. Во втором выражаем $\operatorname{rot} \mathbf{E}$ через индукцию магнитного поля из (2.129) и получаем окончательно

$$dA^* = \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} dV, \quad (2.132)$$

где $d\mathbf{B} = \delta t \cdot \partial \mathbf{B} / \partial t$. Выражение под интегралом имеет смысл работы, необходимой для изменения магнитного поля в единице объёма. Поэтому в случае, когда в пределах выбранного объёма V магнитное поле меняется мало, работа, необходимая для намагничивания этого объёма изотропного магнетика равна

$$dA^* = \frac{V}{4\pi} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}. \quad (2.133)$$

Таким образом, роль дополнительного внешнего параметра теперь играет магнитная индукция $x = \mathbf{B}$, а соответствующая обобщённая сила имеет вид $X = -\frac{V}{4\pi} \mathbf{H}$.

Пренебрегая малым изменением объёма магнетика при намагничивании, из общего выражения для дифференциала свободной энергии получаем

$$dF = -SdT + \frac{V}{4\pi} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}. \quad (2.134)$$

Учитывая, что в линейном изотропном магнетике

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M},$$

где μ — магнитная проницаемость среды, \mathbf{M} — вектор намагничивания, равный среднему значению магнитного момента единицы объёма, нетрудно убедиться в справедливости известного в электродинамике соответствия между электрическими и магнитными величинами. Согласно этому принципу соответствия соотношения между магнитными величинами могут быть получены из соответствующих электрических заменой:

$$\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{H}, \quad \mathbf{D} \rightarrow \mathbf{B}, \quad \mathbf{P} \rightarrow \mathbf{M}, \quad \varepsilon \rightarrow \mu. \quad (2.135)$$

Это позволяет записать по аналогии выражения для свободной энергии и энтропии магнетика

$$F = V \frac{B^2}{8\pi\mu} + F_0(T, V)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{B, V} = S_0(T, V) - \frac{VB^2}{8\pi} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\mu} \right). \quad (2.136)$$

Как известно, в парамагнетиках молекулы имеют собственные постоянные магнитные моменты \mathbf{p}_{0m} и относительно слабо взаимодействуют между собой. Это позволяет записать выражение для магнитной проницаемости парамагнетика по аналогии с диэлектрической проницаемостью газа из полярных молекул

$$\mu(T) = 1 + \frac{4\pi n p_{0m}^2}{3kT} = 1 + \frac{4\pi\alpha_m}{T} \quad (2.137)$$

справедливое при $\alpha_m/T \ll 1$. Подстановка этой зависимости в общее выражение для энтропии (2.136) даёт

$$S = S_0(T, V) - \frac{VH^2\alpha_m}{2T^2} \quad (2.138)$$

Рассматривая адиабатическое изменение магнитного поля в парамагнетике, по принципу соответствия получаем соотношение, описывающее магнитокалорический эффект

$$(dM)_{S, V} = \frac{C_{V, B}}{HV} (dT)_{S, V}. \quad (2.139)$$

Так как $\mathbf{M} = \frac{\alpha_m}{T} \mathbf{H}$, (2.139) можно переписать в виде

$$(dT)_{S, V} = \frac{1}{2} \cdot \frac{TV}{\alpha_m C_{V, B}} d(M^2)_{S, V}. \quad (2.140)$$

При размагничивании до нуля изменение температуры равно

$$\Delta T = -\frac{1}{2} \cdot \frac{TV}{\alpha_m C_{V, B}} M^2. \quad (2.141)$$

При низких температурах квантовый расчёт для кристаллов даёт зависимость $C_V \propto T^3$, значит получается оценка

$$\Delta T \propto -\frac{M^2}{\alpha_m T^2} \propto -\frac{\alpha_m}{T^4} H^2,$$

которая показывает, что изменение температуры может быть достаточно велико. На этом и основан один из методов получения сверхнизких температур.

2.10. Энтродпия не полностью равновесной системы. Принцип возрастания энтропии

Вернёмся к вопросу о статистическом определении энтропии и её связи с вероятностью макроскопического состояния системы. Выше этот вопрос был рассмотрен для равновесной системы. Для выяснения важнейшего свойства энтропии нужно определить её для системы, находящейся в неполном равновесии. Для уточнения этого понятия представим, что квазизамкнутая система при помощи внешнего воздействия выведена из состояния термодинамического равновесия и затем предоставлена самой себе (внешние параметры снова зафиксированы). Опытные данные, обобщение которых является одним из постулатов статистической физики, показывают, что через некоторое время система асимптотически придёт в новое состояние равновесия. Это время называют временем релаксации $\tau_{\text{рел}}$ (см. (2.1)). Очевидно, $\tau_{\text{рел}}$ растёт с увеличением размеров системы.

Система находится в неполном равновесии, если её можно разбить на более мелкие макроскопические части, находящиеся в состоянии равновесия. Они успевают релаксировать за время, меньшее времени релаксации всей системы.

Энтропию системы в неполном равновесии определим на основе аддитивности как сумму энтропий её равновесных частей. Это определение однозначно в том смысле, дальнейшее разделение подсистем на более мелкие части не изменит значение энтропии всей системы, так как более мелкие подсистемы тем более находятся в термодинамическом равновесии.

Рассмотрим замкнутую не полностью равновесную систему, состоящую из равновесных макроскопических подсистем. Аддитивность энергии позволяет записать (α — номер подсистемы)

$$\mathcal{E} = \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha}.$$

Сохранение полной энергии $\mathcal{E} = E_0$ позволяет записать вероятность макроскопического состояния всей системы в виде

$$\Delta w = C \delta(\mathcal{E} - E_0) \prod_{\alpha} \Delta V_{2f_{\alpha}} = C \delta(\mathcal{E} - E_0) \prod_{\alpha} \Omega(\mathcal{E}_{\alpha}) \Delta \mathcal{E}_{\alpha}, \quad (2.142)$$

где $\Delta V_{2f_{\alpha}}$ — объём фазового пространства, в котором располагаются изображающие точки, задающие возможные микросостояния подсистемы с номером α , а $\Delta \mathcal{E}_{\alpha}$ — интервал возможных значений энергии этой подсистемы. Энергии отдельных подсистем могут изменяться с течением времени при сохранении полной энергии. В отличие от полностью равновесной замкнутой системы, в нашем случае вероятности микросостояний в различных подсистемах могут отличаться, что можно учесть за счёт малозначительных вариаций величин $\Delta \mathcal{E}_{\alpha}$.

Запишем энтропию отдельной равновесной подсистемы

$$S_{\alpha} = k \ln \Delta \Gamma_{\alpha} = k \ln \left[\frac{\Omega(\langle \mathcal{E}_{\alpha} \rangle) \Delta \mathcal{E}_{\alpha}}{(2\pi\hbar)^{f_{\alpha}}} \right]. \quad (2.143)$$

Мы уже отмечали тот факт, что для макроскопической подсистемы

$$\Delta \mathcal{E}_{\alpha} \ll \langle \mathcal{E}_{\alpha} \rangle.$$

Проведём более подробную оценку. Каждую подсистему, состоящую из очень большого числа частиц, можно в свою очередь разделить на N квазинезависимых частей. Число N пропорционально возрастает с ростом числа частиц в подсистеме. В силу аддитивности энергии $\langle \mathcal{E} \rangle \propto N$. Оценим дисперсию энергии

$$\langle (\mathcal{E} - \langle \mathcal{E} \rangle)^2 \rangle = \left\langle \left[\sum_{i=1}^N \mathcal{E}_i - \sum_{i=1}^N \langle \mathcal{E}_i \rangle \right]^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N (\mathcal{E}_i - \langle \mathcal{E}_i \rangle)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\mathcal{E}_i - \langle \mathcal{E}_i \rangle)^2 \rangle \propto N, \quad (2.144)$$

так как для независимых частей подсистемы

$$\langle (\mathcal{E}_i - \langle \mathcal{E}_i \rangle)(\mathcal{E}_j - \langle \mathcal{E}_j \rangle) \rangle = \langle (\mathcal{E}_i - \langle \mathcal{E}_i \rangle) \rangle \langle (\mathcal{E}_j - \langle \mathcal{E}_j \rangle) \rangle = 0$$

при $i \neq j$. Оценим разброс энергии подсистемы как квадратный корень из дисперсии и получим

$$\Delta = \sqrt{\langle (\mathcal{E} - \langle \mathcal{E} \rangle)^2 \rangle} \propto \sqrt{N}.$$

В результате получаем окончательную оценку величины относительных флуктуаций энергии

$$\frac{\Delta \mathcal{E}}{\mathcal{E}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (2.145)$$

Малость этой величины для макроскопических подсистем позволяет с большой точностью пренебречь в формуле для энтропии подсистемы (2.143) различием между \mathcal{E}_α и $\langle \mathcal{E}_\alpha \rangle$. Значит справедливо приближённое равенство

$$\Omega(\mathcal{E}_\alpha) \Delta \mathcal{E}_\alpha \simeq (2\pi\hbar)^{f_\alpha} e^{S_\alpha/k}.$$

После этого рассматриваемую вероятность не полностью равновесного макроскопического состояния всей замкнутой системы (2.142) удаётся записать следующим образом:

$$\Delta w = C \delta(\mathcal{E} - E_0) \prod_{\alpha} (2\pi\hbar)^{f_\alpha} e^{S_\alpha/k} = C \delta(\mathcal{E} - E_0) (2\pi\hbar)^f e^{\sum_{\alpha} S_\alpha/k} = C \delta(\mathcal{E} - E_0) e^{S/k}, \quad (2.146)$$

где $f = \sum_{\alpha} f_{\alpha}$ — полное число степеней свободы всей системы, а $S = \sum_{\alpha} S_{\alpha}(\mathcal{E}_{\alpha})$ — её энтропия. Получилось, что вероятность Δw экспоненциально быстро возрастает при увеличении энтропии S .

С течением времени не полностью равновесная система самопроизвольно переходит в другое состояние (которое отличается, например, распределением энергии по её частям). С точки зрения статистического описания это новое состояние может быть «лучше» предыдущего только тем, что его вероятность больше, а значит больше энтропия. Вероятность перехода в состояние с большей энтропией настолько подавляюще велика по сравнению с вероятностью сколько-нибудь заметного её уменьшения, что последнее вообще фактически не может наблюдаться. Таким образом, замкнутая система постепенно переходит в состояние полного равновесия, при этом её энтропия монотонно возрастает и в равновесии достигает максимального значения. Это утверждение получило название принципа возрастания энтропии и является одним из важнейших постулатов статистической физики. Основываясь на предыдущем, можно сказать, что в замкнутой макроскопической системе процессы с возрастанием энтропии являются необратимыми. Приближённо обратимыми могут быть только процессы, при которых энтропия замкнутой системы остаётся почти постоянной.

Закон возрастания энтропии справедлив для систем, состоящих из очень большого числа частиц. Однако, применение его к миру как целому, рассматриваемому как единая замкнутая система, вызывает затруднения. Такая попытка сталкивается с разительным противоречием между теорией и опытом. Согласно результатам статистики вселенная должна была бы находиться в состоянии полного термодинамического равновесия. Точнее, должна была бы находиться в равновесии любая сколь угодно большая, но конечная её область, время релаксации которой во всяком случае конечно. Между тем ежедневный опыт убеждает в том, что свойства природы не имеют ничего общего со свойствами равновесной системы, а астрономические данные показывают, что то же самое относится и ко всей доступной нашему наблюдению колоссальной области вселенной.

Выход из создавшегося таким образом противоречия следует искать в общей теории относительности. Дело в том, что при рассмотрении больших областей вселенной важную роль начинают играть существующие в них гравитационные поля, которые меняются с

течением времени. Благодаря этому мир как целое должен рассматриваться не как замкнутая система, а как система, находящаяся в переменном гравитационном поле, в которой энтропия не обязана только возрасть.

С другой стороны дальнедействующие гравитационные силы приводят в космических масштабах к неаддитивности энергии (энергия взаимодействия сравнивается с собственной). Это нарушает основные статистические закономерности.

2.11. Неравенство Клаузиуса. Превращение тепла в работу

Математическая формулировка второго принципа термодинамики устанавливает для квазиравновесных процессов связь между полным дифференциалом энтропии и элементарным количеством полученного тепла в известном виде (см.(2.33))

$$dS = \frac{dQ^*}{T}. \quad (2.147)$$

Интегрирование этого соотношения позволяет вычислить разность энтропий в двух состояниях 0 и 1:

$$S_1 - S_0 = \int_0^1 \frac{dQ^*}{T}. \quad (2.148)$$

Для замкнутого квазиравновесного процесса, с учётом того, что энтропия является функцией состояния, получаем

$$\oint \frac{dQ^*}{T} = 0. \quad (2.149)$$

Это равенство получило название равенства Клаузиуса (Rudolph Julius Emanuel Clausius, 02.01.1822—24.08.1888). Такой квазиравновесный процесс может быть обратимым. Энтропия всей замкнутой системы, включающей термостаты, от которых получает тепло рассматриваемая подсистема (рабочее тело), не меняется.

Если рабочее тело C совершает неравновесный круговой процесс с возвращением в исходное состояние, энтропия всей замкнутой системы в соответствии с принципом возрастания энтропии должна увеличиться. При этом энтропия рабочего тела как функция состояния возвращается к исходному значению, и её изменение равно нулю. Значит должна возрасти суммарная энтропия всех термостатов, от которых рабочее тело получает порции тепла $Q_1^*, Q_2^*, \dots, Q_i^*, \dots$, то есть

$$\sum_i \Delta S_i > 0,$$

где ΔS_i — изменение энтропии отдельного термостата. Термостаты по определению настолько велики по сравнению с рабочим телом, что при теплопередаче их температуры T_i практически не меняются, и они остаются в квазиравновесии. Поэтому можно считать, что

$$\Delta S_i \simeq -\frac{Q_i^*}{T_i}.$$

Тогда из условия возрастания суммарной энтропии всех термостатов следует, что

$$\sum_i \frac{Q_i^*}{T_i} < 0$$

. В пределе большого числа термостатов с близкими температурами для рассматриваемой подсистемы при неравновесном круговом процессе получаем неравенство

$$\oint \frac{dQ^*}{T} < 0. \quad (2.150)$$

Оно получило название *неравенства Клаузиуса*.

Из этого неравенства вытекают важные следствия. Пусть макроскопическая система переходит из первого состояния в бесконечно близкое второе неравновесным образом, а потом возвращается обратно квазиравновесно. В этом случае неравенство Клаузиуса имеет вид

$$\left(\frac{dQ_{\text{неравн.}}^*}{T}\right)_{12} + \left(\frac{dQ_{\text{равн.}}^*}{T}\right)_{21} < 0. \quad (2.151)$$

Для квазиравновесного процесса $2 \rightarrow 1$

$$\left(\frac{dQ_{\text{равн.}}^*}{T}\right)_{21} = S_1 - S_2 = -dS,$$

где dS — приращение энтропии при квазиравновесном переходе из первого состояния во второе. Далее, учитывая (2.151), нетрудно получить, что

$$dS = S_2 - S_1 > \left(\frac{dQ_{\text{неравн.}}^*}{T}\right)_{12}.$$

После этого в общем случае можно записать

$$dS \geq \frac{dQ^*}{T},$$

где знак равенства соответствует квазиравновесному процессу. Отсюда следует, что при переходе между двумя близкими фиксированными состояниями системы

$$dQ_{\text{равн.}}^* > dQ_{\text{неравн.}}^*.$$

Из этого неравенства следует практически важный вывод. Рассмотрим макроскопическую работу, совершаемую системой при таком переходе. Первый принцип термодинамики позволяет записать

$$dA = dQ^* - dU.$$

Поскольку внутренняя энергия является функцией состояния,

$$dU_{\text{равн.}} = dU_{\text{неравн.}}$$

Значит

$$dA_{\text{равн.}} > dA_{\text{неравн.}},$$

то есть при квазиравновесном переходе из одного состояния в другое макроскопическая система совершает максимальную работу.

Это означает, что при конструировании циклически работающих тепловых двигателей нужно минимизировать влияние факторов, приводящих к неравновесности кругового процесса, совершаемого рабочим веществом. Ещё в начале развития теории тепловых двигателей было выяснено, что максимальную механическую работу можно совершить циклически за счёт полученного тепла, если рабочее вещество последовательно совершает квазистатический цикл Карно при поочерёдном обмене теплом с двумя термостатами (нагревателем и холодильником), имеющими заданную разность температур. Известно, что этот цикл состоит из двух изотерм при температурах нагревателя и холодильника и двух адиабат. Определяя коэффициент полезного действия (к.п.д.) двигателя как

$$\eta = \frac{A}{Q_1^*}, \quad (2.152)$$

где A — работа, совершённая за цикл, а Q_1^* — количество полученного рабочим веществом за цикл тепла (в данном случае от нагревателя). Поскольку изменение внутренней энергии рабочего вещества за цикл равно нулю, то

$$A = Q_1^* - Q_2$$

где Q_2 — количество отданного рабочим веществом за цикл тепла (в данном случае холодильнику). Поэтому формулу для к.п.д. можно переписать в виде:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1^*}. \quad (2.153)$$

Так как отданное тепло — это полученное со знаком минус, из равенства Клаузиуса (2.149) для цикла Карно следует

$$\frac{Q_1^*}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad \text{или} \quad \frac{Q_2}{Q_1^*} = \frac{T_2}{T_1} \quad (2.154)$$

где T_1 и T_2 — температуры нагревателя и холодильника. Таким образом, к.п.д. удаётся через выразить температуры

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (2.155)$$

и к.п.д. равновесного цикла Карно зависит только от абсолютных температур нагревателя и холодильника и не зависит от рабочего вещества. Это утверждение является содержанием *первой теоремы Карно*.

Из этой теоремы следует невозможность существования отрицательной абсолютной температуры T , которая была введена по идеальному газу, так как иначе появляется возможность сделать двигатель с к.п.д. больше единицы, что противоречит принципам термодинамики. С точки зрения статистической физики положительность абсолютной температуры следует из положительности модуля канонического распределения Гиббса $\theta = kT$, которая необходима для сходимости классического статистического интеграла (1.47)

$$z_{\text{кл}} = \int_{V_{2f}} \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(q, p)}{\theta} \right] dqdp.$$

Из равенства Клаузиуса также следует, из всех обратимых циклически работающих двигателей с заданными значениями максимальной температуры нагревателей, отдающих тепло рабочему телу, и минимальной температуры холодильников, получающих от рабочего тела тепло, двигатель, работающий по обратимому циклу Карно, имеет максимальный к.п.д. Действительно для обратимого цикла

$$\int \frac{dQ^*}{T} - \int \frac{dQ}{T} = 0,$$

и очевидно, что

$$\int \frac{dQ^*}{T} > \frac{Q^*}{T_{\max}}, \quad \int \frac{dQ}{T} < \frac{Q}{T_{\min}},$$

где Q^* — полное количество тепла, полученного от всех нагревателей, а Q — полное количество тепла, отданного всем холодильникам, а T_{\max} и T_{\min} — соответственно максимальная и минимальная температура в системе. Значит

$$\frac{Q}{Q^*} > \frac{T_{\min}}{T_{\max}},$$

и коэффициент полезного действия

$$\eta = 1 - \frac{Q}{Q^*} < 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}},$$

то есть меньше к.п.д. цикла Карно с температурой нагревателя, равной T_{\max} и температурой холодильника, равной T_{\min} .

Из неравенства Клаузиуса (2.150) можно доказать, что к.п.д. при обратимом цикле Карно больше, чем при необратимом цикле, состоящем из двух изотермических процессов при тех же температурах нагревателя и холодильника и двух теплоизолированных процессов. Действительно, из (2.150) следует, что

$$\frac{Q_1^*}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0, \quad \text{или} \quad \frac{Q_2}{Q_1^*} > \frac{T_2}{T_1}, \quad (2.156)$$

откуда следует, что

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1^*} < 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.157)$$

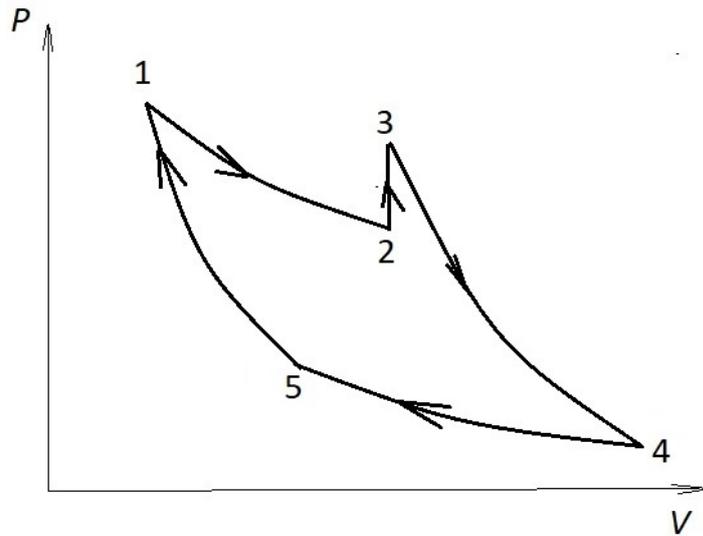


Рис. 2.1

Необратимость теплоизолированного процесса может возникнуть за счёт трения. Это можно смоделировать при помощи вращающегося пропеллера, который включается, например, на участке теплоизолированного расширения. В результате его работы давление необратимо возрастает при постоянном объёме (см. рис. 2.1, участок 2–3). Дальнейшее расширение происходит квазистатическим образом до тех пор, пока температура не понизится до температуры холодильника (участок 3–4 на рис. 2.1). При этом, для возвращения в исходное состояние при температуре нагревателя, рабочее вещество должно в дальнейшем пройти более длинный «путь» по изотерме холодильника (участок 4–5). Значит

$$Q_1^{*'} = Q_1^*, \quad Q_2' > Q_2 \quad \text{и} \quad \eta' = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1^{*'}} < \eta,$$

где штрихованные величины относятся к циклу с трением, а без штрихов — обратимому. Таким образом коэффициент полезного действия циклического процесса с трением оказывается меньше к.п.д. обратимого цикла.

2.12. Некоторые примеры необратимых процессов

Наличие трения не является единственной причиной необратимости процессов. Рассмотрим несколько других примеров. Не затрагивая кинетику и неравновесную термодинамику, ограничимся в основном сравнением начального равновесного состояния с конечным

состоянием равновесия, в которое макроскопическая система приходит после изменения и последующей фиксации внешних условий.

1. *Расширение газа в пустоту.*

Пусть теплоизолированный сосуд с объёмом V_2 разделён жёсткой непроницаемой перегородкой на две части. В одной из них с объёмом V_1 находится в равновесном состоянии один моль идеального газа при температуре T . В другой части вещество отсутствует. Перегородку быстро убирают так, чтобы сила давления не совершала работу (например, выдвигают вбок). Через некоторое время газ переходит в новое состояние равновесия с объёмом V_2 . При этом в соответствии с первым принципом термодинамики внутренняя энергия конечного состояния равна начальной внутренней энергии. Для идеального газа это означает, что конечная температура также равна начальной температуре. Тогда из формулы для энтропии идеального газа

$$S = C_V \ln T + R \ln V + \text{const}$$

следует, что разность значений энтропии в конечном и начальном состояниях равна

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_1}{V_2} > 0.$$

Полученное увеличение энтропии в теплоизолированной системе означает, что рассмотренный процесс расширения идеального газа в пустоту является необратимым. С точки зрения статистической физики необратимость обусловлена тем, что вероятность того, что молекулы газа при тепловом движении сами соберутся обратно в объём V_1 в $\exp\{(S_2 - S_1)/k\}$ раз меньше вероятности их равномерного распределения по объёму V_2 .

Найденное изменение энтропии может быть получено при рассмотрении так называемого «эквивалентного» данному квазистатического обратимого изотермического процесса, переводящего систему из того же начального в такое же конечное состояние. При этом необходимо иметь в виду, что при «эквивалентном» изотермическом процессе газ получает тепло, то есть «эквивалентный» процесс происходит при других физических условиях.

2. *Выравнивание температур при теплообмене.*

Пусть в начальном состоянии теплоизолированный сосуд разделён на две равные части с объёмами V жёсткой непроницаемой теплоизолирующей перегородкой. В каждой из частей находится по одному молю одного и того же идеального газа в равновесном состоянии при различных температурах $T_1 < T_2$. После нарушения теплоизоляции перегородки начинается теплообмен, приводящий в итоге к установлению нового равновесного состояния с одинаковой во всём сосуде температурой T . Эту температуру нетрудно определить из уравнения теплового баланса

$$\Delta Q_1^* = \Delta Q_2$$

Учитывая, что полученное (ΔQ_1^*) и отданное (ΔQ_2) количество теплоты выражаются через теплоёмкость и изменение температуры

$$\begin{aligned} \Delta Q_1^* &= C_V(T - T_1) \\ \Delta Q_2 &= -C_V(T_2 - T), \end{aligned}$$

получаем отсюда значение установившейся конечной температуры

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

Рассчитаем изменение энтропии в данном процессе. Начальное и конечное значения энтропии всей системы определим при помощи сложения энтропий двух частей, опираясь на аддитивность энтропии. В начальном равновесном состоянии имеем:

$$\begin{aligned} S_1 &= C_V \ln T_1 + R \ln V + \text{const}, \\ S_2 &= C_V \ln T_2 + R \ln V + \text{const}, \\ S &= S_1 + S_2 = C_V \ln(T_1 \cdot T_2) + 2R \ln V + 2 \cdot \text{const}. \end{aligned}$$

В конечном равновесном состоянии получаем:

$$S'_1 = S'_2 = C_V \ln T + R \ln V + \text{const},$$

$$S' = S'_1 + S'_2 = C_V \ln \left[\frac{(T_1 + T_2)^2}{4} \right] + 2R \ln V + 2 \cdot \text{const}.$$

Таким образом, изменение энтропии оказывается положительным

$$S' - S = C_V \ln \left[\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 \cdot T_2} \right] > 0$$

так как $T_1^2 + T_2^2 > 2T_1 \cdot T_2$. В соответствии с принципом возрастания энтропии это означает, что процесс теплопередачи при конечной разности температур является необратимым.

3. Встречная диффузия двух газов (выравнивание концентраций). Парадокс Гиббса.

Предположим теперь, что в рассмотренном выше теплоизолированном сосуде по разные стороны от непроницаемой перегородки находится по одному молю различных идеальных газов при одинаковой температуре T . Будем обозначать эти газы буквами A и B . Если быстро убрать перегородку не совершая механической работы, то начнётся встречная диффузия молекул газов, которая в конце концов приведёт к полному перемешиванию и равномерному распределению однородной смеси двух газов по всему объёму сосуда $2V$. При этом из первого принципа термодинамики следует, что внутренняя энергия смеси в конечном равновесном состоянии равна внутренней энергии начального состояния системы. Так как газы идеальные, конечная температура смеси совпадает с начальной температурой T .

Для того, чтобы выяснить, что происходит с энтропией в процессе перемешивания, нужно определить понятие энтропии смеси. Это можно сделать, рассматривая гипотетический процесс квазистатического обратимого перемешивания. Для этого предположим, что имеется два теплоизолированных сосуда с одинаковым объёмом V , один из которых можно полностью вдвинуть в другой так, что получится сосуд с двойными стенками, имеющий объём V . В левый сосуд поместим газ сорта A , а в правый — газ сорта B . Будем считать, что правая стенка левого сосуда не пропускает молекулы газа A и совершенно свободно пропускает молекулы газа B . Левая стенка правого сосуда, наоборот, не пропускает молекулы газа B и полностью пропускает молекулы газа A . В этом случае при медленном вдвигании правого сосуда внутрь левого будет происходить постепенное перемешивание газов. Когда правый сосуд будет полностью вдвинут внутрь левого, образуется однородная смесь газов A и B , занимающая объём V . При таком процессе над системой работа не совершается, поскольку давление на правую и левую стенки правого сосуда одинаково и равно парциальному давлению газа B . Поэтому внутренняя энергия системы и температура газов не изменяются. Очевидно, что этот теплоизолированный процесс является обратимым, то есть, двигая правый сосуд обратно, можно разделить газы при тех же условиях. Это означает, что энтропия системы не меняется, и энтропия смеси равна энтропии в начальном состоянии, равной сумме энтропий первоначально разделённых газов

$$S_{\text{смеси}}(T, V) = S_A + S_B.$$

Это утверждение получило название теоремы Гиббса.

В рассматриваемом примере самопроизвольного неквазистатического перемешивания начальная энтропия системы равна сумме энтропий газов вследствие аддитивности

$$S = S_A(T, V) + S_B(T, V) = C_{VA} \ln T + R \ln V + \text{const}_A + C_{VB} \ln T + R \ln V + \text{const}_B.$$

В конечном равновесном состоянии (после перемешивания) по теореме Гиббса получаем

$$S' = S_A(T, 2V) + S_B(T, 2V) = C_{VA} \ln T + R \ln(2V) + \text{const}_A + C_{VB} \ln T + R \ln(2V) + \text{const}_B.$$

Легко найти изменение энтропии при таком перемешивании

$$S' - S = 2R \ln 2 > 0.$$

Увеличение энтропии подтверждает необратимость естественного перемешивания газов.

Однако, поскольку вычисленное изменение энтропии не зависит от свойств газов, возникает вопрос, как трактовать увеличение энтропии при перемешивании совершенно одинаковых газов, при котором состояние системы вообще не меняется. Это противоречие получило название парадокса Гиббса. Для его разрешения нужно более внимательно рассмотреть гипотетический процесс обратимого перемешивания в случае одинаковых газов. При переходе к одинаковым газам происходит качественное изменение ситуации, поскольку принципиально невозможно создать стенки, пропускающие молекулы только одного газа. Для осуществления «перемешивания» правая стенка левого сосуда и левая стенка правого сосуда должны одинаково свободно пропускать все молекулы. Поэтому давление на левую стенку движущегося правого сосуда равно нулю, и для осуществления его медленного движения внешняя сила должна компенсировать силу давления газа на правую стенку. При этом она совершит работу

$$A^* = - \int_{2V}^V P dV = 2RT \ln 2,$$

так как в сосуде два моля газа ($PV = 2RT$). Поскольку в реальном процессе конечная внутренняя энергия равна начальной, при квазистатическом «эквивалентном» процессе нужно компенсировать эту работу отбором тепла. При этом энтропия системы уменьшится на величину $\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{A^*}{T} = 2R \ln 2$. В итоге при одинаковых газах энтропия «смеси» оказывается равной

$$S = S_A(T, 2V) + S_B(T, 2V) - 2R \ln 2.$$

Это приводит к разрешению парадокса Гиббса. Скачкообразное уменьшение энтропии смеси при переходе к случаю одинаковых газов обусловлено принципиальной неразличимостью тождественных частиц.

2.13. Об аддитивности энтропии идеального газа

Выше на основе канонического распределения Гиббса и при помощи общих термодинамических соотношений были выведены эквивалентные формулы, устанавливающие зависимость энтропии идеального газа от температуры и объёма (2.80), (2.82):

$$S = C_V \ln T + R \ln V + \text{const},$$

где константа зависит от массы молекул m и их числа N . Предположим, что идеальный газ находится в сосуде с объёмом $2V$, разделённом пополам непроницаемой перегородкой, по обе стороны от которой содержится по одному молю газа при одинаковой температуре T . Очевидно, что если убрать перегородку не совершая работу, равновесное состояние системы не изменится. В первом случае энтропию системы можно записать, как сумму энтропий двух одинаковых частей

$$S = 2S_V = 2(C_V \ln T + kN^* \ln V + \text{const}). \quad (2.158)$$

Во втором состоянии формула для энтропии даёт

$$S = S_{2V} = 2(C_V \ln T + 2kN^* \ln(2V) + 2 \cdot \text{const}), \quad (2.159)$$

если считать, что константа линейно зависит от числа молекул. Нетрудно заметить, что из приведённых выражений следует увеличение энтропии после убирания перегородки ($S_{2V} >$

$2S_V$), что противоречит свойству аддитивности энтропии, обоснованному на основе её статистического определения. Это противоречие можно снять, предполагая, что константа в формуле для энтропии зависит от числа частиц более сложным образом

$$\text{const} = bN - kN \ln N, \quad (2.160)$$

где постоянная b не зависит от числа частиц. Тогда в рассматриваемом примере

$$S_V = C_V \ln T + kN^* \ln \frac{V}{N^*} + bN^*, \quad (2.161)$$

$$S_{2V} = 2C_V + 2kN^* \ln \frac{2V}{2N^*} + b \cdot 2N^*, \quad (2.162)$$

и свойство аддитивности восстановлено ($S_{2V} = 2S_V$).

С точки зрения феноменологической термодинамики такое уточнение константы в формуле для энтропии ничему не противоречит, так как конкретное значение этой константы не выводится из общих термодинамических соотношений. При статистическом подходе выражение для энтропии идеального газа, включая константу, получено на основе канонического распределения Гиббса. Поэтому выведенная таким образом линейная зависимость константы от числа частиц не может быть произвольно изменена. Это означает, что для сохранения свойства аддитивности энтропии идеального газа необходимо уточнить вид канонического распределения Гиббса для системы в термостате.

Рассмотрим более внимательно условие нормировки для функции статистического распределения ρ . Выше оно было записано в виде

$$\int \rho dV_{2f} = 1 \quad \text{или} \quad (2\pi\hbar)^f \int \rho d\Gamma = 1, \quad (2.163)$$

где $d\Gamma$ — число микросостояний в элементе многомерного фазового пространства dV_{2f} . Поэтому интегрирование эквивалентно суммированию по всем возможным микросостояниям системы, при помощи которых может быть реализовано данное макроскопическое состояние. При этом каждое физически отличное от других микросостояние естественно учитывать однократно. Если поменять местами только две одинаковые частицы, сохраняя их импульсы, появится формально новая изображающая точка в многомерном фазовом пространстве, соответствующая физически такому же её микросостоянию. В записанном выше условии нормировки выполнялось интегрирование по всему многомерному фазовому пространству (формальное суммирование по всем возможным изображающим точкам, включая и те, которые получаются при простой перестановке частиц местами). Если потребовать, чтобы каждое физически отличное от других микросостояние учитывалось только один раз, нужно число изображающих точек, по которым выполняется суммирование поделить на число перестановок N частиц, то есть на $N!$. Это эквивалентно делению на $N!$ нормировочного интеграла и записи условия нормировки в уточнённом виде

$$\frac{1}{N!} \int \rho dV_{2f} = 1. \quad (2.164)$$

Для системы, находящейся в равновесии с термостатом, условие нормировки имеет следующий уточнённый вид

$$\frac{1}{N!} \int \frac{1}{z} \exp\{-\mathcal{H}/kT\} dV_{2f} = 1, \quad (2.165)$$

откуда следует уточнённое выражение для статистического интеграла

$$z = \frac{1}{N!} \int \exp\{-\mathcal{H}/kT\} dV_{2f} = \frac{z_{\text{кл}}}{N!}. \quad (2.166)$$

Таким образом, для уточнения полученных ранее статистических выражений нужно z заменить на $z/N!$. При этом статистическая формула для свободной энергии приобретает вид

$$F = -kT \ln \left[\frac{z_{\text{кл}}}{N!(2\pi\hbar)^f} \right]. \quad (2.167)$$

При колоссальном числе частиц в макроскопической системе ($N \gg \gg 1$) $\ln N!$ вычисляется по формуле Стирлинга

$$\ln N! \simeq N \ln N - N. \quad (2.168)$$

Вычислим энтропию системы S по формуле

$$S = \frac{U - F}{T}. \quad (2.169)$$

Для одноатомного идеального газа из N молекул, подставляя полученные ранее выражения для внутренней энергии U и классического статистического интеграла (2.166), в соответствии с (2.49) получим

$$S = \frac{3}{2}Nk + \frac{3}{2}Nk \ln(2\pi mkT) + Nk \ln V - k \ln(2\pi\hbar)^f - kN \ln N + kN. \quad (2.170)$$

Учитывая, что для этого газа $C_V = \frac{3}{2}Nk$, а число степеней свободы $f = 3N$, формулу для энтропии (2.170) можно переписать немного иначе

$$S = C_V \ln T + kN \ln \frac{V}{N} + 3kN \ln \left[\frac{\sqrt{2\pi mk}}{2\pi\hbar} \right]. \quad (2.171)$$

Из последнего выражения очевидно следует, что при увеличении объёма и числа частиц в одинаковое число раз энтропия возрастает в то же число раз, то есть энтропия аддитивна.

В заключение важно отметить, что полученное выше уточнение статистических выражений нужно иметь в виду только при сравнении систем с различным числом частиц.

2.14. Процесс Джоуля-Томсона

Рассмотрим ещё один пример необратимого процесса. Возьмём теплоизолированный цилиндр, разделённый на две части пористой перегородкой, имеющей тонкие извилистые каналы, через которые может медленно просачиваться газ. Для перетекания газа через перегородку, например, слева направо необходимо, чтобы давление газа слева от перегородки P_1 превышало давление справа от неё P_2 . Для поддержания этих давлений постоянными нужно изменять по мере перетекания объёмы газов слева и справа. Это осуществляется при помощи движения вставленных в цилиндр поршней. При медленном просачивании газа, его молекулы двигаются по узким каналам перегородки с очень малой скоростью ($v \rightarrow 0$). Поэтому работа силы вязкого трения, пропорциональной скорости ($F_{\text{тр}x} = -h \cdot v_x$), при перемещении газа на конечное расстояние равна $A = -h \cdot v_x \Delta x$ и ничтожно мала. В соответствии с первым принципом термодинамики, изменение внутренней энергии некоторой порции газа при медленном перетекании через пористую перегородку равно работе внешних сил, уравновешивающих силы давления газа надвигающиеся поршни

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2,$$

, где V_1 — объём, занимаемый данной порцией газа до просачивания, а V_2 — объём этой же порции после просачивания. Это соотношение можно переписать в виде

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2, \quad (2.172)$$

т. е. энтальпия газа I до и после перетекания одинакова. По этой причине для вычисления изменения энтропии и температуры при процессе Джоуля-Томсона целесообразно использовать «эквивалентный» обратимый процесс при постоянной энтальпии.

Рассмотрим для простоты случай малого перепада давлений, $\Delta P = P_2 - P_1$, $|\Delta P| \ll P_2$. Приравнявая к нулю изменение энтальпии в «эквивалентном» процессе, равное

$$\Delta I = T\Delta S + V\Delta P,$$

получаем

$$\left(\frac{\Delta S}{\Delta P}\right)_I = -\frac{V}{T}. \quad (2.173)$$

Так как в процессе Джоуля-Томсона $\Delta P < 0$, энтропия должна возрастать, что говорит о необратимости этого теплоизолированного процесса. Полезно отметить, что при «эквивалентном» процессе с сохранением энтальпии газ должен получать тепло.

Практическое значение имеет расчёт изменения температуры газа в этом процессе. Для этого удобно выбрать в качестве независимых переменные T и P , и рассмотреть опять «эквивалентный» обратимый процесс при котором $\Delta I = 0$. В этом случае

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T \Delta P = 0. \quad (2.174)$$

Из этого равенства получаем

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_I = -\frac{(\partial I/\partial P)_T}{(\partial I/\partial T)_P}. \quad (2.175)$$

Для удобства пользования этой формулой полезно преобразовать правую часть. Из выражения для полного дифференциала энтальпии (2.105)

$$dI = TdS + VdP$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V. \quad (2.176)$$

Выше (см.(2.108)) было получено, что

$$C_P = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P.$$

Используя соотношение взаимности (2.101)

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

получаем в итоге формулу, наиболее удобную для расчёта изменения температуры газа в процессе Джоуля-Томсона

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_I = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P} \quad (2.177)$$

Для идеального газа из этой формулы на основе уравнения Менделеева-Клапейрона легко установить, что температура газа не меняется, $\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_I = 0$. При учёте слабого взаимодействия молекул газа (например, используя модель газа Ван-дер-Ваальса) удастся рассчитать интервал температур, в котором происходит уменьшение температуры газа при теплоизолированном просачивании через пористую перегородку. Это даёт возможность использовать процесс Джоуля-Томсона для охлаждения газов до низких температур.

Глава 3

Термодинамика и статистика систем с переменным числом частиц

3.1. Термодинамическое описание систем с переменным числом частиц

В предыдущих разделах рассматривались процессы, в которых состояние макроскопической системы изменялось при условии сохранения полного числа частиц или молей. Практическое и теоретическое значение имеет анализ более общего случая системы с переменным числом частиц. Примером таких систем может служить жидкость в контакте с паром, системы, в которых протекают химические процессы, «рождение» (излучение) и «смерть» (поглощение) квантов при рассмотрении равновесного излучения. Можно выделить систему с переменным числом частиц и в однородной среде зафиксировав внутри неё рассматриваемый объём.

В этих случаях формулировка нулевого начала термодинамики нуждается в расширении. Естественно считать, что равновесное состояние такой системы определяется не только энергией и набором независимых внешних параметров, но и *числом частиц или молей* в системе, то есть число независимых термодинамических переменных на два больше числа независимых внешних параметров. При термодинамическом описании под числом частиц или молей подразумеваются их средние значения.

Формулировка первого принципа термодинамики также должна быть обобщена на случай системы, состоящей из переменного числа частиц разных сортов:

$$dU = \delta Q^* - \delta A + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (3.1)$$

Последнее слагаемое определяет добавочное изменение внутренней энергии при изменении на величину dN_i среднего числа частиц (или молей) сорта i . Для квазистатических обратимых процессов получаем обобщение основного уравнения термодинамики на случай систем с переменным числом частиц

$$dU = TdS - pdV - \sum_k X_k dx_k + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (3.2)$$

где внутренняя энергия $U = U(S, V, x_k, N_i)$, а индексы k и i принимают значения от единицы до максимальных значений. Величина μ_i вычисляется путём дифференцирования

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, x_k, N_{j \neq i}} \quad (3.3)$$

и получила название химического потенциала частиц сорта i .

Исходя из определения других основных характеристических функций, нетрудно обобщить выражения для их полных дифференциалов

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - PdV - \sum_k X_k dx_k + \sum_i \mu_i dN_i, \\ d\Phi &= -SdT + VdP - \sum_k X_k dx_k + \sum_i \mu_i dN_i, \\ dI &= TdS + VdP - \sum_k X_k dx_k + \sum_i \mu_i dN_i, \end{aligned} \quad (3.4)$$

из которых следуют различные способы вычисления химического потенциала

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,x_k,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,x_k,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{T,P,x_k,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial I}{\partial N_i} \right)_{S,P,x_k,N_{j \neq i}} \quad (3.5)$$

Выше было установлено, что внутренняя энергия U и энтропия S макроскопической системы аддитивны. Таким же свойством, естественно, обладает объём V . Эти величины получили название *экстенсивных параметров*. Учитывая связь между основными характеристическими функциями, можно утверждать, что все они обладают свойством аддитивности. Поэтому для простой системы с одним сортом частиц i при изменении числа частиц N в α раз, в такое же число раз меняются все характеристические функции системы, и можно вести соответствующие «удельные», т.е. отнесённые к числу частиц (или молей), характеристические функции. В то же время, температура T и давление P одинаковы для всех частей равновесной однородной системы, и нельзя ввести «удельные» температуру и давление, приходящиеся на одну частицу (моль). Такие параметры получили название *интенсивных*.

Запишем это в явном виде для простой системы с одним внешним параметром V , состоящей из частиц одного сорта

$$\begin{aligned} U(S, V, N) &= N f_1 \left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N} \right), \\ F(T, V, N) &= N f_2 \left(T, \frac{V}{N} \right), \\ \Phi(T, P, N) &= N f_3(T, P), \\ I(S, P, N) &= N f_4 \left(\frac{S}{N}, P \right). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Из этих выражений видно, что термодинамический потенциал Гиббса Φ занимает особое место среди характеристических функций, так как его аргументами являются только интенсивные параметры T и P . Поэтому

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{T,P} = f_3(T, P), \quad (3.7)$$

т.е. химический потенциал равен термодинамическому потенциалу Гиббса, приходящемуся на одну частицу (или на один моль). Это означает, что

$$\Phi = N\mu(T, P). \quad (3.8)$$

Для системы, представляющей собой смесь различных веществ, значения характеристических функций не являются в общем случае суммой их значений для отдельных компонентов (состоящих из частиц определённого сорта). Исключение составляет термодинамический потенциал Гиббса. Из его аддитивности следует, что если мы выделим в однородной

системе часть, в α раз меньшую всей системы, в которой число частиц каждого сорта в α раз меньше, чем во всей системе, термодинамический потенциал этой части будет равен

$$\Phi(T, P, \alpha N_1, \alpha N_2, \dots) = \alpha \Phi(T, P, N_1, N_2, \dots). \quad (3.9)$$

Продифференцируем обе части этого равенства по α , и после этого положим $\alpha = 1$. В результате получаем

$$\sum_i \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} N_i = \Phi. \quad (3.10)$$

Учитывая определение химического потенциала, запишем выражение для термодинамического потенциала Гиббса смеси в окончательном виде

$$\Phi = \sum_i \mu_i N_i. \quad (3.11)$$

При изучении систем с переменным числом частиц полезно ввести ещё одну характеристическую функцию, дифференцируя которую можно найти число частиц разного сорта в системе. Для этого к правой части выражения для полного дифференциала свободной энергии dF (первое равенство в (3.4)) прибавим и вычтем $\sum_i N_i d\mu_i$:

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i - \sum_i N_i d\mu_i = \\ &= -Sdt - PdV + d \left(\sum_i \mu_i N_i \right) - \sum_i N_i d\mu_i. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Из этого равенства нетрудно получить

$$d(F - \Phi) = -SdT - PdV - \sum_i N_i d\mu_i. \quad (3.13)$$

Теперь в левой части стоит полный дифференциал от новой характеристической функции

$$\Omega(T, V, \mu_i) = F - \Phi = -PV. \quad (3.14)$$

Она получила название большого термодинамического потенциала. Путём его дифференцирования получаем

$$N_i = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} \right)_{T, V}; \quad S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu_i}; \quad P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu_i}. \quad (3.15)$$

3.2. Функция статистического распределения для системы с переменным числом частиц в термостате

Рассмотрим замкнутую (изолированную) систему, состоящую из большого термостата (2) и относительно малой макроскопической системы (1), находящейся в равновесии с термостатом. Будем считать, что система (1) может обмениваться частицами с термостатом. Предполагается выполнение неравенств

$$\mathcal{H}_2 \gg \mathcal{H}_1, \quad C_{V2} \gg C_{V1}, \quad N_2 \gg N_1. \quad (3.16)$$

При статистическом описании систем с переменным числом частиц это число (N) в каждой из двух подсистем является случайной величиной. Изолированность всей системы означает сохранение полной энергии

$$\mathcal{H}_1(q, p, N_1) + \mathcal{H}_2(q, p, N_2) + \mathcal{H}_{\text{вз}} = E = U = \text{const}. \quad (3.17)$$

Как обычно, в макроскопических системах гамильтониан взаимодействия между подсистемами можно считать малым, и

$$\mathcal{H}_{\text{вз}} \ll \mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2. \quad (3.18)$$

Закрытость всей системы приводит к сохранению полного числа частиц

$$N_1 + N_2 = N_0 = \text{const}. \quad (3.19)$$

Для рассматриваемой системы целесообразно записать микроканоническое распределение в уточнённом виде, фиксирующем не только полную энергию, но и полное число частиц:

$$\rho = c \delta(U - \mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_2) \delta(U - N_1 - N_2) \quad (3.20)$$

Для подсистемы (1) функция ρ является плотностью вероятности микросостояния, в котором все её частицы имеют определённые координаты q_1 и импульсы p_1 , число частиц в ней равно N_1 , при условии, что термостат (2) также находится в определённом микросостоянии, характеризующимся координатами и импульсами его частиц q_2, p_2 и их числом N_2 . Искомая функция статистического распределения системы (1) ρ_1 равна плотности вероятности микросостояния, в котором все её частицы имеют определённые координаты и импульсы q_1, p_1 и число частиц в ней равно N_1 при любом возможном микросостоянии термостата. Для её нахождения нужно произвести суммирование (интегрирование) по всем микросостояниям термостата:

$$\rho_1 = \int \rho dp_2 dq_2 dN_2 = c \int \delta(U - \mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_2) \delta(N_0 - N_1 - N_2) dp_2 dq_2 dN_2. \quad (3.21)$$

В этом выражении предполагается, что число частиц в термостате N_2 может меняться непрерывно, что при учёте его чрезвычайно большого значения не противоречит принципам классического описания.

Далее, как и в случае постоянного числа частиц в системе (1), удобно перейти к интегрированию по энергии термостата

$$\rho_1(q_1, p_1, N_1) = c \int \delta(U - \mathcal{H}_1 - \mathcal{E}_2) \delta(N_0 - N_1 - N_2) \Omega_2(\mathcal{E}_2; N_2) d\mathcal{E}_2 dN_2 = \\ c \Omega_2[U - \mathcal{H}_1(q_1, p_1, N_1); N_0 - N_1]. \quad (3.22)$$

Естественно, что статистический вес Ω , т.е. величина фазового объёма между гиперповерхностями постоянной энергии, на которых энергия отличается на единицу, зависит от числа частиц в системе, а это число, в свою очередь, определяет размерность фазового пространства.

В частном случае постоянства числа частиц в системе (1) $N_1 = \text{const}$ из (3.22) должно получиться каноническое распределение Гиббса (например, в виде (2.35)). Такая ситуация имеет место при непроницаемых стенках между подсистемами (1) и (2). Поэтому представим величину Ω в виде

$$\Omega_2[U - \mathcal{H}_1(q_1, p_1, N_1); N_0 - N_1] = e^{\sigma(U - \mathcal{H}_1; N_0 - N_1)} \quad (3.23)$$

Малость величины системы (1) по сравнению с термостатом (см. (3.16)) позволяет выполнить разложение в ряд Тейлора и ограничиться его первыми членами

$$\sigma(U - \mathcal{H}_1; N_0 - N_1) \simeq \sigma(U; N_0) - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{N_0} \cdot \mathcal{H}_1 - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N_0} \right)_U \cdot N_1. \quad (3.24)$$

В итоге искомая функция распределения приобретает вид

$$\rho_1 = \exp\{\alpha - \beta \mathcal{H}_1 - \mu N_1\}. \quad (3.25)$$

Для отыскания коэффициентов α, β , и μ учтём, что в случае постоянства числа частиц $N_1 = \text{const}$ оно совпадает со своим средним значением $\langle N_1 \rangle$, а функция статистического распределения ρ_1 имеет вид (2.35)

$$\rho = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \exp \left\{ -\frac{F - \mathcal{H}}{kT} \right\}.$$

Поэтому искомое распределение (опуская индекс «1») запишем следующим образом

$$\rho = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \exp \left\{ -\frac{F - \mathcal{H} - \mu(\langle N \rangle - N)}{kT} \right\}. \quad (3.26)$$

Предположим теперь, что коэффициент μ — это химический потенциал нашей системы. Тогда

$$F - \mu\langle N \rangle = \Omega(T, V, \mu) \quad (3.27)$$

Запишем условие нормировки для плотности вероятности

$$\int \frac{1}{N!} (\exp\{\Omega - \mathcal{H} + \mu N\} d\Gamma) dN = 1, \quad (3.28)$$

где $d\Gamma = \frac{dV_{2f}}{(2\pi\hbar)^f}$. Выразим из (3.28) большой термодинамический потенциал Ω

$$\Omega = -kT \ln \left\{ \int \frac{1}{N!} \cdot \exp \left[\frac{\mu N - \mathcal{H}}{kT} \right] d\Gamma dN \right\} \quad (3.29)$$

и продифференцируем его по μ при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$. В результате простых преобразований получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} &= -kT \frac{\frac{1}{kT} \int \frac{1}{N!} N \exp\left\{ \frac{\mu N - \mathcal{H}}{kT} \right\} d\Gamma dN}{\left\{ \int \frac{1}{N!} \cdot \exp\left\{ \frac{\mu N - \mathcal{H}}{kT} \right\} d\Gamma dN \right\}} = \\ &= -\exp \left\{ \frac{\Omega}{kT} \right\} \int \frac{1}{N!} N \exp \left\{ \frac{\mu N - \mathcal{H}}{kT} \right\} d\Gamma dN = -\int \frac{N}{N!} \rho dV_{2f} dN = -\langle N \rangle. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Этот результат совпадает с полученным в конце предыдущего параграфа термодинамическим соотношением — первым равенством в (3.15). Значит коэффициент μ — это действительно химический потенциал. После этого полученное статистическое распределение можно записать в виде

$$\rho(p, q, N) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \exp \left\{ \frac{\Omega + \mu N - \mathcal{H}(p, q, N)}{kT} \right\}. \quad (3.31)$$

Оно получило название большого канонического распределения.

Рассмотрим вопрос о мультипликативности этого распределения. Для этого разделим рассматриваемую равновесную систему с переменным числом частиц в термостате на две части. Для каждой из них можно записать:

$$\rho_1(p_1, q_1, N) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{f_1}} \exp \left\{ \frac{\Omega_1 + \mu_1 N_1 - \mathcal{H}_1(p, q, N)}{kT} \right\}; \quad (3.32)$$

$$\rho_2(p_2, q_2, N) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{f_2}} \exp \left\{ \frac{\Omega_2 + \mu_2 N_2 - \mathcal{H}_2(p, q, N)}{kT} \right\},$$

где $T_1 = T_2 = T$, так как у них общий термостат. Вследствие относительной слабости взаимодействия можно считать, что данные подсистемы статистически не зависимы. Поэтому

$$\rho = \rho_1 \cdot \rho_2 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{f_1+f_2}} \exp \left\{ \frac{\Omega_1 + \Omega_2 + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 - (\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2)}{kT} \right\}. \quad (3.33)$$

Для того, чтобы последнее выражение имело вид большого канонического распределения, нужно, кроме выполнения очевидных условий

$$\Omega_1 + \Omega_2 = \Omega; \quad \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 = \mathcal{H}; \quad N_1 + N_2 = N; \quad f_1 + f_2 = f, \quad (3.34)$$

потребовать чтобы

$$\mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 = \mu N, \quad (3.35)$$

т.е. для равновесия систем с переменным числом частиц они должны иметь одинаковые химические потенциалы

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu. \quad (3.36)$$

Можно сказать, что большое каноническое распределение представляет собой наиболее общий вид классического распределения для макроскопической системы, находящейся в равновесии с термостатом, позволяющий учесть не только малые флуктуации энергии, но и малые флуктуации числа частиц.

Глава 4

Распределение Максвелла-Больцмана

4.1. Распределение Максвелла

В настоящем параграфе мы получим знаменитое и всем известное распределение Максвелла на основе распределение Гиббса (2.35):

$$\rho(p, q, T) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \exp \left\{ -\frac{F - \mathcal{H}(p, q)}{kT} \right\}$$

или

$$dw = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \exp \left\{ -\frac{F - \mathcal{H}(p, q)}{kT} \right\} dp dq. \quad (4.1)$$

Здесь dw — вероятность найти систему в состоянии $\{p, q\}$, а p и q — совокупность обобщённых импульсов и обобщённых координат.

Как отмечалось выше (см. (1.26)), при нерелятивистском движении кинетическая энергия входит в классический гамильтониан системы, состоящей из N одинаковых элементарных частиц или одноатомных молекул ($f = 3N$), в виде суммы слагаемых, содержащих квадраты их импульсов:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \sum_{i=1}^N u(q_i). \quad (4.2)$$

Здесь первое слагаемое в правой части представляет собой полную кинетическую энергию частиц системы, а второе — потенциальную энергию, включающую энергию взаимодействия. Подставив (4.2) в (4.1) получим вероятность микросостояния $\{p, q\}$ в виде:

$$dw = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \exp \left\{ \frac{F - \sum_{i=1}^N u(q_i)}{kT} \right\} \prod_{i=1}^N \exp \left\{ -\frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2mkT} \right\} dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i}, \quad (4.3)$$

где x_i, y_i, z_i — обычные декартовы координаты i -той частицы. Наличие произведений в этом выражении означает, что случайные значения декартовых проекций импульсов отдельных частиц статистически не зависят друг от друга и от положения частиц в пространстве. Это позволяет записать вероятность для проекций импульса *одной, отдельной, j -той* частицы (индекс j опускаем, поскольку это справедливо для любой частицы) в интервалах

$$p_x \div p_x + dp_x; \quad p_y \div p_y + dp_y; \quad p_z \div p_z + dp_z$$

в виде:

$$dw_{\mathbf{p}} = A \exp \left\{ -\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT} \right\} dp_x dp_y dp_z. \quad (4.4)$$

Постоянную A проще всего найти из условия нормировки $\int dw_{\mathbf{p}}$. Используя интеграл Пуассона $\int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-\alpha x^2\} dx = \sqrt{\pi/2\alpha}$, получаем

$$dw_{\mathbf{p}} = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right\} dp_x dp_y dp_z. \quad (4.5)$$

Переходя к скоростям ($\mathbf{p} = m\mathbf{v}$), приходим к выражению для знаменитого распределения Максвелла

$$dw_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right\} dv_x dv_y dv_z, \quad (4.6)$$

которое, как видно из вывода, справедливо и при наличии взаимодействия между частицами системы.

4.2. Распределение Максвелла-Больцмана для идеального газа

При отсутствии взаимодействия между частицами системы (идеальный газ) потенциальная энергия представляет собой сумму энергий отдельных частиц во внешнем поле. В случае элементарных частиц или одноатомных молекул потенциальная энергия зависит только от положения частицы в пространстве. Аналогично предыдущему можно убедиться в том, что теперь не только импульсы одинаковых частиц, но и их координаты статистически независимы. Вероятность для изображающей точки любой из частиц оказаться в элементарной ячейке $d\mathbf{p}, d\mathbf{r}$ около точки с координатами \mathbf{p}, \mathbf{r} шестимерного фазового μ -пространства (\mathbf{r} — радиус-вектор) имеет вид:

$$dw_{\mathbf{p}, \mathbf{r}} = A_1 \exp\left\{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT} - \frac{u(\mathbf{r})}{kT}\right\} d\mathbf{p} d\mathbf{r}, \quad (4.7)$$

где $u(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия отдельной частицы во внешнем поле. Из условия нормировки получаем (393)

$$\frac{1}{A_1} = (2\pi kT)^{3/2} \iiint_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{u(x, y, z)}{kT}\right\} dx dy dz. \quad (4.8)$$

Практический интерес при расчётах представляет среднее число изображающих точек частиц в указанной ячейке $\langle dn(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \rangle$. Для нахождения этой величины введём случайную функцию $\chi_k(\mathbf{p}_k, \mathbf{r}_k)$, равную единице, если изображающая точка частицы с номером k находится внутри ячейки, и равную нулю, если она находится вне ячейки. Очевидно, что случайное число изображающих точек в ячейке равно

$$dn = \sum_{k=0}^N \chi_k(\mathbf{p}_k, \mathbf{r}_k). \quad (4.9)$$

В результате усреднения имеем

$$\langle dn \rangle = \sum_{k=0}^N \langle \chi_k(\mathbf{p}_k, \mathbf{r}_k) \rangle, \quad \langle \chi_k(\mathbf{p}_k, \mathbf{r}_k) \rangle = 1 \cdot dw_{k, \mathbf{p}, \mathbf{r}} + 0 \cdot [1 - dw_{k, \mathbf{p}, \mathbf{r}}] = dw_{k, \mathbf{p}, \mathbf{r}}$$

и, так как все частицы равноправны

$$\langle dn(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \rangle = \sum_{k=0}^N dw_{k, \mathbf{p}, \mathbf{r}} = N dw_{\mathbf{p}, \mathbf{r}}. \quad (4.10)$$

Введём среднюю плотность изображающих точек (числа частиц) $\langle n(\mathbf{p}, r) \rangle$ в фазовом μ -пространстве

$$\langle dn(\mathbf{p}, r) \rangle = \langle n(\mathbf{p}, r) \rangle d\mathbf{p}dr. \quad (4.11)$$

В итоге для $\langle n(\mathbf{p}, r) \rangle$ имеем

$$\langle n(\mathbf{p}, r) \rangle = N \cdot A \exp \left\{ -\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT} - \frac{u(x, y, z)}{kT} \right\}. \quad (4.12)$$

Именно это выражение часто называют распределением Максвелла-Больцмана. Проинтегрировав (4.12) по импульсам, получим значение средней плотности частиц в координатном пространстве, которое называют распределением Больцмана:

$$\langle n(\mathbf{r}) \rangle = \frac{N}{\iiint_{-\infty}^{\infty} \exp\{-u/kt\} dx dy dz} \exp \left\{ -\frac{u(x, y, z)}{kT} \right\}. \quad (4.13)$$

Интегрирование (4.12) по координатам и переход к скоростям даёт среднюю плотность изображающих точек (числа частиц) в пространстве скоростей

$$\langle n(\mathbf{v}) \rangle = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT} \right\}. \quad (4.14)$$

Это альтернативная запись распределения Максвелла, которая часто используется в различных приложениях.

Глава 5

Условия равновесия и устойчивости термодинамических систем

Определим сначала некоторые важные понятия.

Гомогенными называются макроскопические системы, внутри которых свойства меняются непрерывно. В равновесии они часто однородны и могут представлять собой смеси разных веществ.

Гетерогенные системы состоят из нескольких физически квазиоднородных тел, разделённых естественными или искусственными поверхностями раздела.

Фаза — это физически квазиоднородная часть гетерогенной системы, отделённая от других частей естественной поверхностью раздела, на которой скачком меняются какие-либо свойства (параметры). Например, различные агрегатные состояния одного и того же вещества (лёд, вода, пар) — это различные фазы. Но в одном агрегатном состоянии может быть несколько фаз. Например, графит и алмаз находятся в одном агрегатном состоянии — твёрдом, но суть разные фазы одного и того же вещества — углерода.

Компонента — это часть системы, содержание которой не зависит от содержания других частей. Например, смесь химически не реагирующих газов — это однофазная, но многокомпонентная система, так как концентрации каждого газа может не зависеть от концентрации других. Водяной пар — это однокомпонентная система, поскольку атомы водорода и кислорода входят в строго определённом соотношении.

Исследование равновесия термодинамической системы и его устойчивости проводится на основе принципа возрастания энтропии и её максимума при достижении равновесия в изолированной системе. Характеристические функции (термодинамические потенциалы, см. § 2.9) связаны с энтропией и достигают в равновесии экстремальных значений при других условиях.

5.1. Условия равновесия и устойчивости. Несколько важных частных случаев

1. Изолированная система.

Следующее из принципа возрастания энтропии неравенство Клаузиуса (2.150) в сочетании с первым принципом термодинамики можно записать в виде

$$TdS > dU + PdV + \sum_k X_k dx_k - \sum_i \mu_i dN_i. \quad (5.1)$$

Поскольку в изолированной системе

$$U = \text{const}, \quad V = \text{const}, \quad x_k = \text{const}, \quad N_i = \text{const},$$

из (5.1) получаем неравенство

$$dS > 0, \quad (5.2)$$

которое означает, что при приближении к состоянию равновесия энтропия S необратимо возрастает и достигает в равновесии максимального значения $S = S_0$. Значит при отклонении от равновесия энтропия уменьшается, $S - S_0 < 0$. Возникающее при этом не полностью равновесное состояние системы характеризуется внутренними параметрами, дополнительными к тем, которые описывают полностью равновесное состояние в соответствии с нулевым началом термодинамики. Варьирование значений этих дополнительных параметров позволяет определить устойчивое состояние равновесия из условий

$$\delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0. \quad (5.3)$$

2. *Закрытая система в термостате при постоянном объёме и других внешних параметрах.*

Тождественное преобразование левой части неравенства Клаузиуса путём добавления и вычитания одной и той же величины (SdT) приводит к соотношению

$$TdS + SdT - SdT > dU + PdV + \sum_k X_k dx_k - \sum_i \mu_i dN_i, \quad (5.4)$$

которое можно переписать в виде неравенства ($F = U - TS$ — свободная энергия)

$$dF < -SdT - PdV - \sum_k X_k dx_k + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (5.5)$$

Поскольку в рассматриваемой системе по условию $T = \text{const}$ (за счёт хорошего теплообмена с большим термостатом), $V = \text{const}$, $x_k = \text{const}$ и $N_i = \text{const}$, получаем, что

$$dF < 0, \quad (5.6)$$

то есть при приближении к равновесию без совершения работы свободная энергия изотермической закрытой системы убывает. Значит в равновесии свободная энергия минимальна, $F = F_{\min} = F_0$. При отклонении от равновесия $F - F_0 = \Delta F > 0$. Условие устойчивого равновесия имеет вид

$$\delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0. \quad (5.7)$$

3. *Закрытая система в термостате при постоянном давлении и всех внешних параметрах, кроме объёма.*

Аналогично предыдущему, преобразуя правую часть неравенства для dF путём добавления и вычитания величины VdP , получаем, что термодинамический потенциал Гиббса $\Phi = F + PdV$ достигает в равновесии минимального значения. Условие устойчивого равновесия такой системы имеет вид

$$\delta \Phi = 0, \quad \delta^2 \Phi > 0. \quad (5.8)$$

4. *Однокомпонентная система с переменным числом частиц в термостате при постоянных внешних параметрах и постоянном химическом потенциале.*

Преобразуя правую часть неравенства для dF путём добавления и вычитания величины $Nd\mu$, получаем аналогично предыдущему, что большой термодинамический потенциал Гиббса $\Omega = -PV$ достигает в равновесии минимального значения. Условие устойчивого равновесия такой системы имеет вид

$$\delta \Omega = 0, \quad \delta^2 \Omega > 0. \quad (5.9)$$

Кроме рассмотренных частных случаев, возможны более сложные ситуации. Важное значение имеет следующий пример.

5. *Равновесие тела во внешней среде.*

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из интересующей нас первой макроскопической части (тела) с фиксированной массой и окружающей её системы (внешней среды), число частиц в которой значительно больше, чем в первой. Большие размеры среды позволяют считать, что температура и давление в ней остаются практически постоянными при изменении состояния первой части ($T_0 = \text{const}$, $P_0 = \text{const}$). В дальнейшем индексом «0» будем отмечать величины, относящиеся к среде. Изолированность полной системы приводит к сохранению полной внутренней энергии и полного объёма:

$$U + U_0 = \text{const}, \quad V + V_0 = \text{const}. \quad (5.10)$$

При изменении состояния всей системы полная энтропия либо возрастает, либо не меняется,

$$d(S + S_0) \geq 0.$$

При этом постоянство температуры и давления среды позволяет считать, что изменение её состояния происходит почти обратимым образом. Поэтому

$$dU_0 = T_0 dS_0 - P_0 dV_0.$$

Изменение внутренней энергии тела можно связать с изменением его объёма следующим образом

$$dU = -dU_0 = -T_0 dS_0 + P_0 dV_0 = -T_0 dS_0 - P_0 dV$$

Так как $dS \geq -dS_0$, получаем что

$$dU \leq T_0 dS - P_0 dV,$$

откуда следует, что

$$d\Phi^* = d(U - T_0 S + P_0 V) \leq 0 \quad (5.11)$$

то есть функция $\Phi^* = U - T_0 S + P_0 V$ при приближении всей системы к равновесию убывает и достигает в равновесии минимального значения. Она получила название *обобщённого потенциала Гиббса* и зависит как от состояния рассматриваемой системы (U, S, V), так и от состояния окружающей среды (P_0, V_0).

Нетрудно убедиться, что из неравенства (5.11) вытекают выведенные ранее неравенства, определяющие переход к равновесию в рассмотренных выше частных случаях.

1. Если тело находится в теплоизолирующей оболочке, то $dQ^* = 0$. С другой стороны,

$$dQ^* = -dQ_0^* = -(dU_0 + P_0 dV_0) = d(U + P_0 V) = 0.$$

Отсюда следует, что $d\Phi^* = -T_0 dS$, и уменьшение обобщённого потенциала Гиббса Φ^* означает в этом случае возрастание энтропии теплоизолированного тела.

2. Если объём тела фиксирован, $V_0 = \text{const}$, и окружающую среду можно считать термостатом, $T = T_0$, то уменьшение обобщённого потенциала Гиббса приводит к неравенству

$$d(U - TS) \leq 0,$$

которое означает уменьшение свободной энергии тела.

3. Если давление внутри тела равно давлению окружающей среды, $P = P_0$, и окружающую среду можно опять считать термостатом, $T = T_0$, то и уменьшение обобщённого потенциала Гиббса приводит к неравенству

$$d(U - TS + PV) = d\Phi \leq 0,$$

то есть обычный термодинамический потенциал тела достигает в равновесии минимального значения.

Таким образом, нахождение устойчивого равновесного состояния тела во внешней среде можно осуществить, вычисляя первую и вторую вариации обобщённого потенциала Гиббса при отклонении от равновесия и требуя выполнения условий минимума этого потенциала

$$\delta\Phi^* = 0, \quad \delta^2\Phi^* > 0. \quad (5.12)$$

Поскольку в качестве тела можно взять элемент среды фиксированной массы, полученные соотношения позволяют рассмотреть вопрос об устойчивости макроскопической системы (среды) общего вида. Для этого удобно выбрать в качестве независимых переменных S и V . Равенство нулю первой вариации обобщённого потенциала Гиббса при малом отклонении от равновесия в этом случае имеет вид

$$\delta\Phi^* = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \delta V - T_0\delta S + P_0\delta V = 0, \quad (5.13)$$

где производные вычисляются при обратимом отклонении от состояния равновесия. Поэтому

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

где T и P — равновесные значения температуры и давления выделенного элемента. Первая вариация обобщённого потенциала Гиббса должна равняться нулю при любых малых значениях вариаций энтропии и давления. Значит условие равновесия имеет очевидный вид

$$T = T_0, \quad P = P_0$$

Равновесие будет устойчивым, если выполняется неравенство

$$\delta^2\Phi^* = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\right) \delta S\delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S (\delta V)^2 > 0. \quad (5.14)$$

Рассматривая вторую вариацию $\delta^2\Phi^*$ как квадратичную форму переменных δS и δV , запишем условия её положительной определённости (428)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V &> 0, \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S &> 0, \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\right)^2 &> 0. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Первое условие (5.15) преобразуется к виду

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \quad (5.16)$$

откуда следует известный факт положительности теплоёмкости при постоянном объёме.

Преобразуя второе условие (5.15), получаем важное неравенство

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S > 0, \quad (5.17)$$

из которого следует, что при адиабатическом расширении любой системы с постоянной массой давление уменьшается.

Третье условие положительной определённости второй вариации обобщённого потенциала Гиббса можно переписать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \cdot \left[-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S\right] - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \cdot \left[-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V\right] > 0, \quad (5.18)$$

причём левая часть (5.16) представляет собой детерминант

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} = -\frac{\mathcal{D}(T, P)}{\mathcal{D}(S, V)} > 0. \quad (5.19)$$

Это означает, что функциональный определитель (якобиан) $\frac{\mathcal{D}(T, P)}{\mathcal{D}(S, T)}$ отрицателен. Используя известные свойства якобианов

$$\frac{\mathcal{D}(T, P)}{\mathcal{D}(S, V)} = \frac{\mathcal{D}(T, P)}{\mathcal{D}(S, V)} \frac{\mathcal{D}(T, V)}{\mathcal{D}(S, V)}, \quad \frac{\mathcal{D}(y, f)}{\mathcal{D}(y, x)} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y,$$

получаем неравенство

$$\frac{\mathcal{D}(T, P)}{\mathcal{D}(S, V)} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \frac{T}{C_V} < 0, \quad (5.20)$$

из которого с учётом (5.16) следует, что

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0, \quad (5.21)$$

то есть при изотермическом расширении любой системы с постоянной массой давление уменьшается.

Кроме того, равенство в левой части (5.20) можно переписать в виде

$$\frac{T}{C_V} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 = \frac{T}{C_V} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \quad (5.22)$$

Из (5.22) с учётом неравенств (5.16), (5.17) и (5.21) следует, что

$$\left|\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right| = \left|\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S\right| - \frac{C_V}{T} \cdot \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2. \quad (5.23)$$

Это означает, что для любой системы с постоянной массой на плоскости параметров $\{P, V\}$ адиабата с увеличением объёма идёт вниз «круче», чем изотерма.

Полученные неравенства (5.16), (5.17) и (5.21) согласуются с наглядными соображениями. При изотермическом и адиабатическом сжатии должен быть рост давления (равновесная среда должна «пружинить»). При этом флуктуации плотности рассасываются. Для модели газа Ван-дер-Ваальса возрастающий участок изотермы неустойчив. Из условия $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ строго следует, как было сказано выше, что $C_P > C_V$.

5.2. Условия равновесия двухфазной однокомпонентной системы

Рассмотрим в качестве конкретного примера однокомпонентную закрытую систему в изолированном жёстком сосуде с объёмом V , состоящую из жидкости (фаза 2) и пара (фаза 1), находящуюся в слабом гравитационном поле Земли. Более плотная жидкая фаза (2)

будет располагаться внизу, и возникнет горизонтальная естественная граница раздела двух фаз. В данных условиях для всей системы сохраняется внутренняя энергия, объём и число частиц

$$\begin{aligned} U_1 + U_2 &= U = \text{const}, \\ V_1 + V_2 &= V = \text{const}, \end{aligned} \quad (5.24)$$

$$N_1 + N_2 + N = \text{const}. \quad (5.25)$$

Кроме того, из аддитивности энтропии следует, что

$$S_1 + S_2 = S. \quad (5.26)$$

Поэтому условие равновесия изолированной системы δS приобретает вид

$$\delta S_1 + \delta S_2 = 0. \quad (5.27)$$

Например, для газа (фазы 1)

$$\delta S_1 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} \delta U_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, N_1} \delta V_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{U_1, V_1} \delta N_1, \quad (5.28)$$

где $\delta U_1, \delta V_1$, и δN_1 — малые вариации внутренней энергии, объёма и среднего числа частиц в газе при отклонении системы от равновесия. Поскольку производные берутся в состоянии равновесия, из основного уравнения термодинамики для системы с переменным числом частиц (3.2) (которой является газ в двухфазной системе) следует:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} = \frac{1}{T_1}, \quad \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, N_1} = \frac{P_1}{T_1}, \quad \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{U_1, V_1} = -\frac{\mu_1}{T_1}. \quad (5.29)$$

Записывая аналогичные соотношения для жидкости и подставляя их в (5.27), получаем

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

Так как из (5.24) следует, что

$$\delta U_1 = -\delta U_2, \quad \delta V_1 = -\delta V_2, \quad \delta N_1 = -\delta N_2, \quad (5.30)$$

остаются три независимых вариации (из шести), и условие равновесия двухфазной системы приобретает вид:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V_1 + \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \delta N_1. \quad (5.31)$$

Это равенство должно выполняться при произвольных независимых вариациях, поэтому из него следуют три условия

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (5.32)$$

Первое из них соответствует определению температуры равновесной системы, второе означает механическое равновесие естественной границы раздела фаз, а третье согласуется с полученным статистически при рассмотрении равновесной системы, состоящей из двух частей, обменивающихся частицами. Если выполнены первые два условия, но $\mu_1 \neq \mu_2$ то

система неравновесна, и при приближении к равновесию термодинамический потенциал Гиббса Φ должен убывать

$$d\Phi = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 < 0.$$

Так как $dN_2 = -dN_1$, получаем

$$(\mu_1 - \mu_2)dN_1 < 0.$$

Это означает, что при $\mu_1 > \mu_2$ должно быть $dN_1 < 0$, то есть поток частиц направлен от фазы с большим химическим потенциалом к фазе с меньшим химическим потенциалом. Это свойство оправдывает по аналогии с электростатикой название «потенциал».

Полученные три условия равновесия можно объединить в одно

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P), \quad (5.33)$$

где T и P — равновесные значения температуры и давления двухфазной системы. Строго говоря, равенство (5.33) справедливо в однородной системе при отсутствии сильного внешнего поля.

Таким образом, в равновесной двухфазной системе температура и давление перестают быть независимыми параметрами, и давление является функцией температуры. Это можно записать как

$$P = P(T). \quad (5.34)$$

Эта зависимость описывает кривую равновесия двух фаз на плоскости $\{P, T\}$. Если изменять состояние системы так, что изображающая точка на плоскости $\{P, T\}$ должна пересечь кривую $P(T)$, то в точке пересечения наступает двухфазное состояние, после чего система постепенно переходит в другую фазу.

Поскольку имеется связь (5.34), в равновесной гетерогенной двухфазной системе число независимых термодинамических переменных на единицу меньше, чем в равновесной гомогенной однофазной системе при тех же внешних условиях. Например, при изотермическом квазистатическом изменении объёма в двухфазной системе давление остаётся неизменным, а в однофазной оно будет меняться в соответствии с уравнением состояния.

Возникает вопрос о том, каким может быть число фаз r , находящихся одновременно в равновесии. Приравнивая химические потенциалы r фаз, получаем $r - 1$ уравнений. В простейшем случае одного внешнего параметра они связывают (в соответствии с нулевым началом) две независимые для гомогенной системы термодинамические переменные. Так как число совместных уравнений не должно превышать число переменных, получаем

$$r - 1 \leq 2. \quad (5.35)$$

Это неравенство получило название «правило фаз Гиббса». Согласно ему, максимальное число фаз в равновесии равно трём. Это так называемая «тройная точка». Число независимых термодинамических переменных (число термодинамических степеней свободы) f определяется разностью числа переменных и числа уравнений

$$f = 2 - (r - 1), \quad f = 3 - r. \quad (5.36)$$

Получается, что в однофазной системе ($r = 1$) независимыми, как и должно быть, являются две переменные, в двухфазной системе ($r = 2$) остаётся одна независимая переменная, а в «тройной точке» независимых переменных нет, и все термодинамические параметры строго определены.

Правило фаз Гиббса является нетривиальным утверждением, так как существуют вещества, у которых возможны два различных кристаллических равновесных состояния, отличающихся структурой кристаллической решётки, например, сера, то есть имеется четыре фазы. Однако в равновесии одновременно могут находиться не более трёх из них.

На рисунке 5.1 качественно показан вид кривых равновесия фаз для йода и кристаллической серы.

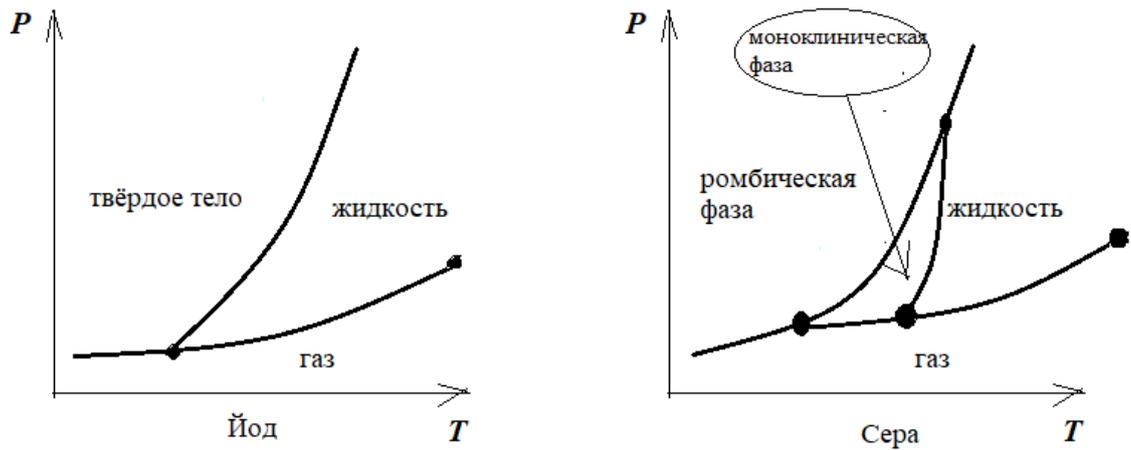


Рис. 5.1

5.3. Равновесие жидкости и газа. Критическая точка

Всё, что было рассмотрено в предыдущем параграфе в основном на примере жидкости и газа, характерно для равновесия любых фаз. Однако, из опыта следует, что кривая равновесия жидкости и газа начинаясь в тройной точке обрывается при повышении температуры и давления в некоторой точке, называемой критической (см. рис. 5.1). Она характеризуется критической температурой $T_{кр}$ и критическим давлением $P_{кр}$. Получается, что при $T > T_{кр}$ или $P > P_{кр}$ не может существовать двухфазная система жидкость-газ. Если в качестве независимой переменной выбрать полный объём системы, то диаграмма равновесия фаз представляет собой не кривую, а целую область, так как при данной температуре давление фиксировано, а объём системы при фиксированной общей массе M может быть различным при разных соотношениях между массами фаз m_1 и m_2 . Это обусловлено различием между плотностями фаз.

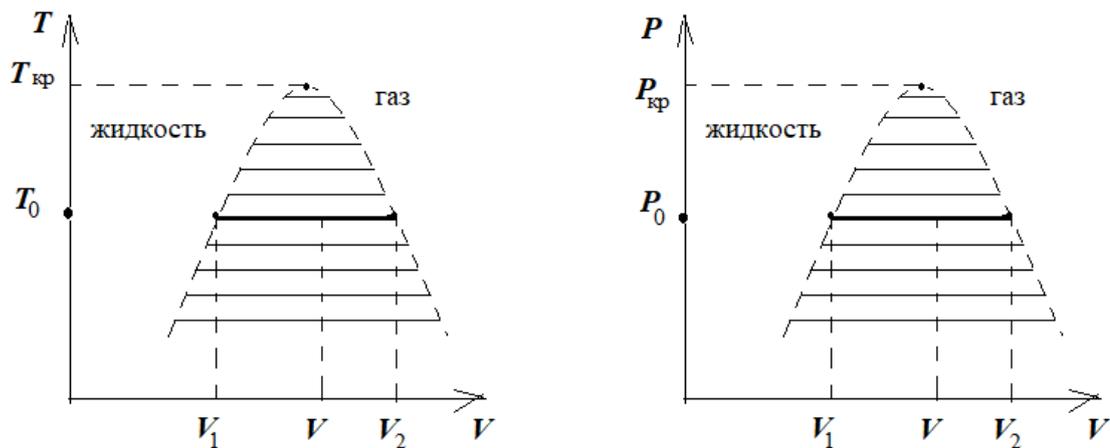


Рис. 5.2

На рисунке 5.2 горизонтальными линиями показан качественный вид изотерм двухфаз-

ной системы жидкость–газ на плоскостях параметров $\{T, V\}$ и $\{P, V\}$. Пунктирные линии ограничивают область существования двухфазной системы. Здесь V_1 — это объём системы массы M при температуре T_0 (и соответствующем ей давлении P_0), когда всё вещество находится в жидком состоянии, а V_2 — объём этой системы при той же температуре T_0 , когда всё вещество находится в газообразном состоянии. Нетрудно установить соотношение между массами различных фаз m_1 и m_2 при промежуточном значении объёма системы V

$$M = m_1 + m_2; \quad V_1 = \frac{M}{\rho_1}; \quad V_2 = \frac{M}{\rho_2}; \quad V = \frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2};$$

$$MV = (m_1 + m_2) \left(\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} \right) = \frac{m_1 + m_2}{\rho_1} m_1 + \frac{m_1 + m_2}{\rho_2} m_2 = m_1 V_1 + m_2 V_2,$$

где ρ_1 — плотность жидкости, а ρ_2 — плотность газа. Следовательно,

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{V_2 - V}{V - V_1}. \quad (5.37)$$

Формула (5.37) даёт искомое отношение масс жидкой и газообразной фаз и по аналогии с механикой получила название «правила рычага».

Важно отметить, что из-за наличия критической точки можно менять состояние системы перейти из жидкости в газ и наоборот непрерывно, минуя двухфазную систему. Это означает, что о различии между жидкостью и газом можно чётко говорить только при наличии границы раздела двух фаз. Это плохо согласуется с интуитивными представлениями, так как для наиболее распространённой жидкости — воды критические значения температуры и давления довольно высоки: $T_{\text{кр}} = 374^\circ \text{C}$, $P_{\text{кр}} = 220$ атм. Такой непрерывный переход возможен только потому, что жидкость и газ различаются чисто количественно (степенью взаимодействия молекул). Кристаллическое твёрдое тело отличается от жидкости и газа качественно. Поэтому на кривых их равновесия нет критических точек, и они либо уходят в бесконечность, либо пересекают кривые равновесия других фаз. Вследствие этого, переход из твёрдого состояния в жидкое (плавление) и наоборот (кристаллизация), а также переход из твёрдого состояния в газообразное (сублимация, или возгонка) и наоборот (десублимация) может происходить только через двухфазную систему.

Как видно из картины изотерм двухфазной системы жидкость–газ на плоскости параметров $\{P, V\}$, изображающие их горизонтальные линии при приближении к критической точке становятся всё короче и превращаются в ней в точку. На этих изотермах

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

Это равенство сохраняется и в критической точке. В этом критическом состоянии стирается различие между жидкостью и газом, и система становится гомогенной. Выше было показано, что в устойчивой гомогенной системе при изотермическом расширении давление уменьшается. Значит критическое состояние является особым, и его устойчивость необходимо рассматривать отдельно. Как в любой гомогенной системе, при отклонении от равновесия обобщённый потенциал Гиббса Φ^* должен возрастать. При анализе равновесия тела во внешней среде было показано, что неравенство

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

эквивалентно третьему неравенству в (5.15). Значит в критическом состоянии

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 = 0. \quad (5.38)$$

При этом квадратичная форма, представляющая вторую вариацию обобщённого потенциала Гиббса (5.14), при некоторых значениях δS и δV может обращаться в ноль. Необходимо исследовать этот наиболее сложный случай, когда

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S (\delta V)^2 = 0. \quad (5.39)$$

Из последних двух равенств (5.38) и (5.39) нетрудно получить,

$$\frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) \delta V \right]^2 = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V} \left[\delta \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \right]^2 = 0. \quad (5.40)$$

Поскольку производные берутся в равновесии, и $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ и $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \frac{T}{C_V}$. В итоге получаем, что

$$\frac{C_V}{T} (\delta T)^2 = 0. \quad (5.41)$$

Таким образом, в этом случае отклонение от равновесия происходит изотермически. При $T = T_0$ условие равновесия приобретает вид:

$$\Delta \Phi^* = \Delta F + P_0 \delta V > 0. \quad (5.42)$$

Так как $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$, и при равновесии $P = P_0$, а в критической точке $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$, условие возрастания обобщённого потенциала Гиббса малом при отклонении от равновесия записывается через вариации более высокого порядка

$$\delta^3 F + \delta^4 F > 0. \quad (5.43)$$

Это неравенство для изотермического процесса можно переписать следующим образом

$$\frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T \delta V^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T \delta V^4 < 0. \quad (5.44)$$

Чтобы последнее соотношение выполнялось при любых знаках δV , необходимо, чтобы

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0. \quad (5.45)$$

Это и есть искомые достаточные условия равновесия критического состояния вещества, из которых следует, что критическая изотерма на плоскости PV имеет при критическом объёме точку перегиба.

Интересно отметить, что модель газа Ван-дер-Ваальса качественно верно описывает критическое состояние. Из условий $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ и $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$ можно найти для одного моля

$$V_{\text{кр}} = 3b, \quad T_{\text{кр}} = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}, \quad P_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2} \quad (5.46)$$

и проверить устойчивость равновесия

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T = -\frac{a}{27b^4} < 0. \quad (5.47)$$

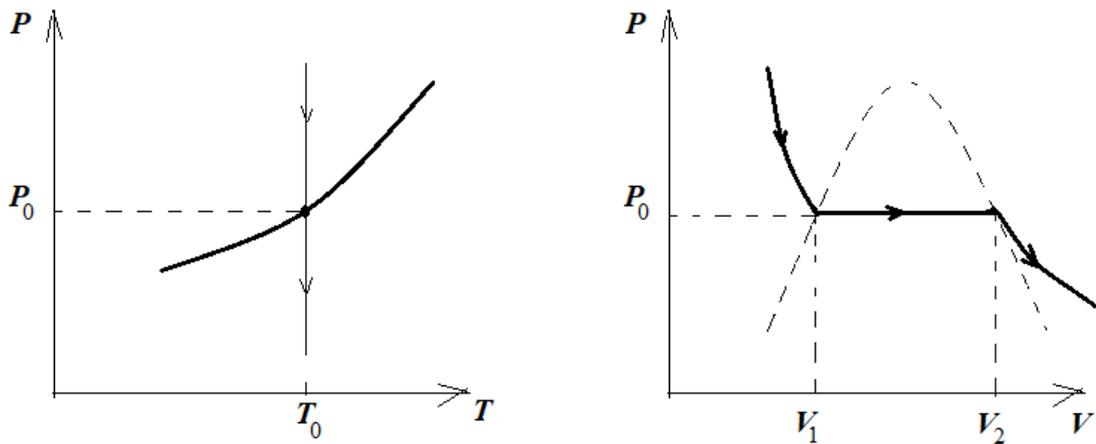


Рис. 5.3

5.4. Фазовые переходы первого рода

Рассмотрим более подробно квазиравновесный процесс перехода из одного фазового состояния в другое при квазистатическом изменении внешнего параметра. В качестве примера опять возьмём изотермический (при температуре T_0 ниже критической) переход из жидкости в газ (испарения при кипении) в результате изменения объёма системы. На плоскостях параметров PT и PV это выглядит следующим образом (см. рис. 5.3).

Аналогичный вид имеет изотерма при плавлении и возгонке. Как было показано ранее, при равновесии двух фаз (1 и 2) в процессе перехода у них одинаковые температуры, давления и химические потенциалы. Однако между фазами при равновесии существует различие. Во всех упомянутых выше случаях производные химического потенциала по температуре и давлению в состоянии равновесия различны для разных фаз:

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_{P_0} \neq \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_{P_0}, \quad \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_{T_0} \neq \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_{T_0}. \quad (5.48)$$

Такие фазовые переходы получили название фазовых переходов первого рода. Поскольку $\Phi = \mu N$,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = -\frac{S}{N} = -s, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{N} = v, \quad (5.49)$$

где s и v — удельные энтропия и объём, приходящиеся на одну частицу или грамм-молекулу, другими словами — молярные значения энтропии и объёма. Так как в двухфазной системе $\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$, а $P = P(T)$ (см. (5.33), (5.34)), эти величины не являются независимыми. Продифференцируем равенство химических потенциалов фаз (5.33) в двухфазной системе по температуре

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial T} + \frac{\partial\mu_1}{\partial P} \frac{dP}{dT} = \frac{\partial\mu_2}{\partial T} + \frac{\partial\mu_2}{\partial P} \frac{dP}{dT}. \quad (5.50)$$

Из (5.50) с учётом (5.49) следует, что

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}. \quad (5.51)$$

При квазиравновесном изотермическом процессе полного перехода данной массы вещества из одной фазы в другую

$$T(S_2 - S_1) = Q^*, \quad (5.52)$$

где Q^* — теплота фазового перехода. Удобно ввести молярную теплоту перехода $\lambda = \frac{Q^*}{N}$, для которой

$$\lambda = T(s_2 - s_1). \quad (5.53)$$

С учётом этого получаем соотношение

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}, \quad (5.54)$$

которое получило название уравнения Клайперона-Клаузиуса. Оно определяет изменение давления находящихся в равновесии фаз при изменении температуры. Та же формула в виде

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_2 - v_1)}{\lambda}, \quad (5.55)$$

определяет температуру фазового перехода при изменении давления (например, точка замёрзания или кипения).

С помощью уравнений (5.54) и (5.55) при наличии уравнений состояния каждой из фаз $v_1 = v_1(T, P)$, $v_2 = v_2(T, P)$ и зависимости $\lambda = \lambda(T)$ можно в принципе найти уравнение кривой равновесия этих фаз $P = P(T)$.

Рассмотрим вопрос об устойчивости равновесия гетерогенной двухфазной системы. Для этого изобразим (рис. 5.4) качественную зависимость химического потенциала каждой из фаз от температуры при постоянном давлении с учётом соотношений

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_P}{NT} < 0. \quad (5.56)$$

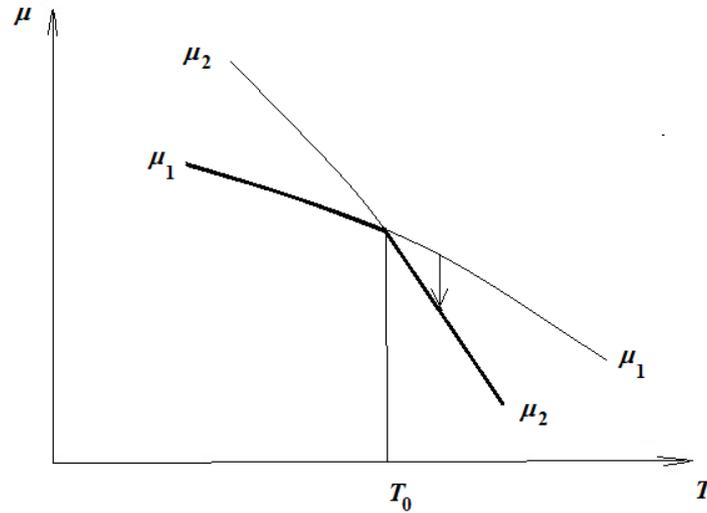


Рис. 5.4

В равновесии двух фаз их химические потенциалы одинаковы. Поэтому оно возможно только при $T = T_0$. При всех других температурах в равновесии может существовать либо одна, либо другая фаза. Так как при фиксированных P и T устойчиво состояние с минимальным значением термодинамического потенциала Гиббса Φ и, соответственно, с минимальным значением химического потенциала μ , то при $T < T_0$ устойчива первая фаза, а при $T > T_0$ — вторая. Предположим, что система вышла из равновесия с повышением температуры. При этом возникнет поток частиц из первой фазы во вторую (фазовый переход из первой фазы во вторую). Из графика видно, что $s_2 > s_1$. Поэтому $\lambda = T(s_2 - s_1) > 0$,

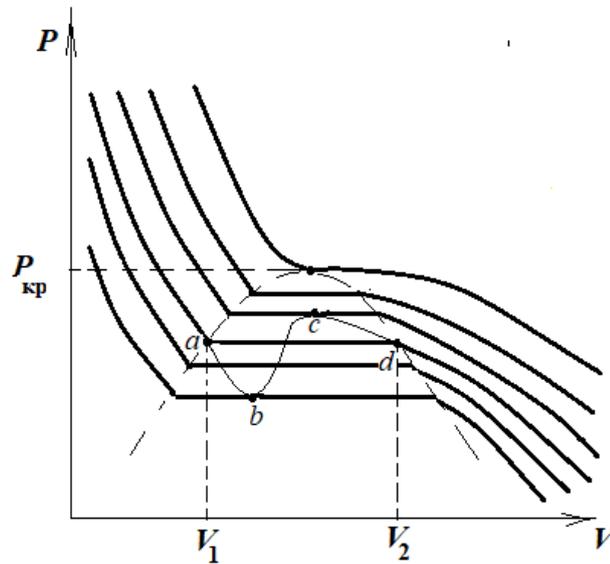


Рис. 5.5

то есть процесс идёт с поглощением тепла, что влечёт понижение температуры и приводит к возвращению в исходное двухфазное состояние, обеспечивая его устойчивость. Это даёт ещё один пример проявления принципа Ле-Шателье¹. Таким образом, если мы будем подводить к системе тепло (при $P = \text{const}$), то температура будет оставаться постоянной ($T = T_0$) до тех пор, пока всё вещество не перейдёт во вторую фазу, т. е. подводимое тепло будет тратиться на фазовый переход.

Из уравнения Клайперона-Клаузиуса (5.54) можно получить несколько простых и полезных следствий.

1. *Испарение.* Из опыта известно, что при этом процессе $\lambda > 0$ и $V_2 > V_1$. Из (5.54) получаем $\frac{dP}{dT} > 0$, то есть температура кипения растёт при увеличении давления.

2. *Плавление.* Опыт показывает, что $\lambda > 0$. Для большинства веществ (плотность жидкости меньше, чем твёрдого тела) $V_2 > V_1$, и получается, что $\frac{dP}{dT} > 0$, то есть температура плавления растёт при увеличении давления. Однако существуют важные исключения. Для воды, чугуна и висмута известно, что (лёд плавает в воде) $V_2 < V_1$, и, следовательно, для этих веществ имеет место обратное неравенство $\frac{dP}{dT} < 0$, то есть температура плавления уменьшается при увеличении давления.

Как было отмечено выше, график зависимости $\mu = \mu(T)$ при постоянном давлении непрерывно проходит через точку равновесия фаз (аналогичный вид имеет график при постоянной температуре). Поэтому можно ожидать, что каждая из двух фаз может некоторое время существовать отдельно и по другую сторону от точки фазового равновесия. Этот факт подтверждается опытом (например, могут существовать перегретая жидкость и переохлаждённый пар). Такие состояния называются метастабильными. Качественно правильное описание их даёт модель газа Ван-дер-Ваальса. На рисунке 5.5 изображено семей-

¹Принцип Ле-Шателье формулируется следующим образом: *внешнее воздействие, выводящее систему из равновесия, стимулирует в ней процессы, направленные на ослабление этого воздействия.*

ство изотерм при температурах ниже критической. Сплошные линии на рисунке отображают описанный выше квазиравновесный (стабильный) процесс перехода из жидкости в газ и наоборот. Горизонтальные участки линий соответствуют двухфазной системе. Тонкой линией показана соответствующая ей часть одной из изотерм Ван-дер-Ваальса. При определённых условиях при объёме меньше V_2 всё вещество может остаться в газообразном состоянии, и при уменьшении объёма давление будет возрастать в соответствии с участком dc . Это так называемый переохлаждённый (пересыщенный) пар, температура которого меньше температуры двухфазной системы при таких же давлении и объёме. При конденсации пара в жидкость существенную роль играют поверхностные явления, обусловленные поверхностным натяжением в жидкости. Вследствие этого, случайно образующиеся в чистом газе маленькие капельки жидкости с радиусом меньше критического рассасываются. Критический радиус с ростом давления уменьшается. При приближении к точке c критический размер сравнивается по порядку величины с размером молекул. При этом вероятность образования капель с размером больше критического, которые имеют тенденцию к самопроизвольному увеличению, приближается к единице. Все образовавшиеся капли растут, происходит быстрый лавинообразный процесс конденсации газа в жидкость, давление понижается, и образуется двухфазная система. Аналогичным образом объясняется участок изотермы ab ($V > V_1$), соответствующий перегретой жидкости, где вместо капель жидкости нужно рассматривать поведение маленьких пузырьков газа. Возникновение лавинообразных процессов перехода из метастабильных состояний переохлаждённого пара и перегретой жидкости в двухфазное состояние из точек c и b согласуется с тем, что на участке изотермы Ван-дер-Ваальса bc $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T > 0$, и гомогенная однофазная система абсолютно неустойчива. Состояния переохлаждённого пара и перегретой жидкости называются *метастабильными*, так как для их реализации требуются особые условия: очень чистое вещество, гладкие стенки сосуда, очень медленный плавный процесс изменения внешнего параметра. Малейшие посторонние вкрапления (например, аэрозоли или заряженные частицы) и неровности стенок сосуда способствуют в силу поверхностных явлений образованию растущих крупных капель или пузырьков, и лавинообразному переходу в двухфазное состояние. Наличие метастабильных состояний нашло практическое применение в камере Вильсона (с переохлаждённым паром) и пузырьковой камере (с перегретой жидкостью). При пролёте в них заряженной частицы локально возникает конденсация или испарение, и вдоль траектории образуются маленькие капельки или пузырьки, позволяющие произвести её визуализацию.

Аналогичные рассмотренным метастабильным состояниям возможны более сложные метастабильные состояния при переходе из жидкости в твёрдое тело и из одной твёрдой фазы в другую.

5.5. Фазовые переходы второго рода

При изменении состояния вещества (например, температуры) возможна ситуация, когда, в отличие от рассмотренного выше, непрерывно меняется не только химический потенциал, но и его первые производные по температуре и давлению, а вторые производные химического потенциала претерпевают в некоторой точке скачкообразное изменение. Такие процессы получили название *фазовых переходов второго рода*. Непрерывность первых производных химического потенциала по температуре и давлению означает непрерывность изменения молярной энтропии и молярного объёма. Это, в свою очередь, приводит к отсутствию теплоты, поглощаемой или выделяемой при фазовом переходе, и равенству плотностей различных фаз. Последнее обстоятельство ведёт к тому, что область равновесия двух фаз на плоскостях TV и PV сжимается в линию, вследствие чего невозможно существование двухфазной системы. Эта линия теперь имеет смысл линии фазового превращения, при переходе через которую скачком меняется фазовое состояние всей системы.

Наиболее простым практически важным примером фазового перехода второго рода яв-

ляется переход магнетика из парамагнитного состояния в ферромагнитное при температуре Кюри. Аналогичным образом происходит фазовый переход изотропного диэлектрика в сегнетоэлектрик. Закономерности, присущие фазовым переходам второго рода, характерны и для более сложных процессов перехода из жидкого гелия в сверхтекучий гелий и из проводника в сверхпроводник.

При фазовых переходах второго рода может скачком меняться симметрия тела. Можно ввести внутренний параметр, характеризующий эту симметрию (подобно молярному объёму фазы для переходов первого рода).

Рассмотрим более подробно пример ферромагнетика, где имеет место спонтанное намагничение (в пределах отдельного домена), исчезающее при температуре, выше температуры Кюри. Здесь роль параметра симметрии играет проекция спонтанного магнитного момента единицы объёма на параллельную ему ось M .

Простая и наглядная феноменологическая теория этого фазового перехода была впервые построена Л.Д. Ландау в 1937 г. (Ландау, Лев Давидович, 9(22).01.1908 – 01.04.1968). В этой теории предполагается, что в отсутствие внешнего магнитного поля термодинамический потенциал Гиббса магнетика зависит от температуры, давления и дополнительного параметра M , $\Phi = \Phi(T, P, M)$. Основное допущение теории состоит в том, что непрерывность изменения химического потенциала и его первых производных при фазовом переходе позволяет разложить термодинамический потенциал Гиббса вблизи точки перехода в степенной ряд по M и ограничиться несколькими первыми членами этого ряда

$$\Phi(T, P, M) = \Phi_0(T, P, 0) = \frac{1}{2}\alpha(T, P)M^2 + \frac{1}{4}\beta(T, P)M^4 + \dots \quad (5.57)$$

В этом разложении члены, пропорциональные нечётным степеням M , отсутствуют, так как при повороте тела на 180° в плоскости, содержащей вектор намагничения, термодинамические свойства меняться не должны. Как известно, в гомогенной системе при фиксированных значениях T и P устойчивое равновесное состояние определяется значением дополнительного параметра, при котором термодинамический потенциал Гиббса принимает минимальное значение. Оно находится из соотношений

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial M}\right)_{T,P} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial M^2}\right)_{T,P} > 0. \quad (5.58)$$

Используя разложение в ряд (5.57), получаем

$$\alpha M + \beta M^3 = 0, \quad \alpha + 3\beta M^2 > 0. \quad (5.59)$$

Первое уравнение имеет два корня: 1) $M = 0$ (парамагнетик), это решение устойчиво при $\alpha > 0$, и 2) $M^2 = \frac{-\alpha^2}{\beta}$ (ферромагнетик), оно устойчиво при $\alpha(T, P) < 0$ и существует при $\beta(T, P) > 0$. Значит, уравнение

$$\alpha(T, P) = 0 \quad (5.60)$$

определяет кривую фазового превращения на плоскости PT . В теории предполагается, что функция $\alpha(T, P)$ не имеет особенностей в точке перехода и может быть представлена в виде

$$\alpha(T, P) = a(P)(T - \theta), \quad (5.61)$$

где $a(P) > 0$, а θ — температура Кюри. В итоге получаем в соответствии с опытом, что при $T > \theta$ спонтанное намагничение $M = 0$ (парамагнетик), а при $T < \theta$ спонтанное намагничение $M = \sqrt{\frac{a(\theta - T)}{\beta}}$ (ферромагнетик). Состояние при $T = \theta$ устойчиво в случае $\beta > 0$. Для наглядности полезно изобразить графики зависимости термодинамического потенциала Гиббса Φ от M при различных знаках функции $\alpha(T, P)$. В случае $\beta > 0$ получаем (рис. 5.6)

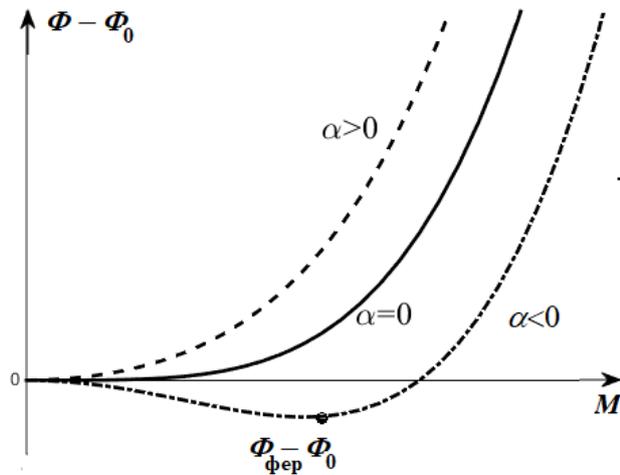


Рис. 5.6

Нетрудно получить, что при равновесии

$$\Phi_{\text{пар}} = \Phi_0(T, P), \quad \Phi_{\text{фер}} = \Phi_0(T, P) - \frac{\alpha^2}{4\beta}. \quad (5.62)$$

Так как опытными данным соответствует значение $\beta > 0$ и при $T = \theta$, и при $T < \theta$, можно для упрощения пренебречь зависимостью функции β от температуры, то есть считать, что $\beta = \beta(P)$. После этого легко найти для каждой из фаз равновесные значения энтропии

$$S_{\text{II}} = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad S_{\text{фер}} = S_{\text{пар}} + \frac{a}{2\beta}(T - \theta) \quad (5.63)$$

и объёма

$$V_{\text{пар}} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T, \quad (5.64)$$

$$V_{\text{фер}} = V_{\text{пар}} - \frac{\alpha(T - \theta)^2 \left[2\beta \frac{d\alpha}{dP} - a \frac{d\beta}{dP} \right]}{4\beta^2}. \quad (5.65)$$

Из этих выражений следует, что в соответствии с классификацией фазового перехода второго рода энтропия и объём магнетика меняются при переходе через точку Кюри непрерывно. Расчёт теплоёмкости при постоянном давлении по формуле $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ даёт

$$(C_P)_{\text{пар}} = -T \left(\frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial P^2} \right)_P, \quad (C_P)_{\text{фер}} = (C_P)_{\text{пар}} + \frac{\alpha^2 T}{2\beta}. \quad (5.66)$$

Это означает, что по теории Ландау теплоёмкость, выражающаяся через вторую производную от термодинамического потенциала Гиббса (химического потенциала) в соответствии с классификацией фазового перехода второго рода при превращении из парамагнетика в ферромагнетик скачком возрастает на величину $\frac{\alpha^2 \theta}{2\beta}$.

При этом, однако, возникает некое внутреннее противоречие в теории, предполагающей отсутствие особенностей термодинамического потенциала Гиббса при температуре Кюри.

Это находит своё подтверждение в опытных фактах. Точное измерение зависимости C_P от температуры показывает, что в узком интервале вблизи температуры Кюри теория Ландау не работает. Там имеет место резкий максимум теплоёмкости. График зависимости $C_P(T)$ выглядит примерно так, как показано на рис. 5.7:

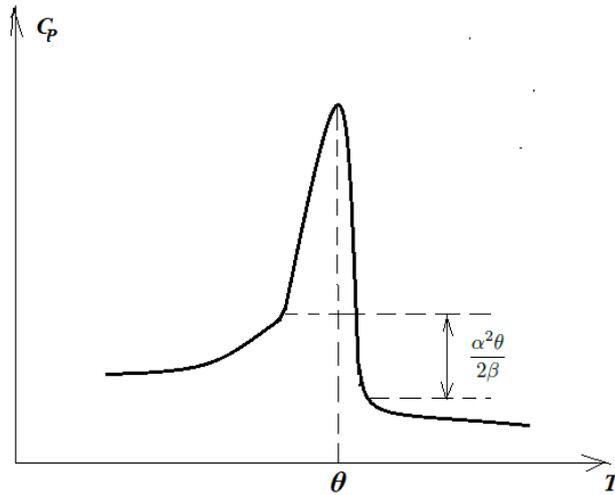


Рис. 5.7

При переходе через точку Кюри одна из фаз становится абсолютно неустойчивой (для неё потенциал Гиббса Φ имеет максимум, либо $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial M}\right) \neq 0$). Поэтому невозможны метастабильные состояния. Это характерно для всех фазовых переходов второго рода.

Глава 6

Флуктуации в равновесных системах

При статистическом описании системы, находящейся в равновесии с термостатом, выше отмечалось, что энергия меняется случайным образом при переходе от одной системы ансамбля Гиббса к другой. Это приводит к тому, что функция распределения для энергии имеет конечную ширину, относительная величина которой была приближённо качественно оценена как

$$\frac{\Delta \mathcal{E}}{\langle \mathcal{E} \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (6.1)$$

6.1. Статистический расчёт флуктуаций

Каноническое распределение Гиббса позволяет рассчитать флуктуации энергии более точно. Для этого нужно вычислить дисперсию флуктуаций энергии

$$\langle (\delta \mathcal{E})^2 \rangle = \langle (\mathcal{E} - \langle \mathcal{E} \rangle)^2 \rangle = \langle \mathcal{E}^2 \rangle - U^2, \quad (6.2)$$

где $U = \langle \mathcal{E} \rangle$ — внутренняя энергия. Сначала проверим справедливость последнего равенства, вычисляя среднее значение энергии по определению при помощи функции статистического распределения $\rho(\mathcal{E})$:

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{1}{N!} \int \mathcal{E} \rho(\mathcal{E}) \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E}. \quad (6.3)$$

Подставляя в (6.3) каноническое распределение Гиббса (2.35), получаем

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{1}{N!} \int \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \exp\left\{-\frac{F - \mathcal{E}}{\theta}\right\} \Omega(\mathcal{E}) \mathcal{E} d\mathcal{E}, \quad (6.4)$$

где $F(\theta, V)$ — свободная энергия, зависящая от модуля распределения Гиббса θ и от объёма V , являющегося внешним параметром системы. Используя условие нормировки функции статистического распределения

$$\frac{1}{N!} \int \rho(\mathcal{E}) \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = 1 \quad (6.5)$$

можно выражение для средней энергии (6.4) преобразовать к виду

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \theta^2 \exp\{F/\theta\} \frac{\partial}{\partial \theta} (\exp\{-F/\theta\}) = F - \theta \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_V = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (6.6)$$

где учтено, что $\theta = kT$. Как известно из термодинамики, производная от свободной энергии по температуре при постоянном объёме выражается через энтропию $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$. В итоге получаем то, что требовалось:

$$\langle \mathcal{E} \rangle = F + TS = U. \quad (6.7)$$

Аналогичным образом вычислим средний квадрат случайной энергии

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{E}^2 \rangle &= \frac{1}{N!} \int \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \exp\left\{\frac{F - \mathcal{E}}{\theta}\right\} \Omega(\mathcal{E}) \mathcal{E}^2 d\mathcal{E} = \\
&= \theta^2 \exp\{F/\theta\} \frac{\partial}{\partial \theta} [\langle \mathcal{E} \rangle \exp\{-F/\theta\}] = \\
&= \theta^2 \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V + F \frac{U}{\theta^2} - \frac{U}{\theta} \left(\frac{\partial F}{\partial \theta}\right)_V \right] = \\
&= U^2 + \theta^2 \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V. \tag{6.8}
\end{aligned}$$

Окончательно с учётом определения теплоёмкости при постоянном объёме $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ получаем

$$\langle (\delta \mathcal{E})^2 \rangle = C_V kT^2. \tag{6.9}$$

Важно отметить, что при выводе этой формулы объём системы считался постоянным, и флуктуации энергии по существу обусловлены случайным теплообменом системы с термостатом. Для одноатомного идеального газа, где $U = \frac{3}{2}NkT$ и $C_V = \frac{3}{2}Nk$ нетрудно получить точное выражение, характеризующее относительные флуктуации энергии

$$\frac{\sqrt{\langle (\delta \mathcal{E})^2 \rangle}}{U} = \sqrt{\frac{2}{3N}}, \tag{6.10}$$

в котором зависимость от числа частиц в системе согласуется с приведённой выше приближённой оценкой (6.1).

Таким же способом можно рассчитать дисперсию флуктуаций числа частиц N при помощи большого канонического распределения Гиббса. По определению

$$\langle N^2 \rangle = \int N^2 \exp\left\{\frac{\Omega + \mu N - \mathcal{H}}{kT}\right\} \frac{d\Gamma dN}{N!}, \tag{6.11}$$

где $d\Gamma = \frac{dV_{2f}}{(2\pi\hbar)^f}$. Применяя опять приём дифференцирования по параметру, можно записать

$$\begin{aligned}
\langle N^2 \rangle &= kT \exp\{\Omega/kT\} \frac{\partial}{\partial \mu} \int N \exp\left\{\frac{\mu N - \mathcal{H}}{kT}\right\} \frac{d\Gamma dN}{N!} = \\
&= kT \exp\{\Omega/kT\} \frac{\partial}{\partial \mu} (\langle N \rangle \exp\{-\Omega/kT\}) = \\
&= kT \exp\{\Omega/kT\} \left[-\frac{\langle N \rangle}{kT} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{T,V} \right] \exp\{-\Omega/kT\}. \tag{6.12}
\end{aligned}$$

Поскольку $\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\langle N \rangle$, получаем

$$\langle N^2 \rangle = \langle N \rangle^2 + kT \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \tag{6.13}$$

В итоге дисперсия флуктуаций числа частиц выражается следующим образом

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \frac{kT}{\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{T,V}}, \tag{6.14}$$

где химический потенциал часто удобно выразить известным образом

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V}. \quad (6.15)$$

Для одноатомного идеального газа $U = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT$,

$$S = \frac{3}{2} \langle N \rangle k \ln(2\pi m kT) + \frac{5}{2} \langle N \rangle k - 3 \langle N \rangle k \ln(2\pi \hbar) + \langle N \rangle k \ln(V/\langle N \rangle).$$

При помощи дифференцирования по среднему числу частиц $\langle N \rangle$ получаем

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \langle N \rangle^2} \right)_{T,V} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \langle N \rangle^2} \right)_{T,V} = -\frac{k}{\langle N \rangle}.$$

Из этого следует, что дисперсия флуктуаций числа частиц идеального газа равна среднему числу частиц, а относительная величина усреднённого отклонения числа частиц от среднего характеризуется формулой

$$\frac{\sqrt{\langle (\delta N)^2 \rangle}}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}, \quad (6.16)$$

то есть зависит от среднего числа частиц в системе аналогично относительным флуктуациям энергии.

6.2. Квазитермодинамическая теория равновесных флуктуаций

Для расчёта флуктуаций других термодинамических величин (например, объёма системы) нужно модифицировать статистическое распределение для системы в термостате.

Однако, существует более универсальный полуфеноменологический метод оценки флуктуаций основных термодинамических величин. При этом из статистической физики берётся только связь между энтропией и вероятностью неравновесных состояний.

Рассмотрим замкнутую систему. Предположим, что какая-то её часть случайно отклонилась от равновесия. Как было показано выше, вероятность этого состояния определяется энтропией $\Delta w = e^{S/k}$. Такая связь вероятности с энтропией получила название принципа Больцмана (см. формулу (1.58) и сопутствующий текст), который был впервые применён для расчёта флуктуаций Эйнштейном. Удобно использовать отношение плотности вероятности неравновесного состояния (при наличии флуктуации) к плотности вероятности при наличии равновесия

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \exp \left\{ \frac{S - S_0}{k} \right\}. \quad (6.17)$$

Из этого соотношения видно, что с достаточно большой вероятностью могут происходить только такие отклонения от равновесия, при которых энтропия и термодинамические параметры, от которых она зависит, незначительно отличаются от равновесных значений¹. Это подтверждается и полученными в предыдущем параграфе оценками.

Пусть отклонение от равновесия в рассматриваемой части замкнутой системы характеризуется значением некоторой термодинамической величины ξ . Это может быть температура, объём, давление, и т.д. Тогда плотность вероятности этого неравновесного состояния можно записать в виде

$$\rho(\xi) = C \exp \left\{ \frac{S(\xi) - S(\xi_0)}{k} \right\}, \quad (6.18)$$

¹Энтропия, напомним, в равновесии максимальна.

где C — константа, а ξ_0 — равновесное значение. На основе отмеченной выше малости флуктуационного отклонения от равновесия $|\xi - \xi_0| \equiv x \ll \xi_0$ можно разложить энтропию в ряд Тейлора вблизи $\xi = \xi_0$ и ограничиться первыми членами этого ряда

$$S(\xi) \simeq S(\xi_0) + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_0 x + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}\right)_0 x^2 + \dots, \quad (6.19)$$

где производные вычисляются в точке равновесия $\xi = \xi_0$. Поскольку в равновесии энтропия принимает максимальное значение,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_0 = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}\right)_0 < 0. \quad (6.20)$$

Удобно ввести обозначение

$$\frac{1}{k} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}\right)_0 = -\lambda, \quad \lambda > 0. \quad (6.21)$$

Получаем, что плотность вероятности неравновесного состояния является функцией малых случайных отклонений термодинамических величин от равновесных значений (термодинамических флуктуаций) x , имеющей гауссов вид, соответствующий нормальному распределению

$$\rho(x) = c \exp \left\{ -\frac{\lambda x^2}{2} \right\}. \quad (6.22)$$

Относительная малость флуктуаций означает, что $\lambda \xi_0^2 \gg 1$. Константу c нетрудно найти из условия нормировки $c \int \exp \left\{ -\frac{\lambda x^2}{2} \right\} dx = 1$. Отсюда получаем, что $c = \sqrt{\lambda/2\pi}$. Вычисляя дисперсию флуктуаций термодинамических величин

$$\langle x^2 \rangle = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{\lambda x^2}{2}} dx = \frac{1}{\lambda},$$

получаем для них нормальное распределение

$$\rho(x) = c \exp \left\{ -\frac{x^2}{2\langle x^2 \rangle} \right\}. \quad (6.23)$$

Для расчета флуктуаций конкретных физических величин нужно выразить через них разность энтропий $S - S_0$. Это можно сделать универсальным термодинамическим способом. Для всей замкнутой системы в равновесном состоянии при постоянном объёме полную энтропию можно считать функцией полной внутренней энергии $S_{\Pi} = S_{\Pi}(U_{\Pi})$. Так как $\left(\frac{\partial S_{\Pi}}{\partial U_{\Pi}}\right)_V = \frac{1}{T} > 0$ и $\left(\frac{\partial^2 S_{\Pi}}{\partial U_{\Pi}^2}\right)_V = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U_{\Pi}}\right)_V < 0$, качественный график этой зависимости имеет следующий вид (см. рис. 6.1).

Пусть исходное равновесное состояние соответствует точке A . При наличии флуктуации в малой части энтропия всей системы незначительно уменьшается при постоянном значении полной энергии всей системы. Это неравновесное состояние изображается на рисунке точкой B . По этому поводу полезно отметить следующее. Хотя неравновесные состояния, строго говоря, нельзя изображать точкой на плоскости термодинамических параметров (например, давление в месте, где произошла флуктуация, может отличаться от давления в других частях системы и не является поэтому характеристикой всей системы), но в данном случае полная энергия системы сохранилась, а энтропию S не полностью равновесного флуктуационного состояния можно определить, исходя из её аддитивности. Отрезок CB отображает работу, которую нужно совершить над выделенной малой частью системы для перевода

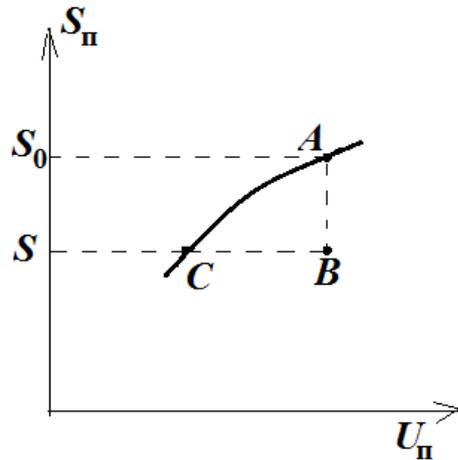


Рис. 6.1

её из соседнего с исходным равновесного состояния в состояние B квазистатическим обратимым образом (при $S = \text{const}$). Часто говорят, что A_{min}^* — это — минимальная работа внешнего источника, необходимая для перевода системы из равновесия в интересующее нас неравновесное состояние при наличии флуктуации. Минимальность работы можно понять на основе следствия из неравенства (2.150) или равенства (2.149) Клаузиуса

$$TdS \geq dU - dA^*, \quad (6.24)$$

где равенство соответствует обратимому процессу. Получаем, что

$$dA^* \geq dU - TdS. \quad (6.25)$$

Малость отклонения от равновесия позволяет записать

$$S - S_0 \approx - \left(\frac{\partial S_{\text{II}}}{\partial U_{\text{II}}} \right)_{V_{\text{II}}} A_{\text{min}}^*. \quad (6.26)$$

Поскольку $\left(\frac{\partial S_{\text{II}}}{\partial U_{\text{II}}} \right)_{V_{\text{II}}} = \frac{1}{T_0}$, где T_0 — равновесная температура, окончательно получаем для плотности вероятности флуктуации следующее важное соотношение

$$\rho = c \exp \left\{ - \frac{A_{\text{min}}^*}{kT_0} \right\}. \quad (6.27)$$

Для установления зависимости определённой выше «минимальной» работы от величины флуктуационных отклонений конкретных термодинамических параметров от равновесных значений рассмотрим снова поведение тела (макроскопической подсистемы) во внешней среде. Как и раньше предположим, что полная система (тело плюс среда) изолирована. Параметры среды обозначим буквами с индексом «0». Тогда можно записать

$$U + U_0 = \text{const}, \quad V + V_0 = \text{const}. \quad (6.28)$$

Будем считать, что между телом и средой нет обмена частицами (следим за подсистемой с фиксированной массой). Найдём величину минимальной работы внешнего источника A_{min}^* , необходимую для перевода подсистемы из равновесного состояния в неравновесное,

соответствующее флуктуации. Для этого используем первый принцип термодинамики для подсистемы

$$A_{\min}^* - P_0 \Delta V = \Delta U - \delta Q^*, \quad (6.29)$$

где изменение объёма тела $\Delta V = -\Delta V_0$. Второе слагаемое в левой части равно работе среды над телом. Количество полученного телом тепла можно записать, вследствие обратимости процесса, в виде

$$\delta Q^* = \delta Q_0 = -\delta Q_0^* = -T_0 dS_0 \quad (6.30)$$

Кроме того, из условия сохранения полной энтропии следует, что $\Delta S_0 = -\Delta S$. В итоге получаем, что

$$A_{\min}^* = \Delta U = T_0 \Delta S + P_0 \Delta V. \quad (6.31)$$

Это означает, что интересующая нас минимальная работа равна изменению введённого ранее обобщённого термодинамического потенциала Гиббса для тела $A_{\min}^* = \Delta \Phi^*$. Он, как было показано выше, принимает в равновесии минимальное значение. Поэтому при отклонении от равновесия его первая вариация равна нулю ($\delta \Phi^* = 0$). Это означает, что минимальная работа определяется вычисленной ранее второй вариацией (см. (5.14))

$$A_{\min}^* = \frac{1}{2} \delta^2 \Phi^* = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (\Delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S (\Delta V)^2 \right]. \quad (6.32)$$

Последнее равенство можно записать иначе

$$A_{\min}^* = \frac{1}{2} \left[\Delta S \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V + \Delta V \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right], \quad (6.33)$$

где, например,

$$\Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) \Delta V.$$

Учитывая, что вблизи равновесия $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$, и $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$, окончательно получаем полезное для расчётов соотношение

$$A_{\min}^* = \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V), \quad (6.34)$$

где ΔS , ΔT , ΔP и ΔV — случайные отклонения энтропии, температуры, давления и объёма от равновесных значений при наличии флуктуации.

Из нулевого принципа термодинамики следует, что равновесное состояние системы с одним изменяемым внешним параметром описывается двумя независимыми термодинамическими величинами. Следовательно, из четырёх переменных, от которых зависит минимальная работа, только две являются независимыми. Выберем в качестве примера температуру и объём. Случайные малые отклонения от равновесных значений других переменных выражаются по формуле для первого дифференциала

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T \quad (6.35)$$

и аналогично

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta V, \quad (6.36)$$

где использовано основное уравнение термодинамики (2.87) и одно из соотношений взаимности (2.94). Подстановка в формулу для минимальной работы даёт

$$A_{\min}^* = \frac{1}{2} \left[\frac{C_V}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta V \right] \Delta T - \frac{1}{2} \left[\frac{\partial P}{\partial V} \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta V \right] \Delta T. \quad (6.37)$$

После приведения в (6.37) подобных членов и подстановки в общую формулу для плотности вероятности флуктуаций (6.27), в которой она выражается через минимальную работу, имеем

$$\rho \propto \exp \left\{ -\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right\}. \quad (6.38)$$

С учётом того, что $C_V > 0$ и $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$ получаем гауссово распределение. Важно отметить, что плотности вероятностей для флуктуаций температуры и объёма перемножаются. Это означает, что флуктуации этих термодинамических величин статистически независимы, то есть $\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0$. Сравнивая каждую из полученных плотностей вероятности со стандартным нормальным распределением, нетрудно получить формулы для дисперсий

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{kT^2}{C_V}, \quad \langle (\Delta V)^2 \rangle = -\frac{kT}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}. \quad (6.39)$$

Оценки относительной величины флуктуаций для одноатомного идеального газа, где $C_V = \frac{3}{2}Nk$ и $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{NkT}{V^2}$, дают

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta T)^2 \rangle}}{T} = \sqrt{\frac{2}{3N}}, \quad \frac{\sqrt{\langle (\Delta V)^2 \rangle}}{V} = \sqrt{\frac{1}{N}}. \quad (6.40)$$

Оценку относительной величины флуктуаций плотности ρ можно получить из соотношения $\rho V = m$, где m — фиксированная масса подсистемы. При этом связь между приращениями плотности и объёма имеет следующий вид: $\Delta \rho V + \rho \Delta V = 0$, или $\frac{\Delta \rho}{\rho} = -\frac{\Delta V}{V}$. Возводя последнее равенство в квадрат и усредняя, находим

$$\frac{\langle (\Delta \rho)^2 \rangle}{\rho^2} = \frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle}{V^2} = -\frac{kT}{V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}. \quad (6.41)$$

Из последнего равенства следует, что флуктуации плотности возрастают при уменьшении модуля отрицательной производной $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$, то есть при приближении вещества к критическому состоянию. Известно, что плотность определяет диэлектрическую проницаемость и, соответственно, оптический показатель преломления газа. Поэтому при приближении к критическому состоянию резко возрастают флуктуации показателя преломления, влекущие за собой усиление рассеяния света, выражающееся в помутнении газа. Это явление известно как критическая опалесценция.

Найденные выражения для дисперсий флуктуаций температуры и объёма позволяют рассчитать флуктуации внутренней энергии. На основе формулы для первого дифференциала можно записать

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Delta T = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] \Delta V + C_V \Delta T. \quad (6.42)$$

Возводя обе части этого равенства в квадрат и усредняя, получаем

$$\begin{aligned} \langle (\Delta U)^2 \rangle &= \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]^2 \langle (\Delta V)^2 \rangle + C_V \langle (\Delta T)^2 \rangle = \\ &= -kT \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]^2 + C_V kT^2. \end{aligned} \quad (6.43)$$

В (6.43) учтена статистическая независимость флуктуаций объёма и температуры. Последнее слагаемое в этом выражении, обусловленное флуктуациями температуры, в точности совпадает с результатом статистического расчёта флуктуаций энергии для системы в термостате (6.10), при котором объём считался постоянным.

Рассмотренный подход, основанный на вычислении минимальной работы, необходимой для перевода системы из равновесного состояния во флуктуационное, позволяет оценить флуктуации не только термодинамических параметров, но и механических величин, характеризующих состояние макроскопического тела в среде.

Пусть в равновесной среде (жидкости или газе) покоится (средняя скорость центра масс равна нулю) макроскопическое тело массы M . В результате ударов молекул среды центр массы тела хаотически двигается. Флуктуационное состояние тела характеризуется случайным значением модуля скорости движения центра масс v . Минимальная работа, которую нужно совершить над телом для перевода его из неподвижного равновесного состояния во флуктуационное равна изменению кинетической энергии $A_{\min}^* = \frac{Mv^2}{2}$. При этом плотность вероятности флуктуационного состояния, выраженная через минимальную работу, имеет вид

$$\rho \propto \exp \left\{ -\frac{Mv^2}{2kT} \right\} \quad (6.44)$$

где T — температура равновесной среды. Сравнивая с нормальным распределением, получаем значение дисперсии флуктуационной скорости тела

$$\langle v^2 \rangle = \frac{kT}{M} \quad (6.45)$$

Выражение (6.45) представляет собой известное соотношение, описывающее броуновское движение.

Аналогично можно рассчитать флуктуации отклонения от равновесия груза, висящего на пружине в воздухе в поле тяжести Земли. Механический расчёт показывает, что в данном случае минимальная работа равна $A_{\min}^* = \frac{1}{2}\varkappa x^2$, где \varkappa — коэффициент жёсткости пружины. Это даёт следующее выражение для дисперсии флуктуаций отклонения:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{kT}{\varkappa} \quad (6.46)$$

Рассматривая эту систему как пружинные весы, можно оценить измерения данным прибором массы груза M . В равновесии пружина растягивается на величину $x_0 = \frac{Mg}{\varkappa}$, где g — ускорение свободного падения. Измеряя на опыте величину x_0 , получаем при известном коэффициенте жёсткости значение массы груза $M = \frac{\varkappa}{g}x_0$. Флуктуационное отклонение от

равновесия приводит к ошибке определения смещения порядка $\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{kT}{\varkappa}}$. Это эквивалентно ошибке при измерении массы $\Delta M = \frac{\varkappa}{g} \sqrt{\frac{kT}{\varkappa}} = \frac{\sqrt{\varkappa kT}}{g}$. Относительная величина этой ошибки

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\sqrt{\varkappa kT}}{g} \quad (6.47)$$

определяет флуктуационный предел точности взвешивания идеальными пружинными весами, уменьшить который можно для весов заданной конструкции можно только за счёт понижения температуры окружающего воздуха. Аналогичные принципиальные флуктуационные пределы точности существуют и у других измерительных приборов.

Список литературы

- [1] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. I. М.: Наука, 1976. 584 с.
- [2] Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977. 552 с.
- [3] Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. 343 с.
- [4] Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.
- [5] Терлецкий Я.П. Статистическая физика. М.: Высшая школа, 1994, 280 с.
- [6] Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука, 1973. 424 с.
- [7] Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983. 416 с.
- [8] Зубарев Д.П. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 416 с.

Владимир Георгиевич **Гавриленко**
Савелий Максимович **Грач**

ТЕРМОДИНАМИКА И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА. Часть 1.
Термодинамика и классическая статистика

Учебное пособие

Компьютерная верстка — С. М. Грач

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.