

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет

В.О. Андреев, І.П. Пінкевич

**ТЕРМОДИНАМІКА ТА СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА:
ЧАСТИНА 1**

Конспект лекцій

Київ 2023

Андрєв В. О., Пінкевич І.П.

Термодинаміка та статистична фізика. Конспект лекцій. Частина 1. -
Київ, 2023. - 82 с.

Викладено матеріали лекцій згідно програми курсу «Термодинаміка та статистична фізика», який викладається на фізичному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка у VI та VII семестрах для студентів 3-го та 4-го курсів. Відповідно до цього, матеріали конспекту розбиті на дві частини. Частина 1 призначена для студентів 3-го курсу.

ЗМІСТ

Лекція 1.	5
Вступ. Термодинамічний та статистичний методи вивчення властивостей макроскопічних систем. Мікростани та макростан системи. Термодинамічні параметри. Рівноважний стан. Внутрішня енергія термодинамічної системи як функція її стану. Рівноважні (зворотні) та нерівноважні (незворотні) процеси.	5
Нульовий закон термодинаміки. Емпірична температура. Термічна рівновага. Поняття термостату. Калоричне та термічні рівняння стану.....	5
Перший закон термодинаміки. Еквівалентність теплоти та роботи. Диференціальна форма першого закону термодинаміки. Зміна внутрішньої енергії системи при зміні числа частинок в ній. Хімічний потенціал частинок.	5
Лекція 2.	13
Другий закон термодинаміки. Термодинамічне означення ентропії. Термодинамічна температура. Другий закон при нерівноважних процесах. Нерівність Клаузіуса. Умови термодинамічної рівноваги ізольованих систем.	13
Лекція 3.	20
Третій закон термодинаміки. Поведінка ентропії та інших термодинамічних величин поблизу абсолютного нуля температур. Теплова теорема Нернста. .	20
Лекція 4.	25
Основні положення статистичної фізики. Фазовий простір. Усереднення по ансамблю. Ергодічна гіпотеза. Метод Гіббса. Мікроканонічний розподіл. ...	25
Лекція 5.	31
Принцип Больцмана (статистичне визначення ентропії). Канонічний розподіл Гіббса. Статистичний інтеграл, вільна енергія Гельмгольца. Великий канонічний розподіл Гіббса. Велика статистична сума, великий термодинамічний потенціал. Зв'язок термодинаміки зі статистичною фізикою.	31
Лекція 6.	38
Основні поняття квантової статистики. Матриця густини ймовірності мікростанів, статистичний оператор, статистична сума. Квазікласичний перехід до статистичного інтегралу.....	38
Лекція 7.	44

Застосування методів статистичної фізики до найпростіших систем. Термодинамічні властивості класичного одноатомного ідеального газу. Вільна енергія Гельмгольца, внутрішня енергія, ентропія, теплоємність, хімічний потенціал, рівняння стану. Парадокс Гіббса.	44
Лекція 8.	53
Квантова статистика ідеального газу. Розподіли Фермі-Дірака та Бозе-Ейнштейна. Статистично вироджений і невироджений газу.	53
Лекція 9.	64
Термодинамічні властивості невиродженого ідеального газу. Врахування внутрішніх ступенів вільності молекул. Умова статистичного невиродження. Розподіл Максвелла-Больцмана.	64
Лекція 10.	70
Термодинамічні властивості двохатомного молекулярного ідеального газу (квантово-механічна статистика). Обертова і коливальна статистичні суми. Внесок в теплоємність.	70
Лекція 11.	78
Термодинамічні властивості двохатомного молекулярного ідеального газу (класична статистика).....	78

Лекція 1.

Вступ. Термодинамічний та статистичний методи вивчення властивостей макроскопічних систем. Мікростани та макростан системи. Термодинамічні параметри. Рівноважний стан. Внутрішня енергія термодинамічної системи як функція її стану. Рівноважні (зворотні) та нерівноважні (незворотні) процеси.

Нульовий закон термодинаміки. Емпірична температура. Термічна рівновага. Поняття термостату. Калоричне та термічні рівняння стану.

Перший закон термодинаміки. Еквівалентність теплоти та роботи. Диференціальна форма першого закону термодинаміки. Зміна внутрішньої енергії системи при зміні числа частинок в ній. Хімічний потенціал частинок.

Термодинаміка і статистична фізика вивчають фізичні властивості макроскопічних систем, тобто, систем, які складаються з великої кількості частинок (атомів і молекул). З погляду механіки, класичної чи квантової, такі макроскопічні системи є просто механічними системами з великим числом ступенів вільності.

В класичній механіці стан такої системи описується з допомогою f координат q_i і f імпульсів p_i , де f – число ступенів вільності системи.

В квантовій механіці стан системи описується хвильовою функцією, що залежить від f координат. Отже, розв'язуючи рівняння Гамільтона (або Шредінгера) при заданих початкових умовах, можна визначити стан системи у будь-який інший момент часу. Тому, як здається, термодинаміка і статистична фізика не мають свого предмета для вивчення. Однак, це не так і ось чому.

По-перше, для опису поведінки системи з великою кількістю ступенів вільності за допомогою класичної чи квантової механіки необхідно розв'язати дуже велику кількість диференціальних рівнянь, але, навіть це зробивши, неможливо підставити в загальний розв'язок початкові умови для координат і швидкостей всіх частинок.

По-друге, навіть розв'язавши ці рівняння, практично ми нічого не досягаємо, оскільки при вивченні макроскопічних систем немає можливості на експерименті стежити за механічним станом окремих частинок, який швидко змінюється.

Крім того, знання механічного стану частинок ще нічого не вирішує, оскільки для макроскопічних систем важливим є знання фізичних властивостей, які описуються не механічними параметрами типу координата-імпульс, а такими параметрами, як наприклад, температура, тиск, поляризація і т.п.

Більше того, як показує досвід, ці фізичні властивості макроскопічних систем зовсім не залежать від початкових умов для частинок, тоді як з точки зору механіки така залежність є суттєвою для стану частинок, а отже, мусила б бути і для всієї системи.

Отже, хоча механічний рух частинок в системах з малою і великою кількістю ступенів вільності підлягає одним і тим же законам, наявність великої кількості ступенів вільності приводить до виникнення якісно нових закономірностей, які неможливо описати тільки за допомогою законів механіки.

Вивченням опису цих нових закономірностей і займається термодинаміка і статистична фізика. Проте, слід зазначити, що при цьому вивченні широко використовуються і закони та поняття класичної чи квантової механіки.

Для опису стану макроскопічних систем використовуються параметри, які характерні для систем, що розглядаються як суцільне середовище. Наприклад, об'єм системи, густина речовин, з яких складається система, тиск, температура, вектор поляризації чи намагніченості і т. п.

Такі параметри характеризують так званий **макростан** системи і таких параметрів, як правило, невелике число. Вони називаються **термодинамічними параметрами**.

Під **мікростаном** системи розуміють чисто механічний стан всіх частинок системи. Він описується великою кількістю параметрів, тобто, великою кількістю координат і імпульсів частинок системи.

Досвід показує, що одному і тому ж макростану системи відповідає величезна кількість мікростанів цієї системи.

Розрізняють **термодинамічний і статистичний методи** опису системи.

Термодинамічний метод базується на використанні зв'язків між термодинамічними параметрами та законів їх зміни, які встановлені феноменологічно на експериментах.

Статистичний метод базується на використанні закономірностей руху мікрочастинок системи для обґрунтування спостережуваних зв'язків між термодинамічними величинами. Як правило, обидва методи використовуються взаємопов'язано.

З механіки випливає, що кожна механічна система має енергію, яка є однозначною функцією стану, тобто залежить від координат і імпульсів мікрочастинок.

В термодинаміці відмінність від механіки полягає в тому, що макростан системи (термодинамічний стан) описується іншими параметрами (термодинамічними параметрами), а тому енергія є функцією стану, описуваного саме цими параметрами (тиску, густини, температури і т. п.).

Отже, енергія системи (її прийнято називати **внутрішньою енергією**) завжди є функцією стану системи, тобто, кожному стану відповідає тільки одне значення енергії.

Обернене твердження, взагалі кажучи, може бути неправильним. Одне і те ж значення енергії можуть мати різні макростани (і звичайно, мікростани).

Розрізняють також рівноважний і нерівноважний стани системи. При **рівноважному стані** системи її термодинамічні параметри залишаються незмінними з часом, при цьому мають бути також відсутніми потоки фізичних величин (останнє зумовлює відмінність рівноважного стану від просто стаціонарного стану системи).

Якщо вказані умови порушуються, то стан системи називають **нерівноважним** (хоча він і може бути стаціонарним).

Стан системи може змінюватись під дією зовнішніх відносно системи чинників. Процес зміни стану системи називають **рівноважним (або оборотним)**, якщо термодинамічні параметри системи змінюються нескінченно повільно. В іншому випадку процес називається **нерівноважним (або необоротним)**.

Очевидно, що всі реальні процеси є нерівноважними, і рівноважні процеси можуть бути лише більш або менш хорошим наближенням для опису реальних процесів в системі.

Емпірична температура це температура тіла (системи), яка вимірюється на експерименті з допомогою приладу, який називається термометром. Досвід показує наступне.

Нехай ми маємо два тіла, кожне з яких окремо перебуває в стані термодинамічної рівноваги, але ці їх стани відрізняються. Для прикладу, будемо користуватись варіантом, коли серед параметрів, що визначають стан тіла є тиск (або густина речовини). Можемо, для спрощення, уявляти, що це дві газові системи.

Нехай ці дві системи мають однакову температуру, $t_1=t_2$. Приведемо їх в контакт, тоді, як показує досвід, стани кожної із систем будуть змінюватися, зокрема, будемо бачити, що змінюється тиск в кожній із систем.

Це і не дивно, бо при різних тисках, одна з систем буде розширюватись, а інша стискатись, а отже, буде виконуватись робота, яка, як відомо, визначається виразом $p\Delta V$. Це буде відбуватись до тих пір, поки тиски не вирівняються, так що $p_1=p_2$, а далі обидві системи будуть залишатись в рівновазі.

Ось ця умова, $p_1=p_2$, того, що дві системи будуть в рівновазі, отримала назву умовою **механічної рівноваги**.

Тепер нехай ці дві системи мають різну температуру, але однаковий тиск, $p_1=p_2$, при цьому об'єми систем фіксовані і не можуть змінюватись.

При контакті систем виявляється, що тиск в кожній із систем змінюється до тих пір поки температури систем не стануть рівними, $t_1=t_2$. Після цього кожна з систем залишається в стані термодинамічної рівноваги.

Яка причина того, що при контакті тиски в системах почали змінюватись, хоча об'єми систем і не змінювались?

Ми тепер знаємо, що це відбувається внаслідок такого процесу, який отримав назву **теплообміну**. В цьому випадку, щоб контактуючі системи прийшли до рівноваги, необхідно, щоб температури систем стали рівними, тобто $t_1=t_2$.

А далі вже теплообмін між системами стає відсутнім, бо стан систем не змінюється, тобто, ми маємо так звану **теплову рівновагу** між системами, а умовою цієї теплової рівноваги є рівність температур систем.

Явище теплообміну відсутнє в механіці. Це нове явище, яке має місце лише в термодинамічних (макроскопічних) системах і воно впливає на стан термодинамічної системи.

Тому твердження, що рівновага між термодинамічними системами при їх тепловому контакті (тобто при наявності теплообміну), досягається при рівності температур контактуючих систем, є новим і важливим висновком. Його часто називають **нульовим началом (законом) термодинаміки**.

Звідси також і інший висновок – температура системи є параметром, який визначає стан термодинамічної системи. Отже, температура є однозначною функцією стану системи, як і енергія системи, про що ми говорили раніше.

Є якась мінімальна кількість термодинамічних параметрів, які визначають стан системи. В найпростішому випадку (уявіть собі найпростішу газову систему) таких параметрів два.

Ми ж тепер знаємо для таких систем 4 параметри: внутрішня енергія системи U , температура T (в шкалі Кельвіна), об'єм V , тиск p .

А отже, між цими параметрами має бути зв'язок, тобто, мають бути рівняння, які їх пов'язують.

Ці рівняння називаються **рівняннями стану**. Зокрема, залежність внутрішньої енергії $U = U(p, T)$ чи від інших двох параметрів називається **калоричним рівнянням стану**, а залежність, яка описується функцією $f(p, V, T) = 0$ називається **термічним рівнянням стану**.

І ще одне. Ми часто будемо розглядати систему і процеси в ній, які відбуваються при постійній температурі. Для забезпечення постійності температури в системі вводиться поняття термостату.

Термостат – це дуже велика система, в якій знаходиться наша досліджувана система, з якою термостат знаходиться в тепловій рівновазі, забезпечуючи постійність її температури. Внаслідок великих розмірів термостату стан нашої системи не впливає на стан термостату.

Отже, з експериментів ми бачимо, що внаслідок теплообміну змінюється термодинамічний стан кожної з контактуючих систем.

Оскільки внутрішня енергія системи є функцією її стану, то можна стверджувати, що внутрішня енергія системи може змінюватись не тільки внаслідок виконання над системою роботи, але й внаслідок теплообміну чи, що те саме, внаслідок передачі системі тепла.

Під **теплом** (теплотою) розуміється та кількість енергії, яка передана системі внаслідок теплового випромінювання (теплообміну з іншим тілом, навколишнім середовищем).

Таким чином, ми можемо записати, що зміна внутрішньої енергії системи ΔU зумовлена двома складовими – кількістю виконаної над системою роботи, A , і кількістю переданого системі тепла, Q , або математично,

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

Однак, є проблема, яка полягає в наступному.

Ми знаємо одиниці виміру енергії і роботи, вони однакові, в системі СІ це *джоуль*. Щоб скористатись наведеною формулою, тепло теж має вимірюватись в джоулях.

Проте поняття теплообміну, а отже і тепла з самого початку пов'язувалось лише з температурою. При дослідженні теплових явищ з самого початку вводилось кількісне поняття тепла через теплоємність тіл: теплоємністю тіла називається кількість тепла, яке слід надати тілу, щоб підвищити його температуру на один градус.

Для цього вводилась одиниця тепла, калорія: кількість тепла, яке слід надати 1 граму води, щоб підвищити його температуру на один градус.

Отже, робота вимірюється в джоулях, тепло в калоріях. Чи є ці одиниці еквівалентними, оскільки вони вимірюють дуже різні явища, роботу і теплоту?

Щоб це встановити, потрібно показати, що виконуючи роботу, можна підвищити температур тіла так, як це досягається при передачі тілу тепла. Це і було в свій час (1842-47 рр.) показано Ю. Мейером, Дж. Джоулем і Г. Гельмгольцем. Вони встановили так званий механічний еквівалент теплоти, A/Q , кількість роботи A необхідної для того, щоб підвищити температуру тіла на ту ж саму кількість градусів, що й тепло кількістю Q : він дорівнює $A/Q = 4,185 \text{ Дж/кал}$.

Ось тепер ми можемо подавати A і Q в одних і тих же одиницях, а отже можемо користуватись вказаною вище формулою для зміни енергії системи. Ця формула носить назву **першого начала термодинаміки** і читається вона так:

Зміна внутрішньої енергії системи відбувається внаслідок виконання над системою роботи і передачі системі тепла.

Перше начало термодинаміки іноді формулюється у вигляді твердження перевіреного на дослідах про неможливість вічного двигуна першого роду:

неможливо створити такий періодично діючий пристрій, який здійснював би роботу тільки за рахунок власної енергії, тобто, без запозичення енергії ззовні.

Це твердження витікає з отриманої нами формули $\Delta U = A + Q$, яку ми запишемо для нескінченно малих кількостей фізичних величин

$$dU = dA + dQ.$$

Тут dU - зміна внутрішньої енергії системи, повний диференціал; dA і dQ - невеликі кількості роботи і тепла (*не диференціали, тобто, не прирости!*).

Дійсно, інтегруючи це рівняння по замкнутому циклу, матимемо

$$\oint dU = \oint dA + \oint dQ = 0$$

Або

$$A = \oint dA = -\oint dQ = -Q.$$

Тобто, якщо немає підводу теплоти ззовні, $Q=0$, то немає і роботи, $A=0$.

Говорячи про зміну внутрішньої енергії системи малось на увазі, що склад системи не змінюється, зокрема, що не змінюється число частинок в системі. Якщо ж в систему можуть надходити (чи виходити) частинки, то це теж може змінювати її внутрішню енергію. Тому перше начало термодинаміки має і більш загальне формулювання

$$\Delta U = A + Q + K,$$

де K - кількість енергії, яка привноситься частинками, що проходять через границі системи.

Більш загальноприйнятим є формулювання у вигляді застосовному при використанні диференціального числення, тобто, для дуже малих кількостей фізичних величин. Воно має вигляд

$$dU = dA + dQ + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i$$

Тут dN_i - зміна числа частинок i -го сорту в системі внаслідок їх руху через границі системи, μ_i - так званий хімічний потенціал частинки i -го сорту, тобто, це енергія,

яку привносить одна частинка в систему; підсумовування йде по всіх сортах частинок.

Для найпростішого випадку, який ми найчастіше будемо використовувати при розрахунках, робота $dA = -pdV$.

На завершення ще раз сформулюємо перше начало термодинаміки, але уже з врахуванням зміни числа частинок в системі:

Зміна внутрішньої енергії системи відбувається внаслідок виконання над системою роботи, передачі системі тепла і зміни в системі числа частинок.

Лекція 2.

Другий закон термодинаміки. Термодинамічне означення ентропії. Термодинамічна температура. Другий закон при нерівноважних процесах. Нерівність Клаузіуса. Умови термодинамічної рівноваги ізольованих систем.

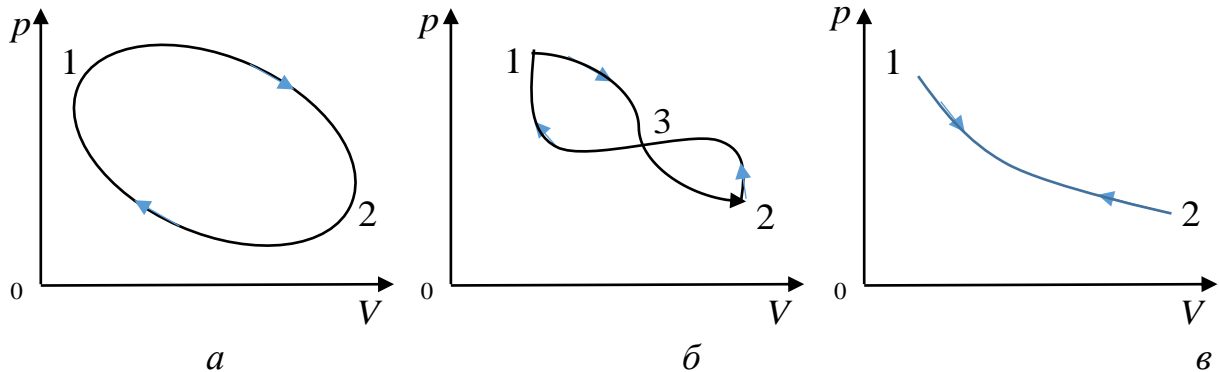
Оскільки внутрішня енергія є функцією стану системи, то, згідно першого начала термодинаміки для замкнутої системи (немає обміну частинками з термостатом), для будь-якого термодинамічного циклу матимемо

$$\oint dU = -\oint pdV + \oint dQ = 0$$

Якщо теплообмін при цьому відсутній, тобто, процес адіабатичний ($dQ = 0$), то повинна виконуватись рівність

$$\oint pdV = 0.$$

Є три варіанти виду цього циклу в координатах p і V :



Варіанти a і b не відповідають умові $\oint pdV = 0$ (у варіанті b інтеграл має бути нульовим для кожного з циклів 1-3-1 і 3-2-3, бо для кожного з них $\oint dU = 0$).

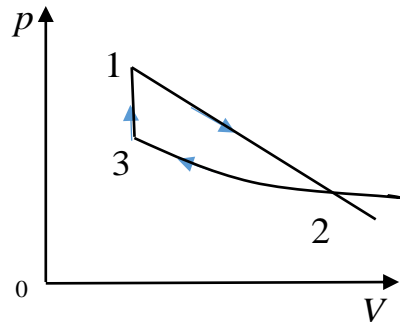
Отже, можливий тільки варіант v , а це значить, що існує така функція $s(p, V)$, яка залишається сталою при адіабатичному процесі, бо тоді умова $s(p, V) = const$ визначає неявну залежність $p(V)$ для певного адіабатичного процесу.

Знайдена з умови $s(p, V) = const$ залежність $p = p(V)$ називається рівнянням адіабати.

Функція $s = s(p, V)$ є однозначною функцією стану. Однозначність означає, що графіки двох адіабат не можуть перетинатися, бо тоді б в точці перетину одному

і тому ж стану (одним і тим же значенням p і V) відповідало б два значення функції $s(p,V)$: $s(p,V) = s_1$ і $s(p,V) = s_2$.

Доведення проведемо від супротивного. Нехай адіабати $s(p,V) = s_1$ і $s(p,V) = s_2$ перетинаються (див. рисунок):



Розглянемо замкнений цикл із двох адіабат 1-2, 2-3 і ізохоричного процесу 3-1.

На ділянках адіабат не було обміну теплом з навколишнім середовищем, але система виконувала роботу (зростає об'єм), а на ізохоричній ділянці відсутня робота, але система отримувала тепло (тиск зростає).

Тоді для цього циклу маємо

$$\oint dU = \oint dA + \oint dQ = 0$$

$$A = \int dA = -\int dQ = -Q$$

Отже, в результаті циклу система виконала роботу за рахунок теплоти отриманої від зовнішнього джерела на ділянці 3-1 ($A = -Q$, тобто від'ємне, а це і значить, що виконала роботу система, а не над нею виконана робота).

Повторюючи цей цикл багаторазово, ми мали б періодично пристрій, який брав би теплоту ззовні і повністю перетворював її на роботу. Такий пристрій дістав назву вічного двигуна 2-го роду.

Як показали багаточисельні експерименти, такий двигун не можливий. **Твердження про неможливість вічного двигуна 2-го роду є одним з варіантів формулювання так званого другого начала термодинаміки.**

Отже, з експериментів випливає, що кожен стан системи можна характеризувати фізичною величиною, яка зберігається при адіабатичних процесах. Ця величина отримала назву *ентронія*.

Так введене поняття ентропії не визначає її однозначно. Дійсно, якщо взяти довільну монотонну і однозначну функцію S від ентропії s , $S = f(s)$, то з умови $s = const$ витікає, що S також постійна, а отже, її теж можна називати ентропією. Це значить, що ми просто переходимо до іншої шкали виміру ентропії.

Користуючись цією свободою у виборі шкали виміру ентропії, означимо ентропію так, щоб вона була адитивною величиною, тобто, щоб ентропія складної системи дорівнювала сумі ентропій її частин.

Покажемо, що це можливо. Для цього поділимо систему на дві частини і виберемо за незалежні змінні (які визначають стан системи) ентропію і об'єм.

Оскільки внутрішня енергія системи є адитивною величиною, то матимемо

$$U = U_1(s_1, V_1) + U_2(s_2, V_2),$$

де $U_i(s_i, V_i)$ - енергія частин системи.

Диференціал енергії має вигляд

$$dU = \left(\frac{\partial U_1}{\partial s_1} \right)_{V_1} ds_1 + \left(\frac{\partial U_2}{\partial s_2} \right)_{V_2} ds_2 + \left(\frac{\partial U_1}{\partial V_1} \right)_{s_1} dV_1 + \left(\frac{\partial U_2}{\partial V_2} \right)_{s_2} dV_2$$

Оскільки $p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)$, то враховуючи умову механічної рівноваги $p_1 = p_2 = p$, вираз для dU можна переписати так

$$dU = dQ - pdV,$$

де $V = V_1 + V_2$, $dQ = \left(\frac{\partial U_1}{\partial s_1} \right)_{V_1} ds_1 + \left(\frac{\partial U_2}{\partial s_2} \right)_{V_2} ds_2$.

Введемо позначення $\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_V$, тоді $dQ = \lambda ds = \lambda_1 ds_1 + \lambda_2 ds_2$ або

$$ds = \frac{dQ}{\lambda} = \frac{\lambda_1}{\lambda} ds_1 + \frac{\lambda_2}{\lambda} ds_2$$

Розглядатимемо тепер $\lambda, \lambda_1, \lambda_2$ як функції ентропії і температури. Згідно нульового начала термодинаміки, в рівновазі температури обох частин системи рівні, а тому у нижче наведених виразах повинна входити одна і та ж температура t :

$$\lambda_1(s_1, t) = \left(\frac{\partial U_1}{\partial s_1} \right)_{V_1}, \quad \lambda_2(s_2, t) = \left(\frac{\partial U_2}{\partial s_2} \right)_{V_2}, \quad \lambda(s, t) = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_V$$

Оскільки s і t незалежні змінні, то $\partial s / \partial t = 0$ і у формулі $ds = \frac{dQ}{\lambda} = \frac{\lambda_1}{\lambda} ds_1 + \frac{\lambda_2}{\lambda} ds_2$ відношення $\frac{\lambda_1(s_1, t)}{\lambda(s, t)}, \frac{\lambda_2(s_2, t)}{\lambda(s, t)}$ не повинні залежати від t . Тому ці відношення можна записати ще так:

$$\frac{\lambda_1(s_1, t)}{\lambda(s, t)} = \frac{\lambda_1(s_1, 0)}{\lambda(s, 0)}, \quad \frac{\lambda_2(s_2, t)}{\lambda(s, t)} = \frac{\lambda_2(s_2, 0)}{\lambda(s, 0)}$$

Звідси отримуємо, що

$$\frac{\lambda_1(s_1, t)}{\lambda_1(s_1, 0)} = \frac{\lambda(s, t)}{\lambda(s, 0)} = \frac{\lambda_2(s_2, t)}{\lambda_2(s_2, 0)}$$

Ця рівність можлива лише тоді, коли $\frac{\lambda_1(s_1, t)}{\lambda_1(s_1, 0)} = \frac{\lambda(s, t)}{\lambda(s, 0)} = \frac{\lambda_2(s_2, t)}{\lambda_2(s_2, 0)} = \varphi(t)$, а отже,

$$\lambda_1 = \varphi(t) f_1(s_1), \quad \lambda_2 = \varphi(t) f_2(s_2), \quad \lambda = \varphi(t) f(s) \quad .$$

Тут введено позначення $\lambda_1(s_1, 0) = f_1(s_1), \quad \lambda_2(s_2, 0) = f_2(s_2), \quad \lambda(s, 0) = f(s)$.

Отже, формула $ds = \frac{\lambda_1}{\lambda} ds_1 + \frac{\lambda_2}{\lambda} ds_2$ тепер переписеться так:

$$f(s) ds = f_1(s_1) ds_1 + f_2(s_2) ds_2$$

Користуючись довільністю у виборі шкали ентропії, визначимо нову ентропію S як

$$dS = f(s)ds, \quad dS_1 = f_1(s_1)ds_1, \quad dS_2 = f_2(s_2)ds_2$$

Тоді попередній вираз можна записати у вигляді

$$dS = dS_1 + dS_2 = d(S_1 + S_2).$$

Тобто, ентропію можна визначити так, щоб вона була адитивною: $S = S_1 + S_2$.
Надалі ми користуватимуся саме таким означенням ентропії.

З'ясуємо тепер, який вигляд буде мати умова термічної рівноваги, якщо ентропія є адитивною величиною. Візьмемо за незалежні змінні ентропію і об'єм. Запишемо

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

Позначимо $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$. Порівнюючи цей вираз для dU з виразом $dU = dQ - pdV$, маємо, що

$$dQ = TdS, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S,$$

а отже, $dU = TdS - pdV$.

Оскільки $U = U_1 + U_2$, то

$$dU = dU_1 + dU_2 = T_1 dS_1 - p_1 dV_1 + T_2 dS_2 - p_2 dV_2$$

Враховуючи, що $V = V_1 + V_2$, $S = S_1 + S_2$, $p_1 = p_2 = p$, матимемо

$$dU = (T_1 - T_2) dS_{11} + T_2 dS - pdV$$

Порівнюючи цю формулу з $dU = TdS - pdV$, маємо, що $T_1 = T_2 = T$.

Отже, в стані термодинамічної рівноваги величини T_1 і T_2 набувають однакових значень. Величина $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_v$ називається **абсолютною або термодинамічною температурою**.

Очевидно, що $T = f(t)$, оскільки рівність емпіричних температур повинна означати і рівність термодинамічних температур.

Можна показати (див. рекомендовану літературу), що термодинамічна температура є однозначною функцією стану системи, тобто, кожному стану системи відповідає тільки одне значення термодинамічної температури.

Підводячи підсумок, відмітимо, що базуючись на неможливості вічного двигуна 2-го роду, стало можливим ввести таку нову фізичну величину як ентропія.

Ентропія є однозначною і адитивною функцією стану системи, яка не змінюється при адіабатичних процесах. Її зміна при інших рівноважних процесах визначається формулою $dS = \frac{dQ}{T}$.

В цьому і полягає друге начало термодинаміки для рівноважних систем в його альтернативному (до вічного двигуна 2-го роду) формулюванні.

Отже, при рівноважних процесах ми мали для зміни ентропії вираз $dS = \frac{dQ}{T}$.

Розглянемо тепер поведінку ентропії, коли в системі мають місце нерівноважні процеси.

Для цього розглянемо систему, що знаходиться в стані термодинамічної рівноваги, який будемо характеризувати температурою T_1 і ентропією S_{noc} : (T_1, S_{noc}) .

Приведемо цю систему в контакт з термостатом, який має температуру T , в результаті чого система перейде в стан (T, S_k) , обмінявшись з термостатом певною кількістю теплоти q .

Потім за допомогою рівноважного ізотермічного процесу приведемо систему в стан з початковою ентропією (T, S_{noc}) . При цьому система виконає роботу A^T і одержить кількість теплоти $T(S_{noc} - S_k)$.

Далі, ізолювавши систему від термостата, шляхом рівноважного адіабатичного процесу переведемо її в початковий стан $(T_1, S_{\text{поч}})$ за рахунок роботи A^S .

Таким чином, система здійснила замкнений цикл, початкова ділянка якого (обмін теплом q з термостатом) є нерівноважною.

Згідно з першим началом термодинаміки внутрішня енергія системи не змінилася, а тому маємо

$$q + T(S_{\text{поч}} - S_{\text{к}}) + A^T + A^S = 0.$$

Виходячи з цієї рівності, можна було б вважати, що система виконала роботу $A = A^T + A^S$ за рахунок теплоти $Q = q + T(S_{\text{поч}} - S_{\text{к}})$ отриманої від термостата:

$$A = -Q.$$

Однак, оскільки досліди показують, що будь-яка система не може виконувати роботу тільки за рахунок теплоти, отриманої від одного і того ж тіла (термостата), то повинно бути $A \geq 0$.

Тоді маємо, що

$$Q = q + T(S_{\text{поч}} - S_{\text{к}}) \leq 0.$$

Це вираз зручно переписати для нескінченно малих величин. Вважаючи T_1 і T близькими, позначимо $q = dQ$, а $S_{\text{к}} - S_{\text{поч}} = dS$ і матимемо

$$dS \geq \frac{dQ}{T}.$$

Це співвідношення називається *нерівністю Клаузіуса*. На його основі можна зробити наступний висновок:

в ізольованій системі в результаті необоротних процесів ентропія системи може тільки збільшуватись, набуваючи максимального значення в стані рівноваги.

Сформульоване твердження часто називають **другим началом термодинаміки для нерівноважних систем**.

Звідси ми маємо і умову термодинамічної рівноваги ізольованої системи ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$, $\{N_i\} = \text{const}$): в рівноважному стані ентропія системи повинна мати максимум, тобто, $\delta S = 0$, $\delta^2 S < 0$.

Це необхідна і достатня умови термодинамічної рівноваги ізольованої системи.

Лекція 3.

Третій закон термодинаміки. Поведінка ентропії та інших термодинамічних величин поблизу абсолютного нуля температур. Теплова теорема Нернста.

Розглянемо поведінку ентропії та інших термодинамічних величин поблизу абсолютного нуля температури.

З означення теплоємності маємо

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$$

Звідси

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{C_v}{T}$$

Крім того, оскільки вираз $dU = TdS - pdV$ є повним диференціалом, то буде повним диференціалом також і вираз

$$dF = d(U - TS) = -SdT - pdV$$

Тоді з рівності змішаних похідних $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$ витікає, що

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

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

Вимірюючи на експерименті $\frac{C_v}{T}$ і $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$, ми знатимемо похідні $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$ і $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$, а отже, зможемо обчислити ентропію $S(V, T)$.

Скористувавшись виразом $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{C_v}{T}$ можна знайти залежність ентропії від температури при фіксованому об'ємі:

$$S(V, T) - S(V, T_1) = \int_{T_1}^T \frac{C_v(T')}{T'} dT'$$

При цьому треба знати значення ентропії при якомусь одному значенні температури T_1 .

Запишемо цей вираз при іншому значенні об'єму V_1

$$S(V_1, T) - S(V_1, T_1) = \int_{T_1}^T \frac{C_v(T')}{T'} dT'$$

Тоді для різниці цих виразів матимемо

$$S(V, T) - S(V_1, T) + \Delta S(T_1) = \int_{T_1}^T \frac{\Delta C(T')}{T'} dT',$$

де $\Delta S(T_1) = S(V_1, T_1) - S(V, T_1)$, $\Delta C(T') = C_v(V, T') - C_v(V_1, T')$.

Величину $S(V, T) - S(V_1, T)$ можна виразити через теплоту Q , яка виділяється (або поглинається) при ізотермічному розширенні (або стиску) системи:

$$S(V, T) - S(V_1, T) = \frac{Q}{T}$$

Тоді матимемо

$$\frac{Q}{T} + \Delta S(T_1) = \int_{T_1}^T \frac{\Delta C(T')}{T'} dT'$$

Тут усі величини, за винятком $\Delta S(T_1)$ вимірюються експериментально.

Отже, ця формула дає можливість, використовуючи експериментальні результати, обчислювати $\Delta S(T_1)$, тобто, зміну залежності ентропії від об'єму при фіксованій температурі.

При дослідженні поведінки $\Delta S(T_1)$ при $T_1 \rightarrow 0$ експерименти показали, що $\Delta S(T_1) \rightarrow 0$ при $T_1 \rightarrow 0$.

Це означає, що $S(V, 0) = S(V_1, 0)$ або, іншими словами, величина $S(V, T_1)$ при $T_1 \rightarrow 0$ не залежить від об'єму, тобто, $S(V, 0) = S_0 = const$.

Отже, можна записати, що

$$S(V, T) = \int_0^T \frac{C_v(T')}{T'} dT' + S_0.$$

Виходячи з цих експериментальних результатів, Нернст висловив гіпотезу (1906), яка підтвердилася в багатьох експериментах:

значення ентропії при $T=0$ не залежить ні від термодинамічних параметрів системи, ні від її фізико-хімічних властивостей.

В зв'язку з цим, можна сформулювати так зване *третє начало термодинаміки*:

Ентропія системи при наближенні температури до абсолютного нуля прямує до постійного значення, яке не залежить ні від термодинамічних параметрів системи, ні від її фізико-хімічних властивостей.

Воно іноді називається *тепловою теоремою Нернста*.

Оскільки на дослідах завжди вимірюється лише різниця ентропій, то це граничне при $T=0$ значення ентропії можна взяти рівним нулеві, тобто, користуватись для ентропії формулою

$$S(V, T) = \int_0^T \frac{C_v(T')}{T'} dT'$$

З отриманої формули випливає декілька наслідків, які допускають експериментальну перевірку.

Наприклад, оскільки $S(V, 0) = 0$, то $C_v(T) \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Або ще один приклад:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \int_0^T \frac{1}{T'} \frac{\partial C_v(V, T')}{\partial V} dT'$$

Звідси випливає, що $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

Ці наслідки третього начала термодинаміки підтверджуються експериментально.

Розглянемо тепер детальніше необхідну умову термодинамічної рівноваги ізольованої системи ($U=const$, $V=const$, $\{N_r\}=const$), яка, як ми встановили в попередній лекції, має вигляд $\delta S = 0$, тобто ентропія повинна мати екстремум в стані термодинамічної рівноваги.

Ентропія такої системи є функцією її енергії U , об'єму V і числа частинок кожного сорту N_r : $S(U, V, \{N_r\})$.

Оскільки ентропія адитивна, то, розглядаючи систему як сукупність окремих частин, можемо записати

$$S(U, V, \{N_r\}) = \sum_{i=1}^n S_i(U_i, V_i, \{N_{ri}\}),$$

причому

$$\sum_{i=1}^n U_i = U = \text{const}, \quad \sum_{i=1}^n V_i = V = \text{const}, \quad \sum_{i=1}^n N_{ri} = N_r = \text{const}$$

Скористаємось методом невизначених множників Лагранжа для знаходження умовного екстремуму функції багатьох змінних. Для цього сконструюємо функцію Лагранжа, яка має наступний вигляд:

$$L = S - \lambda \left(\sum_{i=1}^n U_i - U \right) - \lambda_0 \left(\sum_{i=1}^n V_i - V \right) - \sum_{r=1}^k \lambda_r \left(\sum_{i=1}^n N_{ri} - N_r \right)$$

Тут $-\lambda$, λ_0 , λ_r невизначені множники.

Далі запишемо першу варіацію функції Лагранжа і прирівняємо її до нуля.

$$\delta L = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i} \delta U_i + \frac{\partial S_i}{\partial V_i} \delta V_i + \sum_{r=1}^k \frac{\partial S_i}{\partial N_{ri}} \delta N_{ri} - \lambda \delta U_i - \lambda_0 \delta V_i - \sum_{r=1}^k \lambda_r \delta N_{ri} \right) = 0$$

Врахуємо також, що з $dU_i = T_i dS_i - p_i dV_i + \sum_{r=1}^k \mu_{ri} dN_{ri}$ витікають співвідношення

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial N_r} \right)_{U_i, V_i, \dots} = -\frac{\mu_{ri}}{T_i}, \quad \left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i} \right)_{V_i, \dots} = \frac{1}{T_i}, \quad \left(\frac{\partial S_i}{\partial V_i} \right)_{U_i, \dots} = \frac{p_i}{T_i}$$

Тоді маємо

$$\delta L = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{1}{T_i} - \lambda \right) \delta U_i + \left(\frac{p_i}{T_i} - \lambda_0 \right) \delta V_i - \sum_{r=1}^k \left(\frac{\mu_{ri}}{T_i} + \lambda_r \right) \delta N_{ri} \right] = 0$$

Звідси, оскільки варіації δU_i , δV_i , δN_{ri} незалежні, маємо

$$\frac{1}{T_i} = \lambda, \frac{p_i}{T_i} = \lambda_0, \frac{\mu_{ri}}{T_i} = -\lambda_r.$$

Тобто, отримуємо необхідні умови рівноваги термодинамічної системи:

- 1) тиск у будь-якій частині системи повинен бути однаковим;
- 2) температура у будь-якій частині системи повинен бути однаковою;
- 3) хімічний потенціал частинок кожного сорту у будь-якій частині системи повинен бути однаковим.

Зауважимо, що ці умови є наслідками другого начала термодинаміки, а отже, експериментальний закон рівності температур при рівновазі (тобто, нульове начало термодинаміки) можна було б не розглядати як фундаментальний закон.

Проте, слід мати на увазі, що без нульового начала термодинаміки не можна було б встановити друге начало термодинаміки.

Лекція 4.

Основні положення статистичної фізики. Фазовий простір. Усереднення по ансамблю. Ергодична гіпотеза. Метод Гіббса. Мікроканонічний розподіл.

Як вже відмічалось, при великій кількості частинок у системи з'являються якісно нові закономірності, які не можуть бути зведені до чисто механічних закономірностей. Це так звані статистичні закономірності і їх специфічність полягає в тому, що вони втрачають всякий зміст при переході до систем з невеликим числом степенів вільності (невеликим числом частинок).

Звертаючись до основних положень класичної статистичної фізики, перш за все, вводиться поняття фазового простору.

Це простір координат і імпульсів всіх частинок системи, які ми будемо позначати q_i і p_i , де i пробігає значення від одиниці до s , де s – число степенів вільності системи.

Кожна точка фазового простору, відповідаючи певним значенням координат q_i і імпульсів p_i , зображає собою певний стан системи.

З часом стан системи змінюється і фазова точка системи буде описувати деяку **фазову траєкторію**.

Ця траєкторія буде дуже складною, внаслідок випадкової і складної взаємодії між частинками і, взагалі кажучи, при достатньо великому часі спостереження за системою, заповнить весь фазовий простір.

Далі для короткості, будемо позначати p і q весь набір імпульсів і координат частинок, p_i, q_i .

Розглянемо деякий малий об'єм фазового простору $d\Gamma = dp_1 dp_2 \dots dp_s dq_1 dq_2 \dots dq_s \equiv dpdq$, який відповідає координатам q_i і імпульсам p_i , які лежать в інтервалах $(q_i, q_i + dq_i), (p_i, p_i + dp_i)$.

Можна стверджувати, що протягом достатньо великого проміжку часу через цей об'єм багато разів пройде траєкторія системи. Тому, після цих спостережень, можна ввести ймовірність того, що координати і імпульси частинок системи попадуть в цей об'єм:

$$dw = \rho(p_1, p_2, \dots, p_s, q_1, q_2, \dots, q_s) d\Gamma \equiv \rho(p, q) d\Gamma.$$

Функцію $\rho(p, q)$, яка відіграє роль густини розподілу ймовірності знаходження системи в фазовому просторі, називають просто *функцією розподілу*.

Вона, очевидно, має задовольняти умову нормування

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

Знаходження цієї функції є основною задачею статистичної фізики.

Якщо функція $\rho(p, q)$ відома, то ми можемо визначити середнє статистичне значення любої величини $f(p, q)$, яка залежить від стану системи:

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

Дійсне значення фізичної величини залежить від часу і спостерігаючи за нею достатньо великий проміжок часу ми могли б знайти її середнє значення

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

Проте, в силу самого означення густини ймовірності, очевидно, що статистичне усереднення еквівалентне усередненню по часу.

$$\int f(p, q) \rho(p, q) d\Gamma = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt$$

Для знаходження $\rho(p, q)$ зручно користуватись поняттям *статистичного ансамблю*.

Під таким ансамблем розуміють велике число систем, які мають ту ж саму структуру, що і розглядувана система, але різні можливі початкові умови для частинок системи.

Тоді, розглядуваний елемент об'єму фазового простору $d\Gamma$ в кожен момент часу буде заповнений від всіх систем ансамблю всіма можливими траєкторіями системи, які б ми мали, беручи лише одну систему, але розглядаючи її на дуже великому проміжку часу.

Тому при статистичному усередненні з функцією $\rho(p, q)$ мають на увазі **усереднення**, як прийнято говорити, **по статистичному ансамблю**.

Рівність середнього по ансамблю середньому по великому проміжку часу називають **ергодичною гіпотезою** (або теоремою).

Метод, при якому для знаходження середніх значень фізичних величин використовується ергодична гіпотеза, тобто, замість вирахування середнього по часу вираховується середнє по статистичному ансамблю (його ще називають ансамблем Гіббса), часто називають **методом Гіббса** (він його запропонував в 1902 р.).

Для використання цього методу потрібно знати функцію розподілу $\rho(p, q)$.

Щоб знайти рівняння для цієї функції, скористаємось тим, що рух фазових точок можна розглядати, як течію "газу" в $2s$ -мірному фазовому просторі і застосувати відоме рівняння неперервності для густини "газу"

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

Узагальнення його на випадок $2s$ -мірного простору

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \dot{x}_i) = 0, \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right] = 0$$

Розкриваємо похідні

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

Використовуємо рівняння Гамільтона

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

де H – функція Гамільтона системи. Отримуємо

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

а отже рівняння для $\rho(p, q)$ - **рівняння Ліувілля**:

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

Або

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

Таким чином, функція розподілу залишається постійною вздовж фазової траєкторії системи (**теорема Ліувілля**).

Зауважимо, що ці рівняння і їх наслідок справедливі для замкнутої системи, коли рух фазових точок описується рівняннями, які містять координати і імпульси тільки частинок системи.

Розв'язати це рівняння не є можливим, але, якщо розглядати тільки стаціонарні стани, то можна бачити, що $\rho(p, q)$ задовольняє рівнянню

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

де $[\rho, H]$ - дужка Пуассона, а отже є інтегралом руху або, що теж саме, залежить від інтегралів руху системи.

Розіб'ємо нашу систему на дві підсистеми.

Для кожного моменту часу взаємодію між цими рівноважними підсистемами можна вважати слабкою, а отже, функцію розподілу для всієї системи можна записати у вигляді добутку функцій розподілу для кожної з підсистем.

Звичайно, з часом ця навіть слабка взаємодія може привести до сильного впливу однієї підсистеми на іншу, але при усередненні по ансамблю функція ρ описує стан системи для кожного моменту часу, а не відповідає тому чи іншому проміжку часу.

Отже, $\rho = \rho_1 \rho_2$, а тоді

$$\ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2$$

Таким чином, $\ln \rho$ є адитивною величиною.

Як відомо з механіки, є всього 7 незалежних адитивних інтегралів руху: енергія, три компоненти вектору імпульсу і три компоненти вектору моменту імпульсу системи.

Таким чином, статистичні властивості замкнутої системи, тобто, її статистичний розподіл ρ визначається лише сімома адитивними інтегралами руху.

Тому функцією розподілу має бути функція, яка дорівнює деякій постійній ($\rho = const$) для всіх тих точок фазового простору, які відповідають заданим постійним значенням енергії U , імпульсу \vec{P} і моменту імпульсу \vec{M} , і рівною нулю ($\rho = 0$) для всіх інших точок.

Однак, потрібно зробити уточнення. Справа в тому, що точки, які визначаються рівняннями

$$H(p, q) = U, \quad \vec{P}(p, q) = \vec{P}_0, \quad \vec{M}(p, q) = \vec{M}_0,$$

лежать в фазовому просторі розмірністю $2s$ на деякій гіперповерхні розмірністю $2s-7$.

А тому, щоб інтеграл $\int \rho(p, q) d\Gamma$, який дає ймовірність знаходження системи в деякому фазовому об'ємі був відмінним від нуля (бо буде інтегрування по поверхні, яка має нульовий об'єм), необхідно, щоб функція ρ у точках гіперповерхні була рівною нескінченності. Тому правильний запис функції розподілу має бути таким

$$\rho = const \cdot \delta(H - U) \cdot \delta(\vec{P} - \vec{P}_0) \cdot \delta(\vec{M} - \vec{M}_0)$$

Отриманий розподіл називається *мікроканонічним*.

Якщо розглядати систему в стані спокою, то імпульс і момент імпульсу вже не є інтегралами руху і статистичний стан системи визначається тільки енергією системи, а функція розподілу має вигляд

$$\rho = const \cdot \delta(H(p, q) - U).$$

Підставимо цей вираз в умову нормування і отримаємо, що

$$const = \frac{1}{\int \delta(H(p,q) - U) d\Gamma}$$

Позначимо цей інтеграл

$$\Omega(U) = \int \delta(H(p,q) - U) d\Gamma.$$

Тоді мікромканонічний розподіл запишеться як

$$\rho = \frac{\delta(H(p,q) - U)}{\Omega(U)}$$

Щоб в'яснити зміст величини $\Omega(U)$, введемо функцію

$$\Gamma(U) = \int_0^U \Omega(x) dx$$

Підставляємо сюди $\Omega(x) = \int \delta(H(p,q) - x) d\Gamma$ і матимемо

$$\begin{aligned} \Gamma(U) &= \int_0^U \Omega(x) dx = \int_0^U \left[\int \delta(H(p,q) - x) d\Gamma \right] dx = \int \left[\int_0^U \delta(H(p,q) - x) dx \right] d\Gamma = \\ &= \int_{H(p,q) \leq U} d\Gamma = \int_{H(p,q) \leq U} dp_1 dp_2 \dots dp_s dq_1 dq_2 \dots dq_s \end{aligned}$$

Таким чином, $\Gamma(U)$ це число мікростанів під гіперповерхнею постійної енергії (вона замкнута, оскільки енергія інваріантна відносно зміни знаку імпульсів).

Тоді з формули $\Gamma(U) = \int_0^U \Omega(x) dx$ витікає, що

$$\Omega(U) = \frac{d\Gamma(U)}{dU}$$

Тобто, $\Omega(U)$ це **енергетична густина мікростанів** - число мікростанів в одиничному околі біля енергії U (бо $d\Gamma(U) = \Omega(U) dU$ це приріст числа мікростанів, коли енергія зростає на dU). $\Omega(U)$ часто називають **термодинамічною вагою** макроскопічного стану системи з енергією U .

Лекція 5.

Принцип Больцмана (статистичне визначення ентропії). Канонічний розподіл Гіббса. Статистичний інтеграл, вільна енергія Гельмгольца. Великий канонічний розподіл Гіббса. Велика статистична сума, великий термодинамічний потенціал. Зв'язок термодинаміки зі статистичною фізикою.

Як можна показати (див. підручники Ландау чи Федорченка), $\Omega(U)$ є адіабатичним інваріантом, тобто $\Omega(U)$ не змінюється при рівноважних процесах за відсутності теплообміну з навколишнім середовищем (термостатом).

Крім того, якщо, наприклад, система складається з двох підсистем, число мікростанів яких дорівнює $\Omega_1(U_1)$ і $\Omega_2(U_2)$, то при фіксованому мікростані першої частини число мікростанів другої частини дорівнюватиме $\Omega_2(U_2)$, а отже, повна кількість мікростанів всієї системи дорівнюватиме добутку

$$\Omega(U) = \Omega_1(U_1)\Omega_2(U_2),$$

при цьому $U = U_1 + U_2$.

Отже, $\ln \Omega(U)$ є адитивною функцією, яка залишається незмінною при адіабатичних процесах. Це ті вимоги, які ми ставили до ентропії. Тому в статистичній фізиці дають своє означення ентропії, а саме,

$$S(U) = k_B \ln \Omega(U)$$

Це статистичне означення ентропії ще називають *принципом Больцмана*.

Здобуті на основі цього принципу теоретичні результати збігаються з експериментальними даними, а отже і результатами, що базуються на термодинамічному означенні ентропії.

Розглянемо тепер систему з гамільтоніаном $H(p, q)$, яка знаходиться в тепловій рівновазі з термостатом, що має гамільтоніан $H_t(P, Q)$.

Тоді

$$H(p, q) + H_t(P, Q) = E_0,$$

де E_0 – сумарна енергія системи і термостата.

Для цієї об'єднаної системи можна записати мікροканонічний розподіл

$$\rho(p, q, P, Q) = \frac{\delta(H(p, q) + H_t(P, Q) - E_0)}{\Omega(E_0)}$$

Якщо проінтегрувати $\rho(p, q, P, Q)$ по всім мікростанам термостата, то отримаємо функцію пропорційну функції розподілу тільки для системи, $\rho(p, q)$, тобто,

$$\rho(p, q) = \frac{1}{z} \int \rho(p, q, P, Q) dP dQ$$

Тут для коефіцієнта пропорційності введено позначення $\frac{1}{z}$.

Підставимо $\rho(p, q, P, Q)$ і маємо:

$$\begin{aligned} \rho(p, q) &= \frac{1}{z} \frac{1}{\Omega(E_0)} \int \delta(H(p, q) + H_t(P, Q) - E_0) dP dQ = \\ &= \frac{1}{z} \frac{1}{\Omega(E_0)} \int \delta[H_t(P, Q) - (E_0 - H(p, q))] dP dQ = \frac{1}{z} \frac{\Omega(E_0 - H(p, q))}{\Omega(E_0)} \end{aligned}$$

Ми тут врахували, що при інтегруванні маємо вираз аналогічний отриманому раніше виразу $\Omega(x) = \int \delta(H(p, q) - x) d\Gamma$.

Використавши статистичне означення ентропії, $S(U) = k_B \ln \Omega(U)$, отримаємо

$$\rho(p, q) = \frac{1}{z} \frac{\Omega(E_0 - H(p, q))}{\Omega(E_0)} = \frac{1}{z} \frac{e^{\frac{S(E_0 - H)}{k_B}}}{e^{\frac{S(E_0)}{k_B}}} = \frac{e^{\frac{S(E_0 - H) - S(E_0)}{k_B}}}{z}$$

Оскільки термостат дуже великий, то H мале в порівнянні з E_0 і $S(E_0 - H)$ можна розвинути в ряд Тейлора, обмежившись доданком лінійним по H :

$$S(E_0 - H) = S(E_0) - \frac{\partial S(E_0)}{\partial E_0} H_0 + \dots$$

Тоді

$$\rho(p, q) \equiv \rho(H) = \frac{1}{z} e^{-\frac{H(p, q)}{k_B T}},$$

де використано означення абсолютної температури $\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E_0)}{\partial E_0}$, вона однакова для системи і термостата.

Отриманий розподіл для системи, яка може обмінюватись теплом з термостатом, називається **канонічним розподілом Гіббса**.

Значення z знаходимо з умови нормування

$$\int \rho(p, q) d\Gamma = \frac{1}{z} \int e^{-\frac{H(p, q)}{k_B T}} d\Gamma = 1, \quad z = \int e^{-\frac{H(p, q)}{k_B T}} d\Gamma.$$

z називається **статистичним інтегралом**.

Інколи канонічний розподіл подають у вигляді

$$\rho(H) = e^{-\frac{F - H(p, q)}{k_B T}},$$

де F – вільна енергія Гельмгольца, вона (як показують розрахунки) співпадає з раніше введеним термодинамічним її означенням $F = U - TS$.

Тоді, можна бачити, що

$$F = -k_B T \ln z.$$

Зауважимо також наступне.

Функція $\rho(H(p, q))$ дає ймовірність того, що система знаходиться в одиничному околі фазового простору навколо точки $\{p, q\}$, вираз $\rho(H(p, q))d\Gamma$ - ймовірність знаходження системи в околі $d\Gamma$ навколо цієї точки. Якщо система складається з незв'язаних частинок (ідеальний газ), то гамільтоніан системи являє собою суму гамільтоніанів окремих частинок:

$$H = \sum_{i=1}^N H_i(p_i, q_i).$$

Проінтегруємо в цьому випадку $\rho(H(p, q))$ по координатах і імпульсах всіх частинок за винятком якоїсь одної (позначимо її індексом 1) і отримаємо ймовірність для одної частинки мати певне значення координати і імпульса в одиничному навколо цих значень околі:

$$\begin{aligned}
 \int \dots \int \rho(p, q) dp_{2x} dq_{2x} \dots dp_{Nz} dq_{Nz} &= \frac{1}{z} \int \dots \int e^{-\frac{\sum_{i=1}^N H_i(p_i, q_i)}{k_B T}} dp_{2x} dq_{2x} \dots dp_{Nz} dq_{Nz} = \\
 &= \frac{1}{z} e^{-\frac{H_1(p_1, q_1)}{k_B T}} \int \dots \int e^{-\frac{\sum_{i=2}^N H_i(p_i, q_i)}{k_B T}} dp_{2x} dq_{2x} \dots dp_{Nz} dq_{Nz} = \\
 &= e^{-\frac{H_1(p_1, q_1)}{k_B T}} \frac{\int \dots \int e^{-\frac{\sum_{i=2}^N H_i(p_i, q_i)}{k_B T}} dp_{2x} dq_{2x} \dots dp_{Nz} dq_{Nz}}{\int \dots \int e^{-\frac{\sum_{i=1}^N H_i(p_i, q_i)}{k_B T}} dp_{1x} dq_{1x} \dots dp_{Nz} dq_{Nz}} = \\
 &= \frac{e^{-\frac{H_1(p_1, q_1)}{k_B T}}}{e^{-\frac{H_1(p_1, q_1)}{k_B T}} \int \dots \int e^{-\frac{H_i(p_i, q_i)}{k_B T}} dp_{1x} dq_{1x} \dots dp_{1z} dq_{1z}} = \frac{1}{z_1} e^{-\frac{H_1(p_1, q_1)}{k_B T}} = f(p_1, q_1), \\
 \text{де } z_1 &= \int \dots \int e^{-\frac{H_1(p_1, q_1)}{k_B T}} dp_{1x} dq_{1x} \dots dp_{1z} dq_{1z}
 \end{aligned}$$

Опустимо індекс 1 біля позначення координати і імпульсу і матимемо наступний вираз для ймовірності частинки мати певне значення координати і імпульсу в одиничному навколо цих значень околі:

$$f = \frac{1}{z_1} e^{-\frac{H_1(p, q)}{k_B T}},$$

де H_1 - одночастинковий гамільтоніан, $z_1 = \int \dots \int e^{-\frac{H_1(p, q)}{k_B T}} dp_x dq_x \dots dp_z dq_z$ - одночастинковий статистичний інтеграл. **Функція f дає розподіл частинок класичного ідеального газу за енергіями** (оскільки значення H_1 дають енергію частинки в ідеальному газі). Цю функцію можна використовувати при обчисленні середніх значень фізичних величин, які відносяться до однієї частинки ідеального газу частинок.

Розглянемо тепер систему, яка, знаходячись в термостаті, може обмінюватись з ним не тільки теплотою, але і частинками.

В цьому випадку ми можемо провести такий же розгляд, як при виводі формули

$\rho(p, q) = \frac{e^{\frac{S(E_0 - H) - S(E_0)}{k_B}}}{Z}$, тільки ентропія буде тепер функцією не тільки від енергії, але й від відповідного даній енергії числа частинок.

Для спрощення візьмемо частинки тільки одного сорту, тоді

$$\rho_N(p, q) = \frac{1}{Z} e^{\frac{S(E_0 - H_N, N_0 - N) - S(E_0, N_0)}{k_B}}$$

де N_0 число частинок об'єднаної системи, N - число частинок системи, що в термостаті, H_N - гамільтоніан системи з N частинками, Z - постійна величина .

Розвинемо $S(E_0 - H_N, N_0 - N)$ в ряд за степенями H_N, N і обмежимося лінійними членами:

$$\begin{aligned} S(E_0 - H_N, N_0 - N) &= S(E_0, N_0) - \frac{\partial S(E_0, N_0)}{\partial E_0} H_N - \frac{\partial S(E_0, N_0)}{\partial N_0} N = \\ &= S(E_0, N_0) - \frac{1}{T} H_N + \frac{\mu}{T} N \end{aligned}$$

де $\mu = -T \frac{\partial S(E_0, N_0)}{\partial N_0}$ - хімічний потенціал частинок.

Отже, маємо

$$\rho_N(p, q) = \frac{1}{Z} e^{\frac{H_N - \mu N}{k_B T}}$$

Цей розподіл називають *великим канонічним розподілом Гіббса*.

Запишемо умову нормування з врахуванням змінного числа частинок

$$\sum_{N=0}^{N_0} \int \rho_N(p, q) d\Gamma_N = \frac{1}{Z} \sum_{N=0}^{N_0} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \int e^{\frac{H_N(p, q)}{k_B T}} d\Gamma_N = 1$$

Звідси $Z = \sum_{N=0}^{N_0} e^{\frac{\mu N}{k_B}} \int e^{-\frac{H_N(p,q)}{k_B T}} d\Gamma_N \approx \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{k_B}} \int e^{-\frac{H_N(p,q)}{k_B T}} d\Gamma_N$ - *велика статистична сума*.

Часто по аналогії з термодинамічним потенціалом $F = -k_B T \ln z$ вводять *великий термодинамічний потенціал*

$$\Xi = -k_B T \ln Z.$$

Тоді великий канонічний розподіл має наступний вигляд

$$\rho_N(p, q) = e^{\frac{\Xi - (H_N - \mu N)}{k_B T}}.$$

Якщо в системі декілька сортів частинок, то функція розподілу матиме вигляд

$$\rho_{\{N\}}(p, q) = e^{\frac{\Xi - \left(H_{\{N\}} - \sum_{i=1}^k \mu_i N_i \right)}{k_B T}},$$

а велика статистична сума

$$Z = \sum_{N_1=0}^{N_{01}} \sum_{N_2=0}^{N_{02}} \dots \sum_{N_k=0}^{N_{0k}} e^{\frac{\sum_{i=1}^k \mu_i N_i}{k_B T}} \int e^{-\frac{H_{\{N\}}(p,q)}{k_B T}} d\Gamma_{\{N\}} \approx \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \dots \sum_{N_k=0}^{\infty} e^{\frac{\sum_{i=1}^k \mu_i N_i}{k_B T}} \int e^{-\frac{H_{\{N\}}(p,q)}{k_B T}} d\Gamma_{\{N\}}.$$

Формули $F = -k_B T \ln z$, $\Xi = -k_B T \ln Z$ встановлюють зв'язок між статистичною фізикою і термодинамікою і дають можливість вирахувати термодинамічні функції, якщо відома функція Гамільтона системи.

Продемонструємо це на деяких прикладах для випадку систем, до яких застосовний канонічний розподіл.

За означенням внутрішня енергія системи

$$\begin{aligned}
U &= \int H \rho(H) d\Gamma = \frac{1}{z} \int H e^{-\frac{H}{k_B T}} d\Gamma = \frac{k_B T^2}{z} \frac{\partial}{\partial T} \int e^{-\frac{H}{k_B T}} d\Gamma = \\
&= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{k_B T} \right) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = F - T \frac{\partial F}{\partial T}
\end{aligned}$$

Оскільки $F = U - TS$, то звідси

$$S = \frac{1}{T}(U - F) = \frac{1}{T} \left(F - T \frac{\partial F}{\partial T} - F \right) = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

Отже, бачимо, що вирахувавши F (чи статистичний інтеграл z), можна отримати інші термодинамічні функції. Для систем, що підчиняються великому канонічному розподілу, відповідно потрібно спочатку вирахувати Ξ (або велику статистичну суму Z).

Лекція 6.

Основні поняття квантової статистики. Матриця густини ймовірності мікростанів, статистичний оператор, статистична сума. Квазікласичний перехід до статистичного інтегралу.

Основні поняття квантової статистики.

На відміну від класичної механіки, в якій мікростани систем характеризуються координатами і імпульсами мікрочастинок, у квантовій механіці мікростан характеризується хвильовою функцією, яка задовольняє рівнянню Шредінгера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$$

Якщо ми маємо якусь фізичну величину f і нам потрібно знайти її середнє (спостережуване) значення, коли система описується хвильовою функцією ψ , то згідно квантової механіки, потрібно взяти оператор \hat{f} , який відповідає цій фізичній величині, і вирахувати наступний інтеграл

$$\bar{f} = \int \psi^* \hat{f} \psi d\tau.$$

Система може мати стаціонарні стани, які задовольняють стаціонарному рівнянню Шредінгера

$$\hat{H}\psi_n = E_n \psi_n.$$

Хвильові функції ψ_n утворюють повний набір функцій і тому можна хвильову функцію системи ψ розкласти за функціями ψ_n :

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n.$$

Підставимо в інтеграл для середнього значення

$$\bar{f} = \int \psi^* \hat{f} \psi d\tau = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \int \psi_n^* \hat{f} \psi_m d\tau = \sum_n \sum_m \rho_{nm} f_{nm},$$

де $f_{nm} = \int \psi_n^* \hat{f} \psi_m d\tau$ - матричний елемент оператора \hat{f} , а елементи $\rho_{mn} = c_n^* c_m$ утворюють **матрицю густини ймовірності мікростанів** в енергетичному представленні або так звану **статистичну матрицю**.

Якщо розглядати ρ_{mn} як матричні елементи деякого статистичного оператора $\hat{\rho}$, тобто, $\rho_{mn} = \int \psi_m^* \hat{\rho} \psi_n d\tau$, то середнє значення функції \bar{f} можна записати наступним чином:

$$\bar{f} = \sum_n \sum_m \rho_{mn} f_{nm} = \sum_m (\hat{\rho} \hat{f})_{mm} = Sp(\hat{\rho} \hat{f})$$

Цей запис зручний тим, що дозволяє для вирахування шпуру використовувати любий повний набір функцій.

Отже, при квантово-механічному підході для знаходження середнього (спостережуваного) значення фізичної величини потрібно знати статистичну матрицю або, що теж саме, статистичний оператор.

Якщо система знаходиться в стані, який описується хвильовою функцією $\psi = \sum_n c_n \psi_n$, то її еволюція з часом буде визначатися часовою залежністю коефіцієнтів c_n , які пропорційні $\exp(-iE_n t / \hbar)$. Тоді, можна записати рівняння руху для статистичної матриці

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{mn} = \frac{\partial}{\partial t} (c_n^* c_m) = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \rho_{mn}$$

Або, оскільки $\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$ і $H_{ln} = \int \psi_l^* \hat{H} \psi_n = E_n \delta_{ln}$, то

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{mn} = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \rho_{mn} = \frac{i}{\hbar} \sum_l \rho_{ml} H_{ln} - H_{ml} \rho_{ln} = \frac{i}{\hbar} (\hat{\rho} \hat{H} - \hat{H} \hat{\rho})_{mn}$$

і в операторному вигляді

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (\hat{\rho} \hat{H} - \hat{H} \hat{\rho}) \equiv \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}].$$

Останнє рівняння називається **рівнянням Неймана**, воно є квантово-механічним аналогом рівняння Ліувілля для функції розподілу.

Таким чином, статистичний оператор має задовольняти рівнянню Неймана.

Для стаціонарних станів системи $\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = 0$ і статистичний оператор комує з гамільтоніаном системи, $[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$, тобто, є інтегралом руху і для нерухомих систем залежить тільки від \hat{H} .

Це значить, що матриці операторів $\hat{\rho}$ і \hat{H} можуть одночасно зводитись до діагонального вигляду (або, що теж саме, оператори $\hat{\rho}$ і \hat{H} мають однаковий набір власних функцій), тобто, $H_{mn} = \int \psi_m^* \hat{H} \psi_n = E_n \delta_{mn}$ і $\rho_{mn} = \int \psi_m^* \hat{\rho} \psi_n d\tau = \rho_n \delta_{mn}$, де $\rho_n = \int \psi_n^* \hat{\rho} \psi_n d\tau$.

Беручи це до уваги, середнє значення фізичної величини можна подати у вигляді

$$\bar{f} = \sum_n \sum_m \rho_{mn} f_{nm} = \sum_n \rho_n f_{nn}.$$

Тут $f_{nn} = \int \psi_n^* \hat{f} \psi_n d\tau$ - середнє значення фізичної величини у квантовому стані n , а, виходячи з фізичного змісту середнього, тоді ρ_n - це ймовірність реалізації квантового стану n .

Для системи в термостаті в класичній статистиці ми мали для середнього значення фізичної величини означення

$$\bar{f} = \int f(p, q) \rho(p, q) d\Gamma,$$

де $\rho(p, q) = \frac{1}{z} e^{-\frac{H}{k_B T}}$ дає ймовірність реалізації мікростану системи, який описується імпульсами і координатами мікрочастинок.

Отже, в означеннях середньої величини ми мали відповідні класичну і квантово-механічну формули

$$\bar{f} = \int f(p, q) \rho(p, q) d\Gamma \quad \bar{f} = \sum_n \rho_n f_{nn} = \sum_n (\hat{\rho} \hat{f})_{nn}$$

При переході до квантової механіки фізичним величинам співставляють відповідні оператори. Тому, виходячи з цього, функції розподілу $\rho(p, q)$ буде співставлятись статистичний оператор $\hat{\rho}$, який матиме вигляд

$$\rho(p, q) = \frac{1}{z} e^{-\frac{H}{k_B T}} \rightarrow \hat{\rho} = \frac{1}{z} e^{-\frac{\hat{H}}{k_B T}}$$

Легко переконатись, що цей оператор задовольняє рівнянню Неймана.

Оскільки власні функції гамільтоніану системи, ψ_n , є власними функціями і для оператора $\hat{\rho}$, то

$$\hat{\rho} \psi_n = \frac{1}{z} e^{-\frac{\hat{H}}{k_B T}} \psi_n = \frac{1}{z} e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \psi_n,$$

а отже, ймовірність реалізації квантового стану n визначається виразом

$$\rho_n = \frac{1}{z} e^{-\frac{E_n}{k_B T}}.$$

З умови нормування знаходимо z :

$$\sum_n \rho_n = \frac{1}{z} \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} = 1, \quad z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$$

$z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$ називається **статистичною сумою**.

Якщо ρ_n записується у вигляді $\rho_n = e^{-\frac{F-E_n}{k_B T}}$, то $F = -k_B T \ln z$.

Для систем, які можуть обмінюватися з термостатом також частинками, в класичній статистиці ми мали великий канонічний розподіл

$$\rho_N(p, q) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H_N - \mu N}{k_B}}$$

Тоді, по аналогії з канонічним розподілом, для квантово-механічних систем, що належать до великого канонічного розподілу, ми отримуємо статистичний оператор у вигляді (на прикладі мікрочастинок одного сорту)

$$\rho_N(p, q) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H_N - \mu N}{k_B T}} \rightarrow \hat{\rho}_N = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\hat{H}_N - \mu \hat{N}}{k_B T}}$$

Ймовірність реалізації квантового стану n з N мікрочастинок

$$\rho_{n,N} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_{n,N} - \mu N}{k_B T}}$$

Значення Z знаходимо з умови нормування

$$\begin{aligned} \sum_{N=1}^{N_0} \sum_n \rho_{n,N} &= \frac{1}{Z} \sum_{N=1}^{N_0} \sum_n e^{-\frac{E_{n,N} - \mu N}{k_B T}} = \frac{1}{Z} \sum_{N=1}^{N_0} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \sum_n e^{-\frac{E_{n,N}}{k_B T}} = \frac{1}{Z} \sum_{N=1}^{N_0} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} z_N = 1 \\ Z &= \sum_{N=1}^{N_0} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} z_N, \quad \text{де} \quad z_N = \sum_n e^{-\frac{E_{n,N}}{k_B T}} \end{aligned}$$

$$Z = \sum_{N=1}^{N_0} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} z_N - \text{велика статистична сума в квантовій статистиці.}$$

Як і в класичній статистиці великий термодинамічний потенціал визначається через велику статистичну суму

$$\Xi = -k_B T \ln Z.$$

Загалом, якщо говорити про обчислення термодинамічних функцій, то, як ми бачимо на прикладі вільної енергії Гельмгольца або великого термодинамічного потенціалу, різниця між класичною і квантовою статистиками полягає лише в способі обчислення z (чи Z).

З математичного аналізу відомо, що дискретну суму можна замінити інтегралом з достатнім ступенем точності, якщо крок дискретності функцій під сумою достатньо малий.

Відносно статистичної суми це означає, що можна перейти від статистичної суми до статистичного інтегралу, якщо відстані між енергетичними рівнями системи задовольняють умову $|E_n - E_{n+1}| \ll k_B T$.

Це дає підстави стверджувати, що класична статистична фізика застосовна (тобто, дає правильні результати, бо квантова статистика, очевидно, більш точна) лише при достатньо високих температурах.

Однак, при заміні статистичної суми на статистичний інтеграл, $\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \rightarrow \int e^{-\frac{H}{k_B T}} d\Gamma$, слід взяти до уваги наступне.

Якщо система має s ступенів вільності, то в елементі фазового об'єму $d\Gamma = dp_1 dq_1 \dots dp_s dq_s$ існує деяка кількість мікростанів системи. З квантової механіки відомо, що кожний мікростан системи з s ступенями вільності займає в фазовому просторі системи комірку розміром h^s , оскільки, згідно співвідношенню невизначеності $\Delta p \Delta q \approx h$, мікростани в межах такої комірки нерозрізнявані, тобто зливаються в один стан. Тому, щоб при інтегруванні по мікростанах системи враховувалась правильна їх кількість, необхідно зменшити їх число в h^s раз, а саме, замінити

$$d\Gamma \text{ на } \frac{d\Gamma}{h^s}.$$

Крім того, якщо система складається з N мікрочастинок, то при інтегруванні ми враховуємо і ті мікростани системи, які отримуються просто перестановкою частинок.

В квантовій механіці, оскільки мікрочастинки нерозрізнявані (тотожні), то перестановки частинок не приводять до нових мікростанів системи.

Тому, при заміні статистичної суми статистичним інтегралом ми ще повинні зменшити загальне число мікростанів в $N!$ разів (число перестановок N мікрочастинок).

Отже, правильний перехід від статистичної суми до статистичного інтегралу, коли це можливо, має такий вигляд

$$\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \rightarrow \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{H}{k_B T}} \frac{d\Gamma}{h^s}$$

Така заміна статистичної суми на статистичний інтеграл носить назву *квазікласичного переходу*.

Лекція 7.

Застосування методів статистичної фізики до найпростіших систем. Термодинамічні властивості класичного одноатомного ідеального газу. Вільна енергія Гельмгольца, внутрішня енергія, ентропія, теплоємність, хімічний потенціал, рівняння стану. Парадокс Гіббса.

Розглянемо застосування методів статистичної фізики на прикладі найпростіших термодинамічних систем, а саме, обчислимо термодинамічні функції класичного ідеального одноатомного газу, який підчиняється канонічному розподілу Гіббса.

Як ми вже бачили раніше, для цього необхідно почати з обчислення статистичного інтегралу, який має вигляд

$$z = \int e^{-\frac{H(p,q)}{k_B T}} d\Gamma.$$

Функція Гамільтона ідеального одноатомного газу

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}, \quad p_i^2 = p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2$$

Елемент фазового об'єму

$$d\Gamma = dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \dots dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz} dq_{1x} dq_{1y} dq_{1z} \dots dq_{Nx} dq_{Ny} dq_{Nz}$$

Тоді статистичний інтеграл

$$\begin{aligned} z &= \int \dots \int e^{-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2mk_B T}} \prod_{i=1}^N dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} dq_{ix} dq_{iy} dq_{iz} = V^N \int \dots \int \prod_{i=1}^N e^{-\frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2mk_B T}} dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} = \\ &= V^N \left[\iiint e^{-\frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2mk_B T}} dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} \right]^N = V^N \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_{ix}^2}{2mk_B T}} dp_{ix} \right]^{3N} = V^N (2\pi mk_B T)^{\frac{3N}{2}}, \end{aligned}$$

де враховано, що інтеграл Пуассона $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$.

Отже, статистичний інтеграл ідеального одноатомного газу

$$z = V^N (2\pi m k_B T)^{\frac{3N}{2}}.$$

Тепер можна вирахувати вільну енергію і, наприклад, ентропію.

$$F = -k_B T \ln z = -k_B T \ln \left[V^N (2\pi m k_B T)^{\frac{3N}{2}} \right] = -N k_B T \ln V - \frac{3}{2} N k_B T \ln T - \frac{3}{2} N k_B T \ln(2\pi m k_B)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = N k_B \ln V + \frac{3}{2} N k_B \ln T + \frac{3}{2} N k_B \ln(2\pi m k_B) + \frac{3}{2} N k_B$$

Ми зараз зможемо переконатись, що отриманий нами вираз для z не дає правильної залежності від кількості частинок.

Для цього розділимо нашу систему, ідеальний газ, на дві частини перегородкою, крізь яку атоми газу проходити не можуть.

Обидві частини знаходяться в стані термодинамічної рівноваги, тому тиски і температура у них однакові, а їх об'єми і числа атомів дорівнюють V_1 , V_2 і N_1 , N_2 , відповідно.

Ми знаємо, що загальна ентропія системи

$$S = N k_B \ln V + \frac{3}{2} N k_B \ln T + \frac{3}{2} N k_B \ln(2\pi m k_B) + \frac{3}{2} N k_B$$

буде дорівнювати сумі ентропій її частин:

$$\begin{aligned} S_{II} &= k_B N_1 \ln V_1 + \frac{3}{2} N_1 k_B \ln T + \frac{3}{2} N_1 k_B \ln(2\pi m k_B) + \frac{3}{2} N_1 k_B + \\ &+ k_B N_2 \ln V_2 + \frac{3}{2} N_2 k_B \ln T + \frac{3}{2} N_2 k_B \ln(2\pi m k_B) + \frac{3}{2} N_2 k_B = \\ &= k_B (N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2) + \frac{3}{2} (N_1 + N_2) k_B \ln T + \frac{3}{2} (N_1 + N_2) k_B \ln(2\pi m k_B) + \\ &+ \frac{3}{2} (N_1 + N_2) k_B \end{aligned}$$

В тих же позначеннях ентропія всієї системи

$$S = Nk_B \ln V + \frac{3}{2}Nk_B \ln T + \frac{3}{2}Nk_B \ln(2\pi mk_B) + \frac{3}{2}Nk_B,$$

але без перегородки має вигляд:

$$S_{\text{БП}} = k_B(N_1 + N_2) \ln(V_1 + V_2) + \frac{3}{2}(N_1 + N_2)k_B \ln T + \frac{3}{2}(N_1 + N_2)k_B \ln(2\pi mk_B) + \\ + \frac{3}{2}(N_1 + N_2)k_B$$

Різниця ентропій

$$\Delta S = S_{\text{БП}} - S_{\text{П}} = k_B(N_1 + N_2) \ln(V_1 + V_2) + \frac{3}{2}(N_1 + N_2)k_B \ln T + \\ + \frac{3}{2}(N_1 + N_2)k_B \ln(2\pi mk_B) + \frac{3}{2}(N_1 + N_2)k_B - k_B(N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2) - \\ - \frac{3}{2}(N_1 + N_2)k_B \ln T - \frac{3}{2}(N_1 + N_2)k_B \ln(2\pi mk_B) - \frac{3}{2}(N_1 + N_2)k_B = \\ = k_B(N_1 + N_2) \ln(V_1 + V_2) - k_B N_1 \ln V_1 - k_B N_2 \ln V_2 = \\ = k_B N_1 \ln \left(1 + \frac{V_2}{V_1}\right) + k_B N_2 \ln \left(1 + \frac{V_1}{V_2}\right) > 0$$

Видно, що ентропія системи без перегородки більша, ніж в такій же системі, але з перегородкою.

Отже, ентропія системи без перегородки більша, ніж в такій же системі, але з перегородкою.

Згідно з другим началом термодинаміки, в рівновазі ізольована система займає стан з максимальним значенням ентропії.

Тому, якщо в системі з перегородкою забрати перегородку, то повинні виникнути якісь макроскопічні необоротні процеси, які б перевели нашу систему в стан з іншим (максимальним) значенням ентропії.

На експерименті ніяких макроскопічних процесів не спостерігається, а отже, ентропія системи не залежить від наявності перегородки. Між іншим, відмітимо, що ця перегородка могла б бути просто уявною.

Ця розбіжність між теорією та експериментом називається *парадоксом Гібса*.

Проте, парадокс Гібса зникає, якщо ми візьмемо до уваги, що, як підказує нам квазікласичний перехід від квантової статистики, статистичний інтеграл повинен в нашому випадку мати вигляд

$$z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{H}{k_B T}} d\Gamma,$$

а отже, після обчислення інтегралу для ідеального газу визначатиметься виразом

$$z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} V^N (2\pi m k_B T)^{\frac{3N}{2}}$$

Тоді вільна енергія

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln z = -k_B T \ln \left[\frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} V^N (2\pi m k_B T)^{\frac{3N}{2}} \right] = \\ &= -Nk_B T \ln V - \frac{3}{2} Nk_B T \ln T - \frac{3}{2} Nk_B T \ln(2\pi m k_B) + k_B T \ln(N!) + 3Nk_B T \ln h \end{aligned}$$

$$(А раніше була $F = -Nk_B T \ln V - \frac{3}{2} Nk_B T \ln T - \frac{3}{2} Nk_B T \ln(2\pi m k_B)$)$$

Оскільки числа частинок великі, можемо скористатись формулою Стірлінга

$$\ln(N!) \approx N \ln N - N$$

і для вільної енергії ідеального газу матимемо вираз

$$\begin{aligned}
F &= -Nk_B T \ln V - \frac{3}{2} Nk_B T \ln T - \frac{3}{2} Nk_B T \ln(2\pi m k_B) + k_B T \ln(N!) + 3Nk_B T \ln h \approx \\
&\approx -Nk_B T \ln V - \frac{3}{2} Nk_B T \ln T - \frac{3}{2} Nk_B T \ln(2\pi m k_B) + k_B T N \ln N - k_B T N + 3Nk_B T \ln h = \\
&= -Nk_B T \ln \frac{V}{N} - Nk_B T \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + 1 + 3 \ln h \right]
\end{aligned}$$

Тепер ентропія

$$\begin{aligned}
S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(-Nk_B T \ln \frac{V}{N} - Nk_B T \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + 1 + 3 \ln h \right] \right)_{V,N} = \\
&= Nk_B \ln \frac{V}{N} + Nk_B \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + 1 + 3 \ln h \right] + \frac{3}{2} Nk_B
\end{aligned}$$

Різниця ентропій $S = Nk_B \ln \frac{V}{N} + Nk_B \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + 1 + 3 \ln h \right] + \frac{3}{2} Nk_B$

(в позначеннях для частин системи) у випадку системи без перегородки, тобто, коли $N \rightarrow N_1 + N_2$, $V \rightarrow V_1 + V_2$

$$S_{\text{БП}} = (N_1 + N_2) k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} + (N_1 + N_2) k_B \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + 1 + 3 \ln h \right] + \frac{3}{2} (N_1 + N_2) k_B$$

і у випадку системи з перегородкою, коли $N \rightarrow N_1$, $N \rightarrow N_2$, $V \rightarrow V_1 + V \rightarrow V_2$

$$\begin{aligned}
S_{\text{П}} &= N_1 k_B \ln \frac{V_1}{N_1} + N_1 k_B \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + 1 + 3 \ln h \right] + \frac{3}{2} N_1 k_B + \\
&+ N_2 k_B \ln \frac{V_2}{N_2} + N_2 k_B \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + 1 + 3 \ln h \right] + \frac{3}{2} N_2 k_B
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta S &= S_{\text{БП}} - S_{\text{П}} = \\
&= (N_1 + N_2)k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} + (N_1 + N_2)k_B \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + 1 + 3 \ln h \right] + \\
&+ \frac{3}{2}(N_1 + N_2)k_B - N_1 k_B \ln \frac{V_1}{N_1} - N_1 k_B \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + 1 + 3 \ln h \right] - \frac{3}{2} N_1 k_B - \\
&- N_2 k_B \ln \frac{V_2}{N_2} + N_2 k_B \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + 1 + 3 \ln h \right] - \frac{3}{2} N_2 k_B = \\
&= k_B \left(N \ln \frac{V}{N} - N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 \ln \frac{V_2}{N_2} \right) = k_B \left(N \ln \frac{V}{N} - (N_1 + N_2) \ln \frac{V}{N} \right) = 0
\end{aligned}$$

оскільки концентрація частинок однакова у всіх частинах рівноважної системи, а отже

$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N}{V}.$$

Як можна було помітити, парадокс Гіббса зник завдяки множнику $\frac{1}{N!}$ в статистичному інтегралі. Множник $\frac{1}{h^{3N}}$ в статистичному інтегралі не відіграє тут ролі, але він є важливим для правильного обрахунку значень спостережуваних термодинамічних величин.

Обчислимо ще інші термодинамічні величини, наприклад, тиск ідеального газу:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}$$

Оскільки $F = -Nk_B T \ln \frac{V}{N} - Nk_B T \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + 1 + 3 \ln h \right]$, то

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{N}{V} k_B T,$$

тобто, отримуємо вже відоме нам рівняння стану ідеального газу.

Як ми знаємо, при адіабатичних процесах ентропія постійна, $S = const$. Використаємо отриману нами формулу для ентропії

$$S = Nk_B \ln \frac{V}{N} + Nk_B \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi mk_B T) + 1 + 3 \ln h \right] + \frac{3}{2} Nk_B$$

Тоді звідси в системі с постійним числом частинок маємо $\ln V + \frac{3}{2} \ln T = const$, або

$$T^{3/2} V = const$$

Це так зване рівняння адіабати. З цієї формули можна бачити, що адіабатичний процес можна використати для одержання низьких температур.

Дійсно, нехай в початковому стані газ має об'єм V_0 і температуру T_0 .

Стиснемо його ізотермічно до об'єму V_1 , а потім, адіабатично зменшуючи тиск, розширимо газ знову до початкового об'єму V_0 .

Маємо

$$\{T_0, V_0\} \rightarrow \{T_0, V_1\}, \quad V_1 < V_0$$

$$T_0^{3/2} V_1 = T^{3/2} V_0 \rightarrow T = T_0 \left(\frac{V_1}{V_0} \right) < T_0$$

Повторюючи цей процес декілька разів, можна одержати досить низькі температури газу.

Підставивши в отримане рівняння адіабати $T^{3/2} V = const$

температуру з рівняння стану $p = \frac{N}{V} k_B T$, матимемо інший вираз для рівняння адіабати:

$$pV^\gamma = const, \quad \gamma = 5/3.$$

Знайдемо тепер вирази для теплоємності.

За означенням, теплоємність системи це кількість теплоти, яка потрібна для підвищення температури системи на один градус:

$$c = \frac{dQ}{dT} = T \frac{dS}{dT}$$

Однак, теплоємність залежить від типу процесу, який використовується для підвищення температури системи. Наприклад, для ізотермічного процесу $c_T = \infty$, для адіабатичного процесу $c_S = 0$.

На експерименті частіше всього вимірюють теплоємність при постійному тиску (процес ізобаричний) або при постійному об'ємі системи (ізохоричний процес):

$$c_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad c_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v.$$

Звідси, між іншим, видно, що значення теплоємності системи в загальному випадку залежить від температури системи.

Підставляючи сюди вираз для ентропії,

$$S = Nk_B \ln \frac{V}{N} + Nk_B \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi mk_B T) + 1 + 3 \ln h \right] + \frac{3}{2} Nk_B$$

отримаємо наступні вирази для теплоємностей ідеального одноатомного газу:

$$c_v = \frac{3}{2} Nk_B, \quad c_p = \frac{5}{2} Nk_B.$$

Внутрішню енергію ідеального газу отримаємо, користуючись формулою $F = U - TS$. Звідси

$$\begin{aligned} U = F + TS &= -Nk_B T \ln \frac{V}{N} - Nk_B T \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi mk_B T) + 1 + 3 \ln h \right] + \\ &+ Nk_B T \ln \frac{V}{N} + Nk_B T \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi mk_B T) + 1 + 3 \ln h \right] + \frac{3}{2} Nk_B T = \frac{3}{2} Nk_B T \end{aligned}$$

Отже, енергія ідеального газу не залежить від його об'єму:

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T.$$

Обчислимо хімічний потенціал ідеального газу:

$$\begin{aligned}
\mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = \frac{\partial}{\partial N} \left(-Nk_B T \ln \frac{V}{N} - Nk_B T \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + 1 + 3 \ln h \right] \right)_{V,T} = \\
&= -k_B T \ln \frac{V}{N} + k_B T - k_B T \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + 1 + 3 \ln h \right] = \left\{ \frac{V}{N} = \frac{k_B T}{p} \right\} = \\
&= k_B T \ln p - k_B T \ln(k_B T) - k_B T \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + 3 \ln h \right] = k_B T \ln p + \varphi_0(T)
\end{aligned}$$

Вирази для F і S можна ще записати так:

$$\begin{aligned}
F &= -Nk_B T \ln \frac{V}{N} - Nk_B T \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + 1 + 3 \ln h \right] = \\
&= N \left(-k_B T \ln \frac{V}{N} - k_B T \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + 1 + 3 \ln h \right] \right) = Nf \left(T, \frac{V}{N} \right) \\
S &= Nk_B \ln \frac{V}{N} + Nk_B \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + 1 + 3 \ln h \right] + \frac{3}{2} Nk_B = \quad , \\
&= N \left(k_B \ln \frac{V}{N} + k_B \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + \frac{5}{2} + 3 \ln h \right] \right) = \\
&= N \left(k_B \ln \frac{V}{N} + k_B \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{4}{3} \pi m \frac{U}{N} \right) + \frac{5}{2} + 3 \ln h \right] \right) = Ns \left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N} \right)
\end{aligned}$$

де функції f і s вже не залежать від розмірів системи (мається на увазі, що густина системи при цьому залишається незмінною).

Такий вигляд функцій F і S – лінійна пропорційність розмірам системи - справедливий не тільки для ідеального газу, але й для будь-яких термодинамічних систем, оскільки ці функції за означенням є адитивними (нагадаємо, що в рівновазі внутрішня енергія системи дорівнює сумі внутрішніх енергій її частин).

Лекція 8.

Квантова статистика ідеального газу. Розподіли Фермі-Дірака та Бозе-Ейнштейна. Статистично вироджений і невироджений газу.

Розглянемо систему, яка складається з N тотожних мікрочастинок, кожна з яких описується оператором Гамільтона $\hat{H}_i(\hat{p}_i, \hat{r}_i)$. Вважатимемо взаємодію між частинками малою, тоді, нехтуючи нею, гамільтоніан системи можна записати як суму гамільтоніанів окремих частинок:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i(\hat{p}_i, \hat{r}_i).$$

Хвильова функція такої системи є симетризованою або антисиметризованою суперпозицією добутків хвильових функцій окремих частинок $\psi_i(\vec{r}_i)$, які задовольняють рівнянню Шредінгера для стаціонарних станів:

$$\hat{H}(\hat{p}_i, \hat{r}_i) \psi_l(\vec{r}_i) = \varepsilon_l \psi_l(\vec{r}_i).$$

Тут враховано, що гамільтоніани тотожних частинок однакові, а отже, можна опустити індекс i біля гамільтоніану, а також i біля хвильової функції, яка теж буде мати однаковий вигляд для кожної мікрочастинок.

Натомість, оскільки стаціонарне рівняння Шредінгера є рівнянням на власні значення, яких може бути багато і вони у нас нумеруються індексом l , то біля хвильової функції треба теж поставити цей індекс, нумеруючи розв'язок, який відповідає певному власному значенню.

В інших словах, індекс l це є набір квантових чисел, який визначає одночастинковий стан, що описується одночастинковою хвильовою функцією ψ_l , а ε_l - це енергія цього одночастинкового стану.

Оскільки частинки однакові і вони мають однакові стани ψ_l , то в кожному такому стані може бути деяка кількість частинок, яку ми позначимо n_l . Тоді енергія всієї системи може бути записана у вигляді суми по станах частинок

$$E_{\{n\}} = \sum_l n_l \varepsilon_l.$$

Цілі числа n_l ще називають числами заповнення станів. Індекс $\{n\}$ позначає весь набір чисел заповнення станів системи.

З квантової механіки відомо, що можливі лише два випадки: 1) для частинок з напівцілим спіном (фермі-частинки) $n_l = 0, 1$; 2) для частинок з цілим спіном (бозе-частинки) $n_l = 0, 1, 2, \dots, \infty$.

Запишемо статистичну суму для системи таких частинок

$$z = \sum_{\{n\}} e^{-\frac{E_{\{n\}}}{k_B T}} = \sum_{\{n\}} e^{-\frac{\sum_l n_l \varepsilon_l}{k_B T}},$$

при цьому треба мати на увазі, що

$$\sum_l n_l = N.$$

Щоб вирахувати статистичну суму, візьмемо до уваги, що енергетичний спектр в багаточастковій системі завжди сильно вироджений, тобто, одному і тому ж значенню енергії відповідає величезна кількість станів.

Дійсно, стан вільної частинки з енергією $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ описується четвіркою

квантових чисел: три проекції хвильового вектору \vec{k} (чи імпульсу $\vec{p} = \hbar \vec{k}$) і спінове квантове число. Отже, одне і те ж значення енергії ε будуть мати стани, які відрізняються, наприклад, напрямом хвильового вектору \vec{k} , а це дуже велика кількість.

Позначимо m_i - число станів, які мають однакову енергію ε_i , а n_i - число частинок, які знаходяться в цих станах.

Розглянемо спочатку випадок системи, яка складається з фермі-частинок. Для фермі-частинок, як відомо, в кожному квантовому стані може знаходитись не більше однієї частинки, тобто, $n_i \leq m_i$.

Визначимо, яким числом способів можна розмістити n_i частинок серед m_i станів. Кожний такий спосіб розміщення частинок є можливим мікростаном з енергією ε_i .

Якщо ми маємо тільки одну частинку, то її можна розмістити серед m_i станів числом способів, яке дорівнює m_i .

Якщо у нас дві частинки, то для кожного з m_i способів розміщення першої частинки існує $m_i - 1$ способів розміщення другої частинки, так що загальне число способів розміщення цих двох частинок буде $m_i(m_i - 1)$.

Однак, треба врахувати, що серед цих способів розміщення частинок будуть також просто перестановки цих двох частинок (дві частинки просто помінялись місцями), які дають нерозрівнювані стани. Тому отримане число потрібно розділити на число перестановок двох частинок і матимемо

$$\frac{m_i(m_i - 1)}{2!}.$$

Додаючи кожен раз по одній частинці і міркуючи аналогічно, приходимо до висновку, що n_i частинок можна розмістити розрізняваним чином в m_i станах наступним числом способів

$$\frac{m_i(m_i - 1) \dots [m_i - (n_i - 1)]}{n_i!} = \frac{m_i!}{n_i!(m_i - n_i)!}.$$

Враховуючи всі одночастинкові енергетичні рівні, загальне число мікростанів системи, які відповідають енергії системи $E_{\{n\}}$,

$$\Omega = \prod_i \frac{m_i!}{n_i!(m_i - n_i)!}.$$

Нагадаємо, що індекс "i" нумерує енергетичні рівні частинок.

Користуючись статистичним означенням ентропії (принцип Больцмана), можемо записати

$$\begin{aligned}
S &= k_B \ln \Omega = k_B \sum_i \left[\ln m_i! - \ln n_i! - \ln (m_i - n_i)! \right] = (\ln n! - n \ln n - n) \\
&= k_B \sum_i \left[(m_i \ln m_i - m_i) - (n_i \ln n_i - n_i) - (m_i - n_i) \ln (m_i - n_i) + (m_i - n_i) \right] = \\
&= k_B \sum_i \left[m_i \ln m_i - n_i \ln n_i - (m_i - n_i) \ln (m_i - n_i) \right]
\end{aligned}$$

Введемо позначення $f_i = \frac{n_i}{m_i}$ для середньої кількості частинок на енергетичному рівні; для фермі частинок $0 \leq f_i \leq 1$. Тоді

$$\begin{aligned}
S &= k_B \sum_i m_i \left[\ln m_i - f_i \ln f_i - f_i \ln m_i - (1 - f_i) \ln m_i - (1 - f_i) \ln (1 - f_i) \right] = \\
&= k_B \sum_i m_i \left[-f_i \ln f_i - (1 - f_i) \ln (1 - f_i) \right]
\end{aligned}$$

Остаточно

$$S = -k_B \sum_i m_i \left[f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln (1 - f_i) \right]$$

Згідно з другим началом термодинаміки, ентропія ізольованої системи, тобто, коли $V = const$, $U = const$, $N = const$, повинна мати максимум.

Знайдемо цей максимум відносно значень невідомої функції f_i . Для цього візьмемо до уваги, що ця функція задовольняє додатковим умовам

$$\sum_i n_i = \sum_i m_i f_i = N, \quad \sum_i n_i \varepsilon_i = \sum_i m_i f_i \varepsilon_i = U.$$

Далі, щоб знайти максимум ентропії, помножимо додаткові умови на так звані невизначені множники $-k_B \alpha$ і $-k_B \beta$, відповідно, і будемо функцію Лагранжа:

$$L = S - k_B \alpha N - k_B \beta U = -k_B \sum_i m_i \left[f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln (1 - f_i) + \alpha f_i + \beta \varepsilon_i f_i \right]$$

Щоб був екстремум S , необхідно, щоб перша варіація функції Лагранжа відносно f_i дорівнювала нулю:

$$\delta L = -k_B \sum_i m_i [\ln f_i + 1 - \ln(1 - f_i) - 1 + \alpha + \beta \varepsilon_i] \delta f_i = 0.$$

Звідси

$$\ln f_i - \ln(1 - f_i) + \alpha + \beta \varepsilon = 0,$$

або

$$f_i = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} + 1}.$$

Знайдемо множники α і β . Для цього запишемо диференціал ентропії:

$$\begin{aligned} dS &= -k_B \sum_i m_i [\ln f_i - \ln(1 - f_i)] df_i = k_B \alpha \sum_i m_i df_i + k_B \beta \sum_i m_i \varepsilon_i df_i = \\ &= k_B \alpha dN + k_B \beta dU \end{aligned},$$

де використано, що $\ln f_i - \ln(1 - f_i) = -\alpha - \beta \varepsilon$

Порівнюємо цей вираз з виразом для dS , який отримуємо з першого начала термодинаміки (з врахуванням, що $V = const$),

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\mu}{T} dN,$$

і отримаємо, що $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}$.

Тоді, опускаючи індекс "i", формула для середнього числа частинок на рівні з енергією ε набуває вигляду

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1}.$$

Зауважимо, що цей вираз ми отримали, вимагаючи, щоб задовольнялась лише необхідна умова для максимуму ентропії – рівність нулю першої варіації ентропії (чи, що те саме, першої варіації відповідної функції Лагранжа).

Але, розглядаючи другу варіацію ентропії, можна переконатись, що цей вираз для f забезпечує і достатню умову максимуму ентропії: $\delta^2 S \leq 0$.

Отримана формула для f встановлює як в середньому розподілені фермі-частинки по станах з різною енергією. Ця функція має назву **функції розподілу Фермі** (або **Фермі-Дірака**).

Користуючись отриманим виразом для f , ми тепер можемо записати вирази для енергії системи і числа частинок в ній в наступній формі:

$$U = \sum_i \frac{m_i \varepsilon_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} + 1}, \quad N = \sum_i \frac{m_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} + 1}$$

Тут підсумовування йде по енергетичним рівням частинок. Однак, якщо підсумовувати по станах частинок, то ці вирази матимуть вигляд

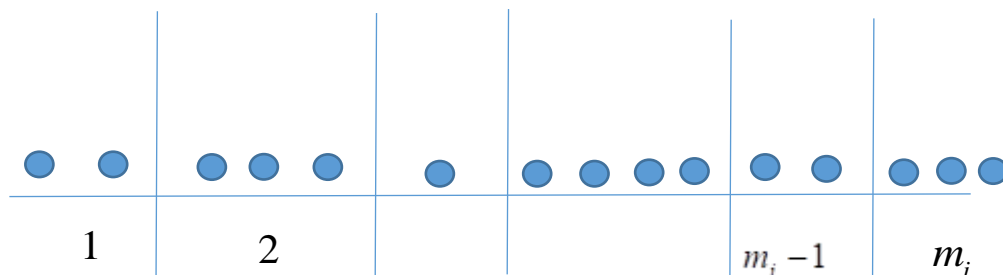
$$U = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} + 1}, \quad N = \sum_i \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} + 1}.$$

Зауважимо, що формула для числа частинок, використовується при заданому числі частинок для знаходження хімічного потенціалу частинок.

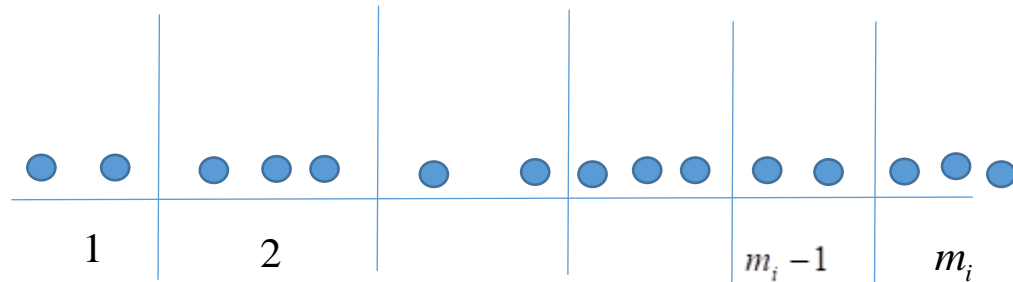
Тепер розглянемо систему, яка складається з тотожних бозе-частинок, які можуть мати різну енергію ε_i .

Розглянемо, наприклад, стани з певним значенням одночастинкової енергії ε_i . Позначимо їх кількість m_i . Нехай ми маємо n_i бозе-частинок і вони розподілені серед цих m_i можливих станів з енергією ε_i . Для бозе-частинок в кожному стані може бути довільне число частинок.

Зобразимо ці стани, наприклад, частинами простору, розділеними $m_i - 1$ перегородками, і n_i бозе-частинок розподілені якимось чином серед цих частин простору, утворюючи певний мікростан системи (див. рис.):



Мікростан такої системи змінюється при перестановці перегородок з частинками, бо саме при таких перестановках буде змінюватись число бозе-частинок у виділених частинах простору (див. наступний рис.) і, отже, буде виникати новий мікростан – розрізнюваний.



Тоді, щоб отримати число можливих розрізнюваних мікростанів, потрібно підрахувати число можливих перестановок перегородок з частинками. Його ми отримаємо наступним чином.

Загальне число перестановок в системі "частинки+перегородки" дорівнює $(n_i + m_i - 1)!$. Це число потрібно розділити на число перестановок частинок самих з собою, $n_i!$, і на число перестановок перегородок самих з собою, $(m_i - 1)!$, бо такі перестановки не приводять до виникнення нового розрізнюваного стану.

Отримаємо

$$\frac{(n_i + m_i - 1)!}{n_i!(m_i - 1)!}$$

Враховуючи всі енергетичні рівні системи, матимемо загальну кількість розрізнюваних мікростанів системи бозе-частинок:

$$\Omega = \prod_i \frac{(n_i + m_i - 1)!}{n_i!(m_i - 1)!}$$

Далі, аналогічно випадку фермі-частинок, знаходимо умови, при яких ентропія системи матиме максимум.

Тобто, будемо функцію Лагранжа $L = S - k_B \alpha N - k_B \beta U$, в якій множники α і β не визначені, а $S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \prod_i \frac{(n_i + m_i - 1)!}{n_i! (m_i - 1)!}$ і прирівнюємо нулю першу варіацію L .

Для цього спочатку перепишемо вираз для ентропії, використовуючи формулу Стірлінга. Маємо

$$\begin{aligned}
 S &= k_B \ln \Omega = k_B \ln \prod_i \frac{(n_i + m_i - 1)!}{n_i! (m_i - 1)!} = k_B \sum_i \ln \left[\frac{(n_i + m_i - 1)!}{n_i! (m_i - 1)!} \right] = \\
 &= k_B \sum_i \left[\ln(n_i + m_i - 1)! - \ln(n_i)! - \ln(m_i - 1)! \right] = \\
 &= k_B \sum_i \left[(n_i + m_i - 1) \ln(n_i + m_i - 1) - (n_i + m_i - 1) - n_i \ln n_i + n_i - (m_i - 1) \ln(m_i - 1) + (m_i - 1) \right] = \\
 &= k_B \sum_i \left[(n_i + m_i - 1) \ln(n_i + m_i - 1) - n_i \ln n_i - (m_i - 1) \ln(m_i - 1) \right] \approx \\
 &\approx k_B \sum_i \left[(n_i + m_i) \ln(n_i + m_i) - n_i \ln n_i - m_i \ln m_i \right]
 \end{aligned}$$

Тут використано, що числа n_i і m_i великі, а тому можна нехтувати одиницею поряд з цими числами.

Далі, вводимо позначення для середнього числа частинок в кожному стані,

$$f_i = \frac{n_i}{m_i}. \text{ Маємо}$$

$$\begin{aligned}
 S &= k_B \sum_i \left[(n_i + m_i) \ln(n_i + m_i) - n_i \ln n_i - m_i \ln m_i \right] = \\
 &= k_B \sum_i m_i \left[(f_i + 1) \ln(m_i (f_i + 1)) - f_i \ln(m_i f_i) - \ln m_i \right] = \\
 &= k_B \sum_i m_i \left[(f_i + 1) \ln m_i + (f_i + 1) \ln(f_i + 1) - f_i \ln m_i - f_i \ln f_i - \ln m_i \right] = \\
 &= k_B \sum_i m_i \left[(f_i + 1) \ln(f_i + 1) - f_i \ln f_i \right]
 \end{aligned}$$

Отже,

$$S = k_B \sum_i m_i \left[(1 + f_i) \ln(1 + f_i) - f_i \ln f_i \right]$$

Тепер функція Лагранжа і її перша варіація:

$$L = S - k_B \alpha N - k_B \beta U = -k_B \sum_i m_i \left[f_i \ln f_i - (1 + f_i) \ln(1 + f_i) + \alpha f_i + \beta \varepsilon_i f_i \right]$$

$$\delta L = -k_B \sum_i m_i \left[\ln f_i + 1 - \ln(1 + f_i) - 1 + \alpha + \beta \varepsilon_i \right] \delta f_i =$$

$$= -k_B \sum_i m_i \left[\ln f_i - \ln(1 + f_i) + \alpha + \beta \varepsilon_i \right] \delta f_i = 0$$

Звідси

$$\ln f_i - \ln(1 + f_i) + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0,$$

$$\frac{1 + f_i}{f_i} = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \rightarrow f_i = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}$$

Знайдемо множники α і β . Для цього запишемо диференціал ентропії:

$$dS = -k_B \sum_i m_i \left[\ln f_i - \ln(1 + f_i) \right] df_i = k_B \alpha \sum_i m_i df_i + k_B \beta \sum_i m_i \varepsilon_i df_i =$$

$$= k_B \alpha dN + k_B \beta dU$$

де використано, що $\ln f_i - \ln(1 + f_i) = -\alpha - \beta \varepsilon$

Як і для фермі частинок, порівнюємо цей вираз з виразом для dS , який отримуємо з першого начала термодинаміки (з врахуванням, що $V = const$),

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\mu}{T} dN,$$

і отримаємо, що $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}$. Тоді, опускаючи індекс "i", формула для середнього числа бозе- частинок на рівні з енергією ε набуває вигляду

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} - 1}.$$

Як і у випадку фермі-частинок, можна переконатись, що цей вираз для f забезпечує і достатню умову максимуму ентропії в системі бозе-частинок, тобто $\delta^2 S \leq 0$.

Отримана формула для f встановлює як в середньому розподілені бозе-частинки по станах з різною енергією. Ця функція має назву **функції розподілу Бозе** (або **Бозе-Ейнштейна**).

Користуючись отриманим виразом для f , можемо записати вирази для енергії системи і числа бозе-частинок в ній в наступній формі:

$$U = \sum_i \frac{m_i \varepsilon_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} - 1}, \quad N = \sum_i \frac{m_i \varepsilon_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} - 1}$$

Тут підсумовування йде по енергетичним рівням частинок. Однак, якщо підсумовувати по станам частинок, то ці вирази матимуть вигляд

$$U = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} - 1}, \quad N = \sum_i \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} - 1}.$$

Як і для фермі-частинок, формула для числа бозе-частинок, використовується при заданому їх числі для знаходження хімічного потенціалу частинок.

Якщо виконується співвідношення

$$e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} \gg 1,$$

то розподіли Фермі-Дірака і Бозе-Ейнштейна переходять у **розподіл Максвелла-Больцмана**

$$f_i = e^{\frac{\mu}{k_B T}} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = A e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}.$$

Енергія частинок відраховується від основного стану, енергія якого приймається за нуль відліку, а отже, $\varepsilon_i \geq 0$. Тому, попередня нерівність зводиться до

$$e^{\frac{\mu}{k_B T}} \ll 1,$$

і μ - велике від'ємне число.

Як ми побачимо далі, ідеальний газ при цій умові поводить себе, як класичний ідеальний газ, який прийнято називати статистично невиродженим, а тому наведена умова носить назву **умови статистичного невиродження газу**.

Проте інколи виконується обернена нерівність

$$e^{\frac{\mu}{k_B T}} \gg 1,$$

і тоді газ називається **сильно статистично виродженим**. Під статистичним виродженням розуміється відхилення властивостей ідеального газу від законів, які випливають з класичної статистичної фізики.

Лекція 9.

Термодинамічні властивості невиродженого ідеального газу. Врахування внутрішніх ступенів вільності молекул. Умова статистичного невиродження. Розподіл Максвелла-Больцмана.

Раніше ми розглянули термодинамічні властивості одноатомного ідеального газу з застосуванням класичної статистики (параграф "Термодинамічні властивості класичного одноатомного ідеального газу").

Зараз розглянемо термодинамічні властивості одноатомного ідеального газу, застосовуючи квантову статистику.

В цій статистиці розподіл частинок за енергіями дається функцією Фермі-Дірака для фермі-частинок і функцією Бозе-Ейнштейна для бозе-частинок.

Розглянемо той випадок, коли виконується умова $e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} \gg 1$ і функції розподілу для фермі- і бозе-частинок мають однаковий вигляд

$$f \approx e^{\frac{\mu}{k_B T}} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}.$$

Оскільки при цьому $f \ll 1$, то формули для ентропії фермі- і бозе-газу стають однаковими:

$$S_F = -k_B \sum_i m_i [f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln(1 - f_i)] \approx -k_B \sum_i m_i [f_i \ln f_i + \ln(1 - f_i)] \approx$$

$$\approx -k_B \sum_i m_i (f_i \ln f_i - f_i) = -k_B \sum_i m_i f_i (\ln f_i - 1),$$

$$S_B = k_B \sum_i m_i [(1 + f_i) \ln(1 + f_i) - f_i \ln f_i] \approx k_B \sum_i m_i [\ln(1 + f_i) - f_i \ln f_i] \approx$$

$$\approx k_B \sum_i m_i (f_i - f_i \ln f_i) = -k_B \sum_i m_i f_i (\ln f_i - 1)$$

Тобто,

$$S = -k_B \sum_i m_i f_i (\ln f_i - 1).$$

Тоді, вільна енергія

$$F = U - TS = \sum_i m_i f_i (\varepsilon_i - k_B T + k_B T \ln f_i)$$

З виразу $f = e^{\frac{\mu}{k_B T}} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$ маємо, що $k_B T \ln f_i = \mu - \varepsilon_i$. Тоді

$$F = \sum_i m_i f_i (\varepsilon_i - k_B T + \mu - \varepsilon_i) = (\mu - k_B T) N$$

З умови заданого значення числа частинок знаходимо хімічний потенціал

$$N = \sum_i m_i f_i = \sum_i m_i e^{\frac{\mu}{k_B T}} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \sum_i m_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$$

$$\mu = -k_B T \ln \frac{\sum_i m_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}{N}$$

Тепер вільна енергія

$$F = (\mu - k_B T) N = -N k_B T \left(\ln \frac{\sum_i m_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}{N} + 1 \right) = -N k_B T \ln \left(\frac{e}{N} \sum_i m_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \right)$$

Враховуючи формулу Стірлінга $\ln N! = N \ln \frac{N}{e}$, остаточно маємо

$$F = -N k_B T \ln \left(\frac{e}{N} \sum_i m_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \right) = -N k_B T \left(\ln \frac{e}{N} + \ln \sum_i m_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \right) =$$

$$= -N k_B T \left(-\frac{\ln N!}{N} + \ln \sum_i m_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \right) = -k_B T \left(-\ln N! + N \ln \sum_i m_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \right) =$$

$$= -k_B T \ln \frac{\left(\sum_i m_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \right)^N}{N!}$$

Отже,

$$F = -k_B T \ln \frac{\left(\sum_i m_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \right)^N}{N!}.$$

Зауважимо, що тут підсумовування йде по енергетичним рівням частинок. Якщо підсумовувати по станам частинок, то

$$F = -k_B T \ln \frac{\left(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \right)^N}{N!}.$$

Ця формула збігається з відповідною формулою класичної статистики, але з врахуванням тотожності частинок і дискретності їх енергетичного спектру.

Енергію атома чи молекули (енергію в якомусь стані "i"), завжди можна записати у вигляді

$$\varepsilon_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \varepsilon_l,$$

де перший доданок це енергія поступального руху частинки як цілого, ε_l - внутрішня енергія атома чи молекули, включаючи коливальний і обертальний рухи молекули.

Тоді суму по станах можна переписати так:

$$\begin{aligned} \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} &= \sum_{\vec{k}} \sum_l e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2Mk_B T}} e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}} = \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x dk_y dk_z e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2Mk_B T}} = \\ &= V \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}} \end{aligned}$$

Тепер вільна енергія і хімічний потенціал

$$\begin{aligned} F &= -Nk_B T \ln \left(\frac{e}{N} \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \right) = -Nk_B T \ln \left(\frac{eV}{N} \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}} \right) \\ \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}} \right) \end{aligned}$$

Сума по внутрішніх станах не залежить від об'єму системи і в цьому випадку ми маємо рівняння стану,

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{Nk_B T}{V},$$

яке збігається з рівнянням стану ідеального газу, отримане нами за допомогою класичної статистичної фізики.

Тепер розглянемо вільну енергію і хімічний потенціал, вважаючи газ одноатомним.

В цьому випадку суму по внутрішнім станам можна подати так

$$\sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}} = g_0 + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} + g_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}} \dots,$$

де g_0, g_1, g_2, \dots - кратності виродження основного, першого, другого і т.д. збуджених рівнів (електронних рівнів). Зазначимо, що за нуль відліку енергії ми прийняли енергію основного стану атома, а отже, $\varepsilon_0 = 0$.

Перший збуджений рівень дорівнює приблизно 2-3 еВ, тому в області температур

$$T \ll \frac{\varepsilon_1}{k_B} \approx 10^4 \text{ K}$$

в сумі по внутрішнім станам можна залишити лише перший доданок g_0 .

Вільна енергія і хімічний потенціал одноатомного газу має, таким чином, наступний вигляд

$$F = -Nk_B T \ln \left(\frac{eV}{N} \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} g_0 \right)$$

$$\mu = -k_B T \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} g_0 \right)$$

Умова статистичного невиродження $e^{\frac{\mu}{k_B T}} \ll 1$ в цьому випадку може бути записана як

$$\frac{\mu}{k_B T} \ll -1, \quad \mu \ll -k_B T, \quad -k_B T \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} g_0 \right) \ll -k_B T,$$

$$\ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} g_0 \right) \gg 1, \quad \frac{V}{N} \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} g_0 \gg 1$$

Або

$$n \left(\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{g_0} \ll 1.$$

Отже, висока температура, велика атомна маса і низька концентрація атомів сприяють можливості користуватись статистикою Максвела-Больцмана.

Нарешті, знайдемо розподіл атомів за швидкостями

Число частинок знаходимо за формулою

$$\begin{aligned} N &\approx e^{\frac{\mu}{k_B T}} \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}} \sum_{\vec{k}} e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2Mk_B T}} = \\ &= e^{\frac{\mu}{k_B T}} \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2Mk_B T}} dk_x dk_y dk_z \end{aligned}$$

В інтегралі перейдемо від хвильових векторів до швидкостей за формулою

$$\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{M} :$$

$$\begin{aligned} N &= e^{\frac{\mu}{k_B T}} \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2Mk_B T}} dk_x dk_y dk_z = \\ &= e^{\frac{\mu}{k_B T}} \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}} \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{M}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{Mv^2}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

Тоді, величину

$$dN = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}} \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{M}{\hbar} \right)^3 e^{-\frac{Mv^2}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z$$

можна інтерпретувати як число атомів (молекул) швидкостей яких знаходиться в проміжку $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$.

Підставляючи в цю формулу вираз для хімічного потенціалу

$$\mu = -k_B T \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{M k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}} \right),$$

отримаємо

$$\begin{aligned} dN &= e^{\frac{\mu}{k_B T}} \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}} \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{M}{\hbar} \right)^3 e^{-\frac{Mv^2}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z = \\ &= \frac{\sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}} \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{M}{\hbar} \right)^3 e^{-\frac{Mv^2}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z}{\frac{V}{N} \left(\frac{M k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}}} = N \left(\frac{M}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{Mv^2}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

тобто, відомий розподіл атомів (молекул) Максвелла за швидкостями.

Лекція 10.

Термодинамічні властивості двохатомного молекулярного ідеального газу (квантово-механічна статистика). Обертова і коливальна статистичні суми. Внесок в теплоємність.

Вплив спінового стану атомних ядер молекули. Рівноважні значення чисел молекул орто- та параводню.

Раніше ми одержали загальні формули для ідеального газу і застосували їх до одноатомного ідеального газу.

Тут ми застосуємо одержані загальні формули до випадку двохатомного ідеального газу.

Основна різниця між цим двома випадками полягає в тому, що в них є різною статистична сума по внутрішнім станам.

З квантової механіки відомо, що внутрішня енергія двохатомної молекули описується трьома доданками, які відповідають за електронний, обертальний і коливальних рухи в молекулі (в одноатомному газі внутрішня енергія обумовлена лише електронами):

$$\varepsilon_{snl} = \varepsilon_s + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1),$$

де ε_s - енергія електронної підсистеми молекули, $\hbar\omega$ - квант коливної енергії, n - коливне квантове число, l - обертальне квантове число, $I = \mu R^2$ - момент інерції молекули, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ - її зведена маса, R - рівноважна відстань між атомами.

Зауважимо, що обертальний стан молекули визначається не тільки квантовим числом l , яке описує величину вектору моменту імпульсу, але і проекцією цього вектору на виділену вісь, яка характеризується квантовим числом проекції моменту імпульсу $m = -l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, +l$.

Тому статистична сума по внутрішніх станах у випадку двохатомних молекул має вигляд

$$\sum_{s,n,l,m} e^{\frac{\varepsilon_{snl}}{k_B T}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \sum_s e^{-\frac{\varepsilon_s}{k_B T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T} n} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1)}$$

Введемо позначення для статистичних сум

$$Z_{об} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1)} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1)},$$

$$Z_{кол} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T} n} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}},$$

$$Z_{ел} = \sum_s e^{-\frac{\varepsilon_s}{k_B T}} \approx e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}},$$

де ε_0 - енергія основного стану електронної підсистеми молекули. Тут за нуль відліку енергії молекули зручно взяти енергію, коли молекула є дисоційованою на атоми, тому $\varepsilon_0 < 0$.

В цих позначеннях

$$\sum_{s,n,l,m} e^{\frac{\varepsilon_{snl}}{k_B T}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} Z_{об} Z_{кол} Z_{ел}$$

Тоді, вільну енергію двохатомного ідеального газу можна записати в наступному вигляді

$$\begin{aligned} F &= -Nk_B T \ln \left(\frac{e}{N} \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \right) = -Nk_B T \ln \left(\frac{eV}{N} \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_{s,n,l,m} e^{-\frac{\varepsilon_{snl}}{k_B T}} \right) = \\ &= -Nk_B T \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] - Nk_B T \ln Z_{кол} - Nk_B T \ln Z_{об} - ND \end{aligned}$$

де перший доданок зумовлений рухом молекули як цілого, другий – коливальним рухом атомів в молекулі, третій – обертанням молекули, четвертий доданок пов'язаний з енергією дисоціації молекули $D = -\varepsilon_0 - \frac{1}{2}\hbar\omega$.

Тепер обчислимо, наприклад, теплоємність двохатомного газу. Для цього використаємо формули

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

Бачимо, що є три внески в теплоємність: від поступального, коливного і обертального рухів молекули. Внесок від електронних станів в прийнятому наближенні для електронної статистичної суми малий. Внесок від поступального руху дорівнює, як легко бачити, дорівнює $\frac{3}{2}Nk_B$.

Розглянемо коливну статистичну суму. При низьких температурах, таких що $T \ll \frac{\hbar\omega}{k_B}$,

$$\begin{aligned} Z_{\text{кол}} &= \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \approx 1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}, & F_{\text{кол}} &= -Nk_B T \ln Z_{\text{кол}} \approx -Nk_B T \ln \left(1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) \approx \\ & & & \approx -Nk_B T e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \end{aligned}$$

і $c_{V_{\text{кол}}} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, тобто, при низьких температурах дає дуже малий внесок в теплоємність газу в порівнянні з внеском від поступального руху. Характерна температура $\hbar\omega/k_B$ для типових двохатомних газів має порядок декількох тисяч градусів Кельвіна.

При високих температурах, $T \gg \frac{\hbar\omega}{k_B}$,

$$Z_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega}, \quad F_{\text{кол}} = -Nk_B T \ln Z_{\text{кол}} \approx -Nk_B T \ln \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

і $c_{V_{\text{кол}}} = Nk_B$. Цей результат збігається з відомим результатом класичної фізики.

Отже, внесок від коливального руху стає суттєвим лише при температурах порядку декількох тисяч градусів Кельвіна.

Для отримання внеску від обертового руху в аналітичному вигляді розглянемо випадки низьких $T \ll \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$ і високих $T \gg \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$ температур.

Обертальна складова вільної енергії:

$$F_{o\bar{o}} = -Nk_B T \ln Z_{o\bar{o}} = -Nk_B T \ln \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1)}$$

При низьких температурах, $T \ll \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$, всі доданки в сумі малі в порівнянні з доданком з $l=0$, але і він дає $F_{o\bar{o}} \approx 0$ і отже, вплив на теплоємність (і інші термодинамічні параметри) практично відсутній.

При високих температурах, $T \gg \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$, для обчислення суми під логарифмом скористаємось формулою Ейлера-Маклорена:

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) + \dots$$

В нашому випадку

$$f(x) = (2x+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} x(x+1)}$$

Підставляємо в формулу Ейлера-Маклорена, обчислюємо інтеграл і отримуємо:

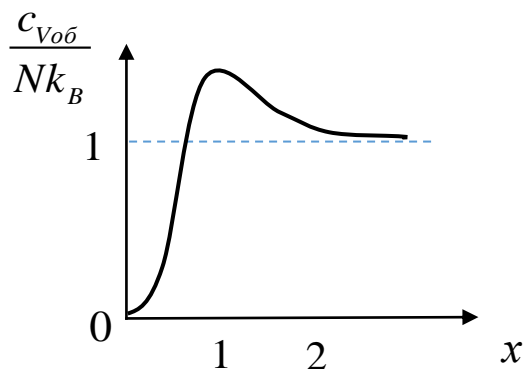
$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1)} \approx \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{\hbar^2}{2Ik_B T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} \right)^2 + \dots \right]$$

Таким чином,

$$Z_{o\bar{o}} \approx \frac{2Ik_B T}{\hbar^2}, \quad F_{o\bar{o}} \approx -Nk_B T \ln \frac{2Ik_B T}{\hbar^2}, \quad c_{V_{o\bar{o}}} \approx Nk_B$$

Цей результат співпадає з результатом, отриманим з допомогою класичної статистики.

Чисельний розрахунок дає наступну залежність обертальної теплоємності від



температури:

Тут $x = \frac{T}{\hbar^2 / 2Ik_B}$, характеристична температура $\frac{\hbar^2}{2Ik_B}$ має порядок від декількох градусів і менше до десятків градусів Кельвіна, залежно від типу двохатомного газу.

Отже, майже для всіх газів обертальну теплоємність можна розраховувати з допомогою класичної статистики.

Розглянемо тепер деякі особливості розрахунків термодинамічних функцій для газу, молекули якого однакові.

Ми отримали термодинамічні вирази для газу двохатомних молекул, які утворені атомами з масами m_1 і m_2 . Здавалося б, що покладаючи $m_1 = m_2$, можна автоматично отримати вирази для термодинамічних функцій, які описують властивості двохатомних газів, що складаються з однакових атомів, типу H_2 чи O_2 .

Проте виявляється, що тотожність атомів молекули суттєво впливає на термодинамічні функції газу таких молекул. Як приклад, розглянемо молекулу H_2 .

Оскільки спін ядра атома водню дорівнює $1/2$, то існують два типи молекул водню: молекули з повним спіном ядер рівним 1 (ортоводень) і 0 (параводень).

Ортоводень може знаходитись в 3 різних станах відповідно до трьох можливих значень проекції повного спіну ядер, (-1, 0, 1) і за рахунок цього кратність виродження кожного енергетичного рівня ортоводню дорівнює трьом.

У параводню, очевидно, виродження рівнів відсутня.

Далі, оскільки спіни ядра атома водню є напівцілим, то хвильова функція двох ядер водню повинна бути антисиметричною відносно їх перестановки.

Це значить, що спінова хвильова функція ядер з сумарним спіном 1 буде симетричною, а просторова частина хвильової функції буде антисиметричною відносно перестановки ядер.

Отже, ортоводень має орбітальні рівні лише з непарним квантовим числом $l = 1, 3, 5, \dots$. (Нагадаємо, що в хвильовій функції молекули її обертальний рух описується сферичною функцією $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, знак якої при операції інверсії, $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\varphi \rightarrow \pi + \varphi$ (яка відповідає перестановці частинок місцями), визначається індексом (квантовим числом) l : $Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$).

У параводню навпаки, спінова хвильова функція антисиметрична, а просторова хвильова функція симетрична відносно перестановки ядер. Тому, параводень має орбітальні рівні лише з парним квантовим числом $l = 0, 2, 4, \dots$.

Отже, якщо водень перебуває в термодинамічній рівновазі, то його обертальна статистична сума має вигляд

$$Z_{об} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1)} = \frac{1}{4} \left[3 \sum_{l=1,3,5,\dots} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1)} + \sum_{l=0,2,4,\dots} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1)} \right],$$

де коефіцієнт $1/4$ виникає при нормуванні статистичної суми з врахуванням станів ядер.

Якщо за цією формулою обчислити $Z_{об}$ при високих температурах, то вона буде вдвоє менша, ніж для двохатомних молекул, побудованих з різних атомів.

Це означає, що квантово-механічний принцип тотожності частинок слід враховувати навіть при високих температурах, коли "працює" класична статистична фізика.

Вирахуємо тепер ще кількість молекул ортоводню і параводню. Скористаємось формулою, яку ми отримали раніше

$$N = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{M}{\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{Mv^2}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z =$$

$$= e^{\frac{\mu}{k_B T}} V \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} g_0 Z_{\text{кол}} Z_{\text{об}}$$

Тоді, для числа молекул ортоводню і параводню маємо

$$N_{\text{орто}} = \frac{3}{4} e^{\frac{\mu}{k_B T}} V \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} g_0 Z_{\text{кол}} \sum_{l=1,3,5,\dots} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1)},$$

$$N_{\text{пара}} = \frac{1}{4} e^{\frac{\mu}{k_B T}} V \left(\frac{Mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} g_0 Z_{\text{кол}} \sum_{l=0,2,4,\dots} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1)}$$

Можна бачити, що при зміні температури від нуля до нескінченності відношення $N_{\text{орто}} / N_{\text{пара}}$ змінюється від 0 до 3. При $T=0$ всі молекули знаходяться в основному стані з $l=0$, який належить параводню.

Слід, проте, враховувати, що термодинамічна рівновага між молекулами встановлюється завдяки зіткненням між ними.

Однак, ядерні стани змінюються при зіткненнях з дуже малою ймовірністю. Тому склад водню буде дуже залежати від умов приготування і часу, який минув.

Так що на практиці, склад водню може бути не рівноважним і відмінним від того, що передбачає наша теорія для рівноважних станів. Для встановлення рівноваги в подібній системі можуть бути потрібні декілька місяців часу.

На завершення також відмітимо, що в теорії молекулярного газу потрібно враховувати ядерні стани навіть, якщо атоми молекул неоднакові.

Тобто, потрібно враховувати і ядерну статистичну суму. Енергія молекули практично не залежить від спіну ядер, але потрібно враховувати кратність виродження енергетичного рівня зумовленого ядерними станами.

Якщо ядерний спін молекули дорівнює J , то молекула має $2J+1$ вироджених станів і на цю величину слід помножити її статистичну суму.

На відміну від випадку молекул з однаковими атомами, ядерні стани молекул з різних атомів не впливають на обертову статистичну суму молекули, як це ми бачили на прикладі молекули водню.

Проте врахування множника $2J+1$ важливо при обчисленні хімічного потенціалу.

Лекція 11.

Термодинамічні властивості двохатомного молекулярного ідеального газу (класична статистика).

У попередніх лекціях ми розглядали термодинамічні властивості двохатомного ідеального газу на основі квантово-механічної статистики. Тут розглянемо такий же газ, але базуючись на класичній статистиці, коли рух молекул описується законами класичної механіки.

Гамільтоніан системи дорівнює сумі функцій Гамільтона окремих молекул:

$$H = \sum_{i=1}^N H_i.$$

З класичної механіки відомо, що рух кожної молекули можна розглядати як незалежні рух її центра мас і внутрішній рух атомів, з яких складається молекула, відносно центра мас.

Внутрішній рух можна наближено описати як обертання молекули відносно центра мас і коливання атомів один відносно одного всередині молекули. Кількість коливальних ступенів вільності молекули, яка складається з n атомів, дорівнює $3n - 6$.

Тоді, функцію Гамільтона окремої молекули можна записати у вигляді:

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{I_1\omega_1^2 + I_2\omega_2^2 + I_3\omega_3^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{3n-6} (p_s^2 + \omega_s^2 q_s^2).$$

Тут перший доданок описує поступальний рух центра мас молекули з масою M ,

другий – обертальний рух молекули як цілого (I_1, I_2, I_3 - головні моменти інерції, $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ - частоти обертання молекули відносно головних осей тензора моменту інерції),

а третій доданок, записаний в нормальних координатах, визначає внутрішній коливальний рух атомів молекули з власними частотами ω_s .

Зауважимо, що лінійні молекули мають лише два обертальні ступені вільності, а число коливальних ступенів вільності дорівнює $3n - 5$. Зокрема, двохатомна молекула має лише один коливальний ступінь вільності.

Запишемо статистичний інтеграл ідеального бозе-газу

$$Z = \frac{1}{N!} \int \dots \int e^{-\frac{\sum_{i=1}^N H_i}{k_B T}} d\Lambda = \frac{1}{N!} z^N,$$

де z – статистичний інтеграл окремої молекули, який в нашому випадку має вигляд

$$z = \int \dots \int e^{-\frac{p^2}{2Mk_B T}} e^{-\frac{I_1\omega_1^2 + I_2\omega_2^2 + I_3\omega_3^2}{2k_B T}} e^{-\sum_{s=1}^{3n-6} \frac{p_s^2 + \omega_s^2 q_s^2}{2k_B T}} \prod_{s=1}^{3n-6} dq_s dp_s dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z dp_\psi dp_\varphi dp_\theta d\psi d\varphi d\theta$$

Тобто $z = z_{\text{ном}} z_{\text{оберт}} z_{\text{кол}}$,

де $z_{\text{ном}} = \int \dots \int e^{-\frac{p^2}{2Mk_B T}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz$,

$$z_{\text{кол}} = \int \dots \int e^{-\sum_{s=1}^{3n-6} \frac{p_s^2 + \omega_s^2 q_s^2}{2k_B T}} \prod_{s=1}^{3n-6} dq_s dp_s, \quad z_{\text{об}} = \int \dots \int e^{-\frac{I_1\omega_1^2 + I_2\omega_2^2 + I_3\omega_3^2}{2k_B T}} dp_\psi dp_\varphi dp_\theta d\psi d\varphi d\theta.$$

Тут ψ, φ, θ - кути Ейлера, $p_\psi, p_\varphi, p_\theta$ - відповідні узагальнені імпульси.

Як ми вже вираховували раніше,

$$z_{\text{ном}} = V (2\pi M k_B T)^{3/2}.$$

Коливальна статистична сума:

$$\begin{aligned} z_{\text{кол}} &= \int \dots \int e^{-\sum_{s=1}^{3n-6} \frac{p_s^2 + \omega_s^2 q_s^2}{2k_B T}} \prod_{s=1}^{3n-6} dq_s dp_s = \prod_{s=1}^{3n-6} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_s^2}{2k_B T}} dp_s \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\omega_s^2 q_s^2}{2k_B T}} dq_s = \\ &= \left(\sqrt{2\pi k_B T}\right)^{3n-6} \left(\sqrt{2\pi k_B T}\right)^{3n-6} \prod_{s=1}^{3n-6} \frac{1}{\omega_s} = \frac{(2\pi k_B T)^{3n-6}}{\Omega^{3n-6}} \end{aligned}$$

де введено позначення $\Omega^{3n-6} = \prod_{s=1}^{3n-6} \omega_s$.

Щоб обчислити $z_{об}$ зручно перейти від інтегрування по узагальнених імпульсах $p_\psi, p_\varphi, p_\theta$ до інтегрування по частотах $\omega_1, \omega_2, \omega_3$.

Як можна показати (див., наприклад, підручник Федорченко А.М.)

$$dp_\psi dp_\varphi dp_\theta = J d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3,$$

де якобіан перетворення $J = I_1 I_2 I_3 \sin \theta$.

Після цієї заміни матимемо

$$\begin{aligned} z_{об} &= \int \dots \int e^{-\frac{I_1 \omega_1^2 + I_2 \omega_2^2 + I_3 \omega_3^2}{2k_B T}} dp_\psi dp_\varphi dp_\theta d\psi d\varphi d\theta = \\ &= I_1 I_2 I_3 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{I_1 \omega_1^2 + I_2 \omega_2^2 + I_3 \omega_3^2}{2k_B T}} d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\psi d\varphi = \\ &= I_1 I_2 I_3 \frac{(2\pi k_B T)^{3/2}}{\sqrt{I_1 I_2 I_3}} 8\pi^2 = 8\pi^2 (I_1 I_2 I_3)^{1/2} (2\pi k_B T)^{3/2} \end{aligned}$$

Тепер загальна статистична сума

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left[(2\pi M k_B)^{3/2} \left(\frac{2\pi k_B}{\Omega} \right)^{3n-6} 8\pi^2 (I_1 I_2 I_3)^{1/2} (2\pi k_B)^{3/2} \right]^N T^{3N(n-1)}$$

Або

$$Z = \frac{V^N}{N!} A^N T^{3N(n-1)}, \quad A = (2\pi M k_B)^{3/2} \left(\frac{2\pi k_B}{\Omega} \right)^{3n-6} 8\pi^2 (I_1 I_2 I_3)^{1/2} (2\pi k_B)^{3/2}$$

Вільна енергія

$$\begin{aligned}
F &= -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \left(\frac{V^N}{N!} A^N T^{3N(n-1)} \right) = \\
&= -Nk_B T \ln V + Nk_B T \ln N - Nk_B T - Nk_B T \ln A - 3N(n-1)k_B T \ln T =, \\
&= -Nk_B T \ln \frac{V}{N} - Nk_B T - Nk_B T \ln A - 3N(n-1)k_B T \ln T
\end{aligned}$$

де використано формулу Стірлінга $\ln N! \approx N \ln N - N$.

Ентропія

$$\begin{aligned}
S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial}{\partial T} \left(-Nk_B T \ln \frac{V}{N} - Nk_B T - Nk_B T \ln A - 3N(n-1)k_B T \ln T \right)_V = \\
&= Nk_B \ln \frac{V}{N} + Nk_B + Nk_B \ln A + 3N(n-1)k_B + 3N(n-1)k_B \ln T = \\
&= Nk_B \left[\ln \frac{V}{N} + \ln A + 3n - 2 + 3(n-1) \ln T \right]
\end{aligned}$$

Звідси, рівняння стану

$$\begin{aligned}
p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial V} \left(-Nk_B T \ln \frac{V}{N} - Nk_B T - Nk_B T \ln A - 3N(n-1)k_B T \ln T \right)_T = \\
&= \frac{Nk_B T}{V}
\end{aligned}$$

Видно, що рівняння стану має однаковий вигляд для всіх ідеальних газів незалежно від внутрішньої структури молекул, з яких вони складаються.

Теплоємність молекулярного газу

$$c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = Nk_B T \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{V}{N} + \ln A + 3n - 2 + 3(n-1) \ln T \right)_V = 3(n-1)Nk_B$$

Звідси, вимірюючи теплоємність, можна визначити кількість атомів в молекулі, n .

Прирівнюючи ентропію постійній, знаходимо рівняння адіабати для молекулярного газу

$$S = Nk_B \left[\ln \frac{V}{N} + \ln A + 3n - 2 + 3(n-1) \ln T \right] = \text{const},$$

$$\ln V + 3(n-1) \ln T = \text{const} \quad \rightarrow \quad VT^{3(n-1)} = \text{const}$$

або в змінних p, V (використовуємо рівняння стану $p = Nk_B T / V$)

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad \gamma = 1 + \frac{1}{3(n-1)}$$

Отримані формули справедливі при достатньо високих температурах, оскільки при низьких температурах, як ми бачили в попередній лекції, треба враховувати квантові ефекти.

Проте, отримані формули можуть виявитися неточними і при дуже високих температурах, коли можуть почати відігравати істотну роль процеси дисоціації молекул.