

**Міністерство освіти і науки України
Одеський державний екологічний університет**

О.І. Герасимов, Л.С. Кудашкіна

Додаткові глави статистичної фізики

Курс лекцій

Рекомендовано методичною радою Одеського державного екологічного університету Міністерства освіти і науки України, як конспект лекцій для здобувачів вищої освіти за спеціальністю «Технології захисту навколишнього середовища» та суміжних спеціальностей екологічних напрямів підготовки (протокол № від 2017р.)

**Одеса
2017р.**

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3
Лекція 1. Основні принципи статистики. Мікроскопічний опис макроскопічної системи. Функції розподілу. Статистична незалежність. Теорема Ліувілля. Роль енергії	3
Контрольні питання до лекції 1	6
Лекція 2. Мікроканонічний розподіл. Розподіл Максвелла. Канонічний розподіл Гіббса. Вільна енергія. Розподіл Гіббса зі змінним числом частинок	7
Контрольні питання до лекції 2	15
Лекція 3. Розподіл Больцмана. Нерівноважний ідеальний газ. Зіткнення молекул. Рівняння стану ідеального газу. Закон розподілу. Одноатомний ідеальний газ	16
Контрольні питання до лекції 3	19
Лекція 4. Відхилення газу від ідеального. Формула Ван-дер-Ваальса	19
Контрольні питання до лекції 4	23
Лекція 5. Теорема про рівномірний розподіл енергії за ступенями свободи і теорема про віріал	24
Контрольні питання до лекції 5	26
Лекція 6. Розподіли Фермі і Бозе. Фермі- та Бозе-гази. Вироджений електронний газ. Перехід до статистичного розподілу Больцмана	26
Контрольні питання до лекції 6	30
Лекція 7. Ідеальний Бозе-газ при низьких температурах. Рівняння стану для виродженого бозонного газу. Ідеальний Фермі-газ при низьких температурах. Електронний газ у металі	30
Контрольні питання до лекції 7	33
Лекція 8. Системи з різними частинками. Розчини. Осмотична теорія розчинів. Правило фаз Гіббса. Фазові переходи. Теорія Ландау фазових переходів другого роду	33
Контрольні питання до лекції 8	41
Лекція 9. Хімічні реакції. Потoki і термодинамічні сили. Властивості симетрії кінетичних коефіцієнтів. Лінійні співвідношення між потоками і термодинамічними силами	42
Контрольні питання до лекції 9	45
Лекція 10. Кінетичне рівняння Больцмана. H-теорема	45
Контрольні питання до лекції 10	51
Тести для самоконтролю	52
Тестові завдання	53
ЛІТЕРАТУРА	60

Передмова

Конспект лекцій, що пропонується, має за мету поглибити знання здобувачів вищої освіти за спеціальністю «Технології захисту навколишнього середовища» та «Радіоекологія» з дисципліни статистична фізика шляхом ознайомлення з її ключовими поняттями та концепціями, які є необхідними для обґрунтованого адекватного застосування статистичної фізики у междисциплінарних напрямках.

Вибрані розділи висвітлюють лише необхідний мінімум інформації про закони статистичної фізики, в яких ключову роль відіграє статистична сума (та функція розподілу).

Читачеві пропонується ознайомитися з методами її визначення у випадку конкретних систем за допомогою додаткової літератури. Кожна лекція містить перелік контрольних питань для самоперевірки.

Лекція 1. Основні принципи статистики. Мікроскопічний опис макроскопічної системи. Функції розподілу. Статистична незалежність. Теорема Ліувілля. Роль енергії

Типові макроскопічні об'єкти, з якими ми стикаємося в повсякденному житті, містять близько 10^{25} взаємодіючих атомів, і наше завдання полягає в тому, щоб зрозуміти і передбачити властивості цих об'єктів на підставі мінімального числа фундаментальних моделей. Труднощі, що тут виникають, не розв'язуються з допомогою застосування все більших і кращих обчислювальних засобів.

Для розуміння макроскопічних систем, що складаються з величезного числа частинок, необхідно, перш за все, сформулювати нові поняття, що відповідають такій новій якості, як надзвичайна складність системи. Ці поняття, засновані на фундаментальних законах фізики, дозволять визначити параметри, найбільш зручні для опису макроскопічних систем, встановити закономірності, які діють в макроскопічних системах, і дадуть нам відносно прості методи для визначення та прогнозування їх властивостей. Наявність великого числа частинок в складі системи дає можливість ефективно використовувати статистичні методи.

Обчислення фізичних величин шляхом усереднення їх значень у мікростанах становить основу статистичного методу дослідження макросистем.

Механічний стан системи повністю визначається радіус-векторами \vec{r}_i і імпульсами \vec{p}_i частинок системи. Індекс $i = 1, 2, \dots, N$ нумерує частинки системи; N – повне їх число. Набори радіус-векторів та імпульсів всіх частинок системи позначимо стисло через q і p . Простір можливої зміни величин q і p (точніше, наборів величин) називають фазовим простором системи. Він має розмірність,

рівню $6N$, тобто дорівнює подвоєному числу ступенів свободи системи (число ступенів свободи однієї частинки дорівнює трьом). Кожна точка фазового простору зображує певний механічний стан системи.

Те, що величини q і p повністю задають механічний стан системи, проявляється в тому, що в замкненій системі вони повністю визначають і розвиток цього стану в часі t . Будучи записаними в змінних q і p , рівняння руху системи математично виявляються замкнутими. Такі рівняння добре відомі. Вони називаються рівняннями Гамільтона. Якщо ми знаємо величини $q(0)$ і $p(0)$ у початковий момент часу $t = 0$, можна за допомогою цих рівнянь однозначно знайти величини $q(t)$ і $p(t)$ в усі наступні моменти часу t .

Зі зміною механічного стану системи в часі, точка, що зображує цей стан фазового простору, рухається в ньому по деякій траєкторії, що називається фазовою траєкторією. Фазові траєкторії, що вийшли з різних початкових точок фазового простору, не можуть перетинатися між собою. Внаслідок величезного числа ступенів свободи макроскопічної системи фазові траєкторії мають надзвичайно складний і заплутаний характер. Для консервативних систем енергія зберігається, так що гамільтоніан системи

$$H(q, p) = E \quad (1)$$

Отже, фазова траєкторія повинна лежати на поверхні постійної енергії в фазовому просторі, що визначається умовою (1), – так званій ергодичній поверхні. Коли макроскопічна система знаходиться у рівновазі, її макроскопічні характеристики залишаються постійними в часі. Однак, з мікроскопічної точки зору її стан весь час змінюється, і ми не знаємо, в якому мікросостані перебуває система в даний момент (тобто, де конкретно в даний момент знаходиться фазова точка на ергодичній поверхні).

У будь-якому реальному експерименті властивості макроскопічного тіла сприймаються як результат колективної поведінки його частинок відразу за досить великий проміжок часу. Тільки як усереднені за такий проміжок часу потрібно розуміти властивості макроскопічного тіла в кожний «поточний» момент часу t . При надзвичайній складності і заплутаності фазових траєкторій в макроскопічній системі практично неможливо говорити про окремий механічний стан системи в даний момент часу. Практично можна говорити лише про ймовірність знаходження системи в окремих ділянках її фазового простору.

Ймовірність dw знаходження системи в момент часу t в нескінченно малому елементі $dqdp$ її фазового простору поблизу точки $\rho(q, p)$ (де $(q, p) \equiv (q_1, \dots, q_N; p_1, \dots, p_N)$) записують у вигляді

$$dw = \rho(q, p, t) dqdp. \quad (2)$$

Функцію $\rho(q,p,t)$, що визначається рівністю (2) і представляє собою щільність ймовірності розподілу механічних станів системи в її фазовому просторі, називають повною функцією розподілу. Вона дає повний статистичний опис системи: дозволяє знайти і ймовірності окремих механічних станів системи, і середні значення будь-яких фізичних величин системи.

Таким чином, множина допустимих станів зображується набором фазових точок, кожна з яких рухається вздовж своєї фазової траєкторії. Фазовий портрет системи дається безліччю точок, розподілених у фазовому просторі. Цю множину можна розглядати як зображення в даний момент часу дуже великого (за кількістю точок) числа копій даної системи, що знаходяться у відповідних допустимих мікростанах.

Сукупність макроскопічно однакових систем, розподілених по допустимих мікростанах, називають статистичним ансамблем. Нехай є певний набір станів системи. За великий період часу T система проходить багато разів через всі стани, перебуваючи деякий час в кожному з них.

Позначимо через t_i час перебування у f -му стані. Тоді

$$W_i = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t_i}{T} \quad (2)$$

є ймовірність цього стану. Сукупність чисел W_i утворює розподіл ймовірностей станів системи.

Для статистичного ансамблю нас буде цікавити, як часто серед його членів зустрічаються об'єкти, що представляють деякий мікростан системи.

Позначимо через n_i число систем в i -му стані і через N число членів ансамблю. Тоді ймовірність виявити яку-небудь систему в заданому стані буде дорівнювати

$$W_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i}{N}. \quad (3)$$

Передбачається, що закон розподілу ймовірностей для ансамблю систем буде тим самим, що і для тимчасової послідовності станів однієї системи. Це положення відоме під назвою ергодичної гіпотези і становить один з вихідних принципів статистичного методу (див. лекцію 2).

Фазові точки, що зображують ансамбль, з плином часу переміщуються у фазовому просторі подібно до течії рідини без джерел та стоків. Така течія підпорядковується рівнянню неперервності

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho, \vec{v}) = 0. \quad (4)$$

З урахуванням рівнянь руху Гамільтона, звідси випливає рівняння Ліувілля (основне рівняння статистичної механіки):

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{H, \rho\} = 0, \quad (5)$$

де $\{H, \rho\}$ - дужки Пуассона.

Теорема Ліувілля є словесним формулюванням рівняння Ліувілля $\frac{d\rho}{dt} = 0$ або $\rho(q_0, p_0, t_0) = \rho(q, p, t)$, тобто функція розподілу не змінюється вздовж фазової траєкторії. Принцип збереження фазового об'єму є альтернативним формулюванням теореми Ліувілля.

Нехай сукупність фазових точок з густиною ρ заповнює кінцевий об'єм Γ_0 простору (фазова крапля). Об'єм краплі через час $t \in \Gamma_t = \Gamma_0$, хоча форма краплі може істотно змінитися (рис. 1.1).

Підкреслимо ще раз, що рівняння Ліувілля (5) виглядає однаково при будь-якому числі ступенів свободи системи i , по суті, рівнозначно рівнянням руху.

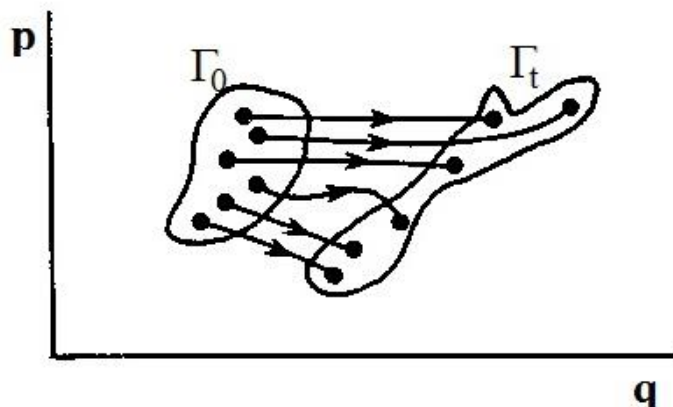


Рис.1.1. Об'єм краплі $\Gamma_t = \Gamma_0$, хоча форма краплі змінилася

Контрольні питання до лекції 1

1. Чи можливо самоперетинання фазової траєкторії консервативної механічної системи?
2. Якісно зобразити рух фазової краплі, яка початково має сферичну форму у випадку одновимірного вільного руху матеріальної частинки.
3. Що таке статистична вага макроскопічного стану?
4. Що таке Γ -простір?

5. Як розуміти оборотність рівняння Ліувілля?
6. Як виглядає альтернативне формулювання теореми Ліувілля?
7. Які системи називаються ергодичними?
8. Що таке статистичний ансамбль?
9. На якій поверхні лежить фазова траєкторія?
10. Записати вираз для повної функції розподілу.

Лекція 2. Мікроканонічний розподіл. Розподіл Максвелла.
Канонічний розподіл Гіббса. Вільна енергія. Розподіл Гіббса
зі змінним числом частинок

Вище ми визначили статистичний ансамбль як сукупність великої кількості копій даної конкретної системи, що знаходяться в макроскопічно тотожних умовах. Такий статистичний ансамбль називають також ансамблем Гіббса. Тотожність зовнішніх умов в макроскопічному сенсі означає, що всі екземпляри ансамблю характеризуються однаковими значеннями відповідних макроскопічних параметрів (з точністю до малих флуктуацій) і однаковими типами контактів з навколишніми тілами (резервуарами енергії або частинок, поршнями, стінками і т. п.).

Статистичний ансамбль Гіббса задається функцією розподілу (2), що має зміст щільності ймовірності. Функція розподілу повинна задовольняти очевидній умові нормування

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(q, p, t) dq dp = 1, \quad (6)$$

оскільки сума ймовірностей всіх можливих станів повинна дорівнювати одиниці. Або, використовуючи безрозмірний елемент фазового об'єму $d\Gamma$,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(q, p, t) d\Gamma = 1. \quad (6a)$$

Оскільки допустимими є тільки мікростани (p, q) відповідно до виразу (1), то в загальному випадку немає логічних підстав віддати перевагу одних допустимих станів іншим, тому в якості основного припущення статистичної фізики приймається мікроканонічний розподіл рівноважних замкнених систем: всі допустимі стани рівноймовірні.

Більш фізично розглядати тонкий енергетичний шар у фазовому просторі, обмежений ізоенергетичними поверхнями $H(p, q)=E$ і $H(p, q)=E+\Delta E$. Тоді мікроканонічний розподіл задається рівнянням:

$$\rho(E, p, q) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta\Gamma}, & \text{якщо } E \leq H(p, q) \leq E + \Delta E \\ 0, & \text{якщо точка } (p, q) \text{ поза шаром} \end{cases}, \quad (7)$$

де $\Delta\Gamma$ – об'єм шару.

Фізичні величини, що реально вимірюються, являють собою деякі середні за часом для однієї системи

$$\bar{f} = \frac{1}{T} \int_0^T f(q(t), p(t)) dt \quad (8)$$

– часове середнє.

Якщо відома функція розподілу $\rho(q, p, t)$, то ми можемо обчислити ймовірності та середні значення будь-яких фізичних величин, що залежать від координат і імпульсів частинок, які складають розглянуту систему. Середнє значення такої величини $f(q, p)$ визначається як

$$\langle f \rangle = \int_{\Gamma} \rho(q, p, t) f(q, p) d\Gamma \quad (9)$$

– фазове середнє, де ρ – рівноважна функція розподілу.

Іншими словами, середнє за часом значення фізичної величини повинно дорівнювати середньому за рівноважним розподілом (ансамблем). Твердження про справедливість цієї рівності для замкнених систем з мікромеханічним розподілом ρ і складає зміст ергодичної гіпотези. Взагалі кажучи, доведення еквівалентності фазового і часового усереднення являє собою досить складну і до кінця не вирішену задачу.

Знання загальної функції розподілу (2) для всіх N частинок дозволяє знайти різні макроскопічні характеристики системи. Однак при такому способі (за допомогою N -частинкової функції розподілу) не досягається ніякого скорочення в описі. Він настільки ж детальний, як і динамічний опис з використанням рівнянь Гамільтона.

Однак, у більшості випадків нам і не треба знати повну N -частинкову функцію розподілу. При еволюції системи з початкового стану за період часу порядку характерного часу розмішування, система забуває свій початковий стан, і коефіцієнти кореляції високих порядків перетворюються на нуль. Тому, якщо розглядати поведінку системи на термінах, більших за часи хаотизації, то безглуздо описувати систему на мові N -частинкової функції розподілу (2).

Досить використати спрощений опис, наприклад, на мові одночастинкової або двухчастинкової функцій розподілу, або, в загальному випадку, s -частинкової функції розподілу. Визначимо її наступним чином:

$$F_s(t, x_1, \dots, x_s) = V^s \int F_N(t, x_1, \dots, x_N) dx_{s+1} \dots dx_N, \quad (10)$$

де $F_N(t, x_1, \dots, x_N) \equiv \rho(t, x_1, \dots, x_N)$, а величина x_i позначає сукупність координат та імпульсу i -тої частинки; V – об'єм системи. При цьому виконується умова нормування

$$\frac{1}{V^s} \int F_s(t, x_1, \dots, x_s) dx_1 \dots dx_s = 1, \quad (11)$$

з якої випливає, що $\frac{1}{V^s} F_s(t, x_1, \dots, x_s)$ дає ймовірність того, що s частинок системи, що складається з N частинок, в момент часу t буде перебувати в нескінченно малому (елементарному) фазовому об'ємі dx_1, \dots, dx_s $6s$ -вимірному фазового простору поблизу точки (x_1, \dots, x_s) .

Безпосередньо з визначення (10) випливають співвідношення:

$$F_s(t, x_1, \dots, x_s) = \frac{1}{V} \int F_{s+1}(t, x_1, \dots, x_{s+1}) dx_{s+1}. \quad (12)$$

Таким чином, задача зводиться до знаходження явного вигляду s -частинкової функції розподілу. При інтегруванні рівняння Ліувілля (5) у вигляді

$$\frac{\partial F_N}{\partial t} = \{H, F_N\} \quad (13)$$

за фазовим простором N - s частинок, ми породжуємо нескінченну систему інтегро-диференціальних рівнянь (ланцюжок Боголюбова). У ряді випадків на основі модельних фізичних припущень вдається отримати замкнену систему s рівнянь для F_1, F_2, \dots, F_s . Особливий інтерес представляє одержання замкнутого рівняння для одночастинкової функції розподілу у вигляді:

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} = L(F_1). \quad (14)$$

Складання і розв'язання цього рівняння є задача фізичної кінетики.

Перейдемо тепер до задачі про знаходження функції розподілу для будь-якого макроскопічного тіла, яке є малою частиною будь-якої великої замкнутої системи. Виділене тіло називають підсистемою, а навколишнє середовище – термостатом. Термостат настільки великий, що при обміні енергією з підсистемою його стан не змінюється. Елемент об'єму фазового простору всієї системи можна записати як $d\Gamma_0 = d\Gamma' d\Gamma$, де штрих відноситься до термостата. За принципом рівноймовірності станів у мікροканонічному ансамблі (підсистема плюс термостат) ймовірність того, що виділене тіло (підсистема) має n частинок і знаходиться в мікростані n з енергією E_n , пропорційна фазовому об'єму (або статистичній вазі) термостата. Тобто, кількості допустимих станів термостата, на частку якого залишаються $N-n$ частинок і енергія $E-E_n=E'$. Таким чином, маємо

$$dw \sim \Omega' d\Gamma, \quad (15)$$

де Ω' – фазовий об'єм (статистична вага) термостата. Його можна виразити через ентропію, як функцію енергії термостата

$$\Omega' \sim e^{S'(E')}. \quad (16)$$

Тоді

$$dw = \rho(q, p) d\Gamma \sim e^{S'(E')} d\Gamma. \quad (17)$$

Далі, враховуючи, що $E'=E-E_n$ і $E_n \ll E$, ентропія розкладається в ряд за степенями E_n

$$S'(E - E_n) = S'(E) - E_n \frac{dS'(E)}{dE}. \quad (18)$$

Але похідна ентропії по енергії є $1/T$, де T – температура системи (температура тіла і середовища-термостата однакові, оскільки передбачається, що система знаходиться у рівновазі).

В результаті отримуємо

$$\rho(q, p) = A e^{-\frac{E_n(q, p)}{T}}, \quad (19)$$

де A визначається з умови

$$\int \rho(q, p) d\Gamma = A \int e^{-\frac{E_n(q, p)}{T}} d\Gamma = 1, \quad (20)$$

$$Z = \frac{1}{A} = \int e^{-\frac{E_n(q, p)}{T}} d\Gamma. \quad (20a)$$

Вираз (19) називається канонічним розподілом або розподілом Гіббса. Він був відкритий Дж. Гіббсом у 1901 р. для класичної статистики. Z називають статистичними інтегралом.

За допомогою канонічного розподілу можна вивести, наприклад, розподіл Максвелла.

Енергія завжди може бути представлена у вигляді суми потенціальної і кінетичної:

$$E(q, p) = U(q) + K(p), \quad (21)$$

тоді ймовірність $d\omega = \rho(q, p) dq dp$ записується у вигляді

$$d\omega = A e^{-\frac{U(q)}{T}} e^{-\frac{K(p)}{T}} dq dp. \quad (22)$$

Це означає, що розподіли для координат і імпульсів (швидкостей) незалежні один від одного, тобто конкретні значення імпульсів ніяк не впливають на ймовірність тих чи інших значень координат, і навпаки.

Таким чином, розподіл ймовірностей для значень імпульсів і координат можна записати у вигляді

$$d\omega_p = a e^{-\frac{K(p)}{T}} dp, \quad (23)$$

$$d\omega_q = b e^{-\frac{U(q)}{T}} dq. \quad (24)$$

Постійні a і b визначаються з умов нормування функцій розподілу (23), (24).

Для атома з масою m розподіл ймовірностей для імпульсів (швидкостей)

$$d\omega_p = a e^{-\frac{1}{2mT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z. \quad (25)$$

Використовуючи відому формулу

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad (26)$$

та інтегруючи роздільно по dp_x , dp_y , dp_z , у результаті знаходимо

$$a = (2\pi mT)^{-3/2}. \quad (27)$$

Можна записати аналогічний розподіл для швидкостей:

$$dw_v = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2T}} dv_x dv_y dv_z. \quad (28)$$

Вираз (28) носить назву розподілу Максвелла.

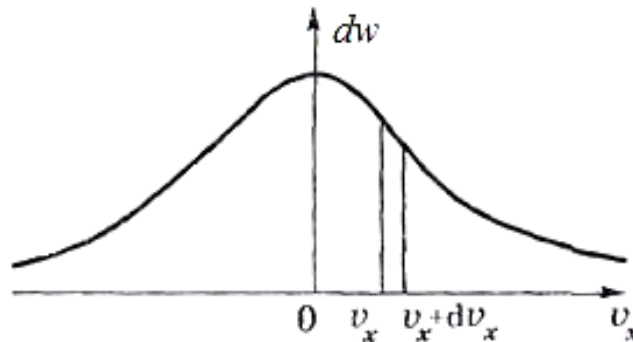


Рис. 2.1. Розподіл Максвелла за швидкостями

Площа смужки на рис. 2.1 – це ймовірність того, що проекція швидкості частинки на вісь Ox лежить в інтервалі (v_x, v_x+dv_x) .

Для будь-якої з декартових компонент швидкості маємо

$$\langle v_x^2 \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2T}} dv_x = \frac{T}{m}. \quad (29)$$

Тоді середнє значення кінетичної енергії атома дорівнює $3T/2$ або, при вимірюванні температури в градусах, $3kT/2$.

Також корисно обчислити деякі характерні швидкості (рис. 2.2):

$$\langle v \rangle = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (30)$$

– середньоквадратична швидкість;

$$v_{кв} = \sqrt{\frac{8kT}{m}} \quad (31)$$

– середня швидкість;

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (32)$$

– найбільш ймовірна швидкість (визначається з умови максимуму функції розподілу).

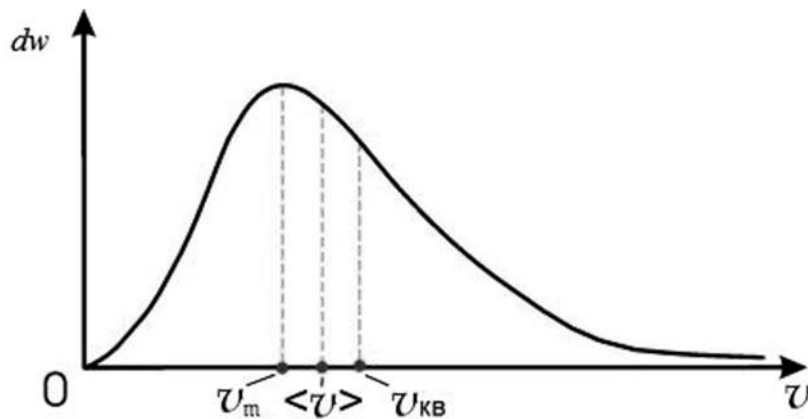


Рис. 2.2. Деякі характерні швидкості, обчислені за розподілом Максвелла

Ентропія тіла може бути обчислена як середнє значення логарифма функції розподілу. Підставляючи розподіл Гіббса (19), отримаємо:

$$S = -\langle \ln \rho \rangle = -\ln A + \frac{\langle E \rangle}{T}, \quad (33)$$

звідки маємо

$$\ln A = \frac{\langle E \rangle - TS}{T}. \quad (34)$$

Вираз, що стоїть в чисельнику дробу є вільна енергія тіла F . Тоді, враховуючи (20а), маємо для вільної енергії

$$F = -T \ln \int e^{-\frac{E_n(q,p)}{T}} d\Gamma = -T \ln Z, \quad (35)$$

де $d\Gamma = \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^{3N} N!}$. Оскільки тепер коефіцієнт, який нормує, пов'язаний з

вільною енергією, необхідно зауважити, що інтегрування ведеться тільки щодо тих областей фазового простору, які відповідають фізично різним станам тіла. А, враховуючи число N однакових частинок, необхідно ще розділити на число переставлень ($N!$).

Формула (35) дає можливість обчислити термодинамічні функції будь-якого тіла, якщо відома його енергія.

Між термостатом і тілом може відбуватися обмін частинками. Тобто, число частинок в підсистемі буде відчувати флуктуації біля свого середнього значення. Будемо, як і раніше, вважати всі частинки однаковими.

Тепер функція розподілу залежить не тільки від енергії, але і від числа частинок. Ентропія середовища також буде функцією енергії і числа частинок. З виразу для повного диференціала енергії системи зі змінним числом частинок

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (36)$$

де $\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}$ – хімічний потенціал, отримаємо

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (37)$$

і тоді

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}. \quad (38)$$

Далі, як раніше, ентропія розкладається в ряд за степенями E_{nN} , враховуючи, що хімічний потенціал μ (як і температура) для тіла і термостата збігаються в силу умови рівноваги, отримаємо функцію розподілу у вигляді

$$dw_N = \rho_N d\Gamma_N = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} e^{\frac{\Phi + \mu N - E_N(q,p)}{T}} dq^N dp^N. \quad (39)$$

Ця форма розподілу Гіббса для системи зі змінним числом частинок називається великим канонічним розподілом. Тут Φ – термодинамічний потенціал, який визначається з умови нормування і має вигляд

$$\Phi = -T \ln \left\{ \sum_N e^{\frac{\mu N}{T}} \int e^{-\frac{E_N(q,p)}{T}} d\Gamma_N \right\}. \quad (40)$$

Кожному значенню N відповідає свій фазовий простір зі своїм числом вимірювань $6N$.

Зв'язок між (19) і (39) аналогічний зв'язку між мікросканонічним і канонічним розподілами. Опис тіла (підсистеми) з допомогою мікросканонічного розподілу еквівалентний нехтуванням флуктуаціями його повної енергії; канонічний враховує ці флуктуації, але не враховує флуктуації числа частинок. Розподіл же (39) – великий канонічний розподіл – є «канонічним» як за енергією, так і за числом частинок.

Всі три розподіли придатні для визначення термодинамічних властивостей тіла. Вибір є питанням зручності математичних обчислень. Часто найбільш зручним є великий канонічний розподіл.

Контрольні питання до лекції 2

1. У чому полягає принцип еквівалентності рівноважних ансамблів?
2. Як зв'язані вільна енергія і статистичний інтеграл?
3. Як зв'язані термодинамічний потенціал і статистичний інтеграл?
4. Як зв'язані хімічний потенціал і енергія?
5. Яким рівнянням задається мікросканонічний розподіл?
6. Яким рівнянням задається канонічний розподіл?
7. Записати вираз для великого канонічного розподілу.
8. Який розподіл треба вибрати для визначення термодинамічних властивостей тіла?
9. Записати умову, за якої визначається термодинамічний потенціал.
10. Що враховує і що не враховує канонічний розподіл?

Лекція 3. Розподіл Больцмана. Нерівноважний ідеальний газ.
 Зіткнення молекул. Рівняння стану ідеального газу. Закон розподілу.
 Одноатомний ідеальний газ

Розглянемо одноатомний ідеальний газ, що складається з атомів одного сорту. Енергія газу дорівнює сумі миттєвих значень енергії атомів, оскільки взаємодії між атомами на відстані немає. Механічний стан кожної частинки є рух з деякою швидкістю в певному напрямку. Хаотичні зіткнення переводять частинку з одного стану руху в інший. Обчислимо статистичний інтеграл у формулі (35). Енергію ідеального газу можна представити як суму енергій окремих частинок $E(q,p) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i(q,p)$. Будемо розглядати частинки одного сорту. В цьому випадку всі функції $\varepsilon_i(q,p) = \varepsilon(q,p)$ однакові і тоді для Z у формулі (20а) з урахуванням виразу $d\Gamma = \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^{3N} N!}$, маємо

$$Z = \frac{1}{N!} \cdot \left(\int \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^r} e^{-\frac{\varepsilon(q,p)}{T}} \right)^N, \quad (41)$$

де r – число ступенів свободи частинки. Підставивши цей вираз в (35) і виконавши прості математичні перетворення, з урахуванням наближеного виразу для факторіала

$$\ln N! \approx N \ln N - N = N \ln \frac{N}{e}, \quad (42)$$

отримаємо для вільної енергії

$$F = -NT \ln \left(\frac{e}{N} \int \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^r} e^{-\frac{\varepsilon(q,p)}{T}} \right). \quad (43)$$

У разі одноатомного ідеального газу енергія частинки дорівнює

$$\varepsilon(q,p) = \varepsilon(p) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \quad (44)$$

І тоді інтеграл під знаком логарифма в (43) можна замінити виразом

$$\iint e^{-\frac{\varepsilon(p)}{T}} \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} dV = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int dV \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mT}} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi mT)^{3/2} = V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (45)$$

Тут інтегрування по $dV = dx dy dz$ проводиться по всьому об'єму газу. Остаточно отримуємо для вільної енергії ідеального одноатомного газу

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (46)$$

Якщо записати формулу (46) у вигляді

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T), \quad (47)$$

де $f(T)$ – деяка функція від температури, що дорівнює

$$f(T) = -T \ln \left[\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (48)$$

то можна знайти тиск газу $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$. Звідси отримуємо $P = \frac{NT}{V}$ або

$PV = NT$. Якщо температура вимірюється в кельвінах, то отримуємо відоме рівняння стану ідеального газу $PV = NkT$.

Формула (47) має широку область застосування, яка не обмежується одноатомним ідеальним газом. Вона справедлива і для багатоатомного ідеального газу.

Тепер розглянемо розподіл частинок газу по фазовому простору (за координатами й імпульсами). Нехай dN – середнє число частинок в елементі фазового об'єму:

$$dN = n(q, p) \frac{dq dp}{(2\pi\hbar)^r}, \quad (49)$$

де $n(q, p)$ – щільність ймовірності у фазовому просторі, r – число ступенів свободи частинки. Для числа частинок, що припадають на одиницю об'єму і

мають імпульси в заданих інтервалах, отримаємо розподіл Максвелла, нормований на $\frac{N}{V}$ частинок в одиниці об'єму.

$$dN_p = \frac{N}{V(2\pi mT)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mT}} dp_x dp_y dp_z ;$$

$$dN_v = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2T}} dv_x dv_y dv_z ,$$
(50)

де m – маса частинки газу.

Якщо газ перебуває у зовнішньому полі, наприклад, гравітаційному, то потенційна енергія частинки є функцією тільки від координат її центра інерції $U = U(x, y, z)$ і входить до енергії частинки в якості незалежного доданку. Тоді розподіл за координатами буде виражатися формулою

$$dN_r = n_0 e^{-\frac{U(x,y,z)}{T}} dV$$
(51)

– число частинок в елементі просторового об'єму $dV = dx dy dz$, а величина

$$n(\vec{r}) = n_0 e^{-\frac{U(\vec{r})}{T}}$$
(52)

є густина числа частинок в точці \vec{r} . Стала n_0 є густина частинок в точці, де потенційна енергія дорівнює нулю. Вираз (52) називається розподілом Больцмана. В однорідному полі тяжіння (наприклад, гравітаційне поле Землі), спрямованому вздовж осі z , $U = mgz$ (g – прискорення вільного падіння) і розподіл газу описується барометричною формулою:

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{T}} ,$$
(53)

де n_0 – густина на рівні моря ($z=0$).

Контрольні питання до лекції 3

1. Чому внутрішня енергія ядер атомів не впливає на термодинамічні характеристики ідеального газу?
2. Що описує барометрична формула?
3. Записати розподіл Максвелла для числа частинок, що припадають на одиницю об'єму.
4. Записати розподіл Больцмана.
5. Що характеризує розподіл Максвелла – Больцмана?

Лекція 4. Відхилення газу від ідеальності. Формула Ван-дер-Ваальса.

У реальних газах обчислення статистичного інтеграла ускладнюється наявністю взаємодії між частинками (атомами або молекулами) газу. Якщо вважати газ досить розрідженим, то можна обмежитися тільки парними взаємодіями.

Розглянемо одноатомний реальний газ малої густини, атоми якого взаємодіють тільки на дуже близькій відстані. Енергія такого газу запишеться у вигляді:

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (54)$$

Тоді статистичний інтеграл (20а) можна привести до добутку інтеграла по імпульсах атомів і інтеграла по їх координатах. Інтеграл по імпульсах вже обчислювався раніше. Якщо використовувати його значення (45), то з урахуванням (41), можна записати:

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}N} \int e^{-\frac{U}{T}} dV_1 dV_2 \dots dV_N. \quad (55)$$

Складність полягає в обчисленні інтеграла, що залишився, бо це $3N$ -кратний інтеграл, оскільки кожне $dV_i = dx_i dy_i dz_i$. Поступимо таким чином. Всю потенційну енергію розіб'ємо на складові, відповідні взаємодії окремих пар частинок. І ця взаємодія залежить лише від відстані між частинками $U_{12} = U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$. Функція взаємодії одна і та сама для усіх пар частинок. На рис. 4.2 показаний характерний вигляд потенціалу міжатомної взаємодії для

одноатомного газу. Відрізок $2r_0$ рис. 5 приблизно дорівнює сумі радіусів атомів на рис. 4.1.

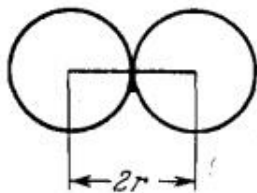


Рис. 4.1. Сума радіусів атомів у моделі потенціала

При меншій відстані виникають сили відштовхування, що перешкоджають проникненню електронних оболонок атомів одна в одну, при більшій відстані атоми притягуються. Ці сили швидко зменшуються з відстанню між атомами.

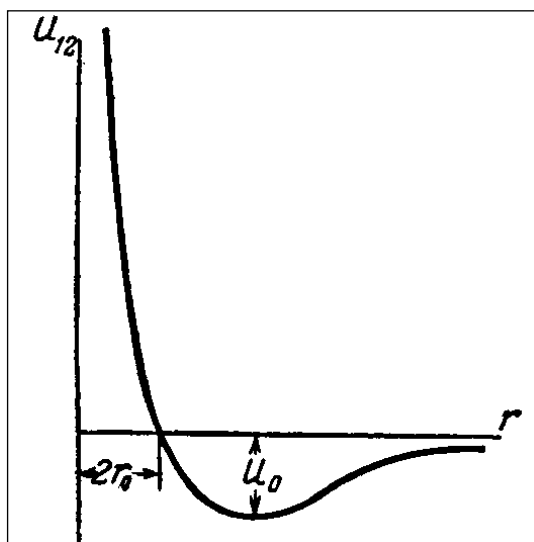


Рис. 4.2. Характерний вигляд потенціалу міжатомної взаємодії для одноатомного газу

Потенційну енергію взаємодії всіх атомів зручно записати у вигляді суми $U = \sum_{i,k} U(|\vec{r}_i - \vec{r}_k|)$, де підсумовування ведеться за всіма можливими парами атомів. Тоді

$$e^{-\frac{U}{T}} = \prod_{i,k} e^{-\frac{U(|\vec{r}_i - \vec{r}_k|)}{T}}. \quad (56)$$

Введемо допоміжні функції

$$f_{ik} = e^{-\frac{u(|\bar{r}_i - \bar{r}_k|)}{T}} - 1. \quad (57)$$

З їх допомогою вираз (56) можна представити як

$$e^{-\frac{U}{T}} = \prod_{i,k} (1 + f_{ik}). \quad (58)$$

У виразі (58) можна знехтувати добутками f_{ik} . Це означає, що дуже мала ймовірність, що три атоми (i більше) виявляться одночасно в сфері радіуса взаємодії. Якщо до того ж кількість газу мала, то можна вважати, що в ньому одночасно стикається всього одна пара атомів. Таким чином, з достатньою точністю повинно виконуватися

$$e^{-\frac{U}{T}} \approx 1 + \sum_{i,k} f_{ik}. \quad (59)$$

Тоді інтеграл, що нас цікавить, у формулі (55) можна представити як

$$\begin{aligned} \int e^{-\frac{U}{T}} dV_1 dV_2 \dots dV_N &= \int \left(1 + \sum_{i,k} f_{ik} \right) dV_1 dV_2 \dots dV_N = \\ &= \int dV_1 dV_2 \dots dV_N + \sum_{i,k} \int f_{ik} dV_i dV_k \int dV_1 dV_2 \dots dV_{i-1} dV_{i+1} \dots dV_{k-1} dV_{k+1} \dots dV_N \end{aligned} \quad (60)$$

Перший інтеграл у (60) дорівнює V^N , де V – об'єм системи. Пару взаємодіючих атомів можна вибрати з N атомів числом способів, рівним числу сполучень

$$C_N^2 = \frac{N!}{2!(N-2)!} = \frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}, \quad (61)$$

тоді окремі доданки в сумі за i і k у формулі (60) будуть чисельно рівні. Отже,

$$\int e^{-\frac{U}{T}} dV_1 dV_2 \dots dV_N = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int f_{ik} dV_i dV_k. \quad (62)$$

Обчислюючи інтеграл від f_{ik} через сферичні координати з центром на i -тій частинці, отримаємо

$$\int f_{ik} dV_i dV_k = \beta V, \quad (63)$$

де β – інтеграл, що залежить від конкретного виду функції U_{12} , і не може бути обчислений у загальному вигляді.

Остаточно одержуємо

$$\int e^{-\frac{u}{T}} dV_1 dV_2 \dots dV_N = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-1} \beta \quad (64)$$

і статистичний інтеграл для неідеального газу

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N \left(1 + \frac{\beta N^2}{2V} \right). \quad (65)$$

При заданому законі взаємодії частинок, параметр β буде залежати тільки від температури.

Вільна енергія неідеального газу дорівнює відповідно (35)

$$F = -T \ln Z = -T \ln \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} - T \ln \left(1 + \frac{\beta N^2}{2V} \right). \quad (66)$$

При вибраних вище умовах, у системі також має місце нерівність:

$$\frac{\beta N^2}{2V} \ll 1. \quad (67)$$

Використовуючи наближену формулу $\ln(1+x) \approx x$ ($|x| \ll 1$), отримаємо із (66)

$$F = -T \ln \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} - T \frac{\beta N^2}{2V}. \quad (68)$$

По мірі посилення взаємодії між атомами, властивості газу все більше відхиляються від властивостей ідеального газу. Зрештою, газ переходить в рідину (конденсується). В рідині взаємодія між частинками велика і сильно залежить від властивостей конкретної рідини. Можна, однак, знайти деяку інтерполяційну формулу, що якісно описує перехід між газом і рідиною. Ця

формула повинна давати правильні результати у двох граничних випадках. Для розріджених газів вона повинна переходити в формули для ідеальних газів, а при збільшенні густини, коли газ наближається до рідини, вона повинна враховувати стисливість. Таку формулу запропонував Ван-дер-Ваальс:

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = NT. \quad (69)$$

Враховуючи той факт, що $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$, із (68) можна отримати (69),

використовуючи наближену рівність $\frac{1}{1+x} \approx 1-x$ ($|x| \ll 1$) і беручи $\beta = 2\left(\frac{a}{T} - b\right)$.

Поправки a і b можуть бути витлумачені таким чином:

$$a = 2\pi \int_d^{\infty} U(r) r^2 dr \quad (70)$$

– відповідає за енергію взаємодії усіх пар молекул;

$$b = 4v_0 \quad (71)$$

– чотири об'єми частинки газу, якщо її представити у вигляді твердої кульки.

Зміст цієї поправки в тому, що для реальних газів атоми не можна розглядати як матеріальні точки. Поза межами застосування моделі газу константам a і b вже не можна приписувати цей фізичний зміст. Це – емпіричні сталі, які підбираються так, щоб рівняння Ван-дер-Ваальса було найбільш точним. Вони будуть мати різні значення в різних інтервалах густини і температур.

Контрольні питання до лекції 4.

1. Чим відрізняється ідеальний газ від реального?
2. Чому дорівнює повна енергія реального газу?
3. Яке рівняння називають рівнянням стану системи?
4. На підставі якого виразу виводиться рівняння стану неідеального газу?
5. Що описує рівняння Ван-дер-Ваальса?
6. У чому полягає фізичний зміст поправок у рівнянні Ван-дер-Ваальса?

7. Який характерний вигляд має потенціал міжатомної взаємодії для одноатомного газу?
8. Записати статистичний інтеграл для неідеального газу.
9. Яке головне припущення ми робимо щодо взаємодії атомів газу?
10. Записати вираз для вільної енергії.

Лекція 5. Теорема про рівномірний розподіл енергії за ступенями свободи і теорема про віріал

Теорема: середнє значення кінетичної енергії, що припадає на кожний з розглянутих ступенів свободи, дорівнює $\frac{kT}{2}$, де k – стала Больцмана, T – температура в кельвінах:

$$\overline{\varepsilon_i} = \frac{\alpha_i}{2} \overline{p_i^2} = \frac{kT}{2}. \quad (72)$$

Доведення: скористаємося канонічним розподілом (19) і запишемо його у вигляді

$$dw(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma; \quad Z = \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma; \quad E = \frac{1}{2} \sum_i \alpha_i p_i^2 + U. \quad (73)$$

Середнє значення ε_i за канонічним розподілом дорівнює

$$\overline{\varepsilon_i} = \frac{\alpha_i}{2} \frac{\int p_i^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma}. \quad (74)$$

Інтеграли в чисельнику і знаменнику розіб'ємо на два множники

$$\begin{aligned} \int p_i^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma &= \int p_i^2 e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i \int e^{-\frac{E}{kT} + \frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} d\Gamma' \\ \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma &= \int e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i \int e^{-\frac{E}{kT} + \frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} d\Gamma' \end{aligned} \quad (75)$$

$$d\Gamma' = dq_1 \dots dq_s dp_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_s$$

Оскільки в правій частині є два однакових множники, незалежні від p_i , то

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\alpha_i}{2} \frac{\int p_i^2 e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i}{\int e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i}. \quad (76)$$

Функції чисельника і знаменника швидко зменшуються зі зростанням змінної інтегрування p_i , тому границі інтегрування можна покласти рівними $-\infty$ і ∞ . Це дає можливість скористатися відомими формулами:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}; \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} x^2 dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^{3/2}}. \quad (77)$$

Тоді для наших виразів будемо мати

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_i^2 e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2kT}{\alpha_i} \right)^{3/2}; \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i = \sqrt{\frac{2\pi kT}{\alpha_i}}. \quad (78)$$

Після підстановки (78) (76), приходимо до виразу (72). Застосовуючи теорему про рівномірний розподіл енергії до одноатомного ідеального газу і використовуючи рівняння стану $PV = NkT$, приходимо до виразу для середньої енергії поступального руху частинок $\bar{E} = \frac{3}{2} kNT$, а також $PV = \frac{2}{3} \bar{E}$.

Розглянемо ще одну важливу теорему – теорему про віріал. Нехай маємо макроскопічне тіло, у якого потенціальна енергія взаємодії частинок є однорідна функція n -го порядку від їх координат. Згідно з теоремою про віріал в механіці,

$$\frac{d}{dt} \sum \vec{r} \vec{p} = \sum \vec{p} \frac{\partial K(\vec{p})}{\partial \vec{p}} + \sum \vec{r} \vec{\dot{p}} = 2K(p) + \sum \vec{r} \vec{\dot{p}}, \quad (79)$$

де $K(p)$ є однорідна функція другого порядку від імпульсів.

Частинки тіла здійснюють рух в обмеженій області простору, зі швидкостями, що не прямують до нескінченності, тому величина $\sum \vec{r} \vec{\dot{p}}$ обмежена, і середнє значення її похідної по часу дорівнює нулю:

$$2K + \langle \sum \vec{r} \dot{\vec{p}} \rangle = 0, \quad (80)$$

де $K = \langle K(p) \rangle$. При підсумовуванні за всіма частинками треба врахувати не тільки сили взаємодії частинок одна з одною, але і сили, що діють з боку оточуючих тіл (по поверхні). Після перетворень, отримаємо:

$$\langle \sum \vec{r} \dot{\vec{p}} \rangle = - \left\langle \sum \vec{r} \frac{\partial U}{\partial \vec{r}} \right\rangle - P \oint \vec{r} dl = -nU - 3PV. \quad (81)$$

Розглядаючи повну енергію $E = K + U$, отримаємо

$$(n + 2)K = nE + 3PV. \quad (82)$$

Із співвідношення (72) і (82) з урахуванням того, що середня кінетична енергія $K = \frac{3}{2}NT$, маємо

$$E + \frac{3}{n}PV = 3 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{N} \right) NT, \quad (83)$$

де n – ступінь однорідності функцій U .

Контрольні питання до лекції 5

1. Сформулювати теорему про рівномірний розподіл енергії за ступенями свободи.
2. Сформулювати теорему про віріал.
3. Яким розподілом ми користуємось для доведення теореми про рівномірний розподіл енергії за ступенями свободи?
4. Якою функцією потрібна бути потенціальна енергія взаємодії частинок?
5. Що треба врахувати при підсумовуванні по всім частинкам, крім їх взаємодії?

Лекція 6. Розподіли Фермі і Бозе. Фермі- та Бозе-гази. Вироджений електронний газ. Перехід до статистичного розподілу Больцмана

Якщо рух системи підлягає законам квантової механіки, то рівноважний ансамбль таких систем описується квантовим канонічним розподілом:

$$w_n = A e^{-\frac{E_n}{T}}, \quad \frac{1}{A} = Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}. \quad (84)$$

Або, враховуючи вирази для вільної енергії,

$$w_n = e^{-\frac{F-E_n}{T}}, \quad \sum_n w_n = 1 = e^{-\frac{F}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}; \quad (85)$$

$$F = -T \ln \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}.$$

Для систем із змінним числом частинок

$$w_{nN} = e^{-\frac{\Phi + \mu N - E_n N}{T}}, \quad T \ln A = \Phi, \quad (86)$$

де Φ – термодинамічний потенціал.

Важливою особливістю квантових систем є дискретність їх енергетичного спектра, тому статистичний інтеграл замінюється у квантовій статистиці статистичною сумою:

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}. \quad (87)$$

Також, згідно з принципами квантової механіки, частинки одного сорту не просто однакові за своїми властивостями, а зовсім не відрізняються одна від одної. Відповідно, два стани системи, що розрізняються тільки переставленням частинок по допустимих для них станах, не розрізняються окремо один від іншого. Їх необхідно вважати за один стан системи. Саме в силу принципу частинок, що не розрізняються, в класичну формулу і був введений множник $\frac{1}{N!}$.

Якщо температура ідеального газу (при заданій його густині) досить низька, то статистика Максвелла – Больцмана стає непридатною, і необхідно побудувати іншу статистику. Ця статистика виявляється різною в залежності від того, з яких саме частинок складається газ (якого роду хвильовими функціями описується). Як відомо, хвильові функції повинні бути або антисиметричними, або симетричними по відношенню до переставлень будь-

якої пари частинок. Перший випадок має місце для частинок з напівцілим спіном, а другий – для частинок з цілим спіном. Для системи частинок, які описуються антисиметричними хвильовими функціями, справедливий принцип Паулі: в кожному квантовому стані може перебувати одночасно не більше однієї частинки. Статистика, побудована на цьому принципі, називається статистикою Фермі (або Фермі – Дірака). Для частинок, які описуються симетричними хвильовими функціями, числа заповнення квантових станів можуть приймати будь-які значення, наприклад, всі частинки можуть перебувати в одному квантовому стані. Статистика для них носить назву статистики Бозе (або Бозе – Ейнштейна). Звідси, квантові частинки поділяються на ферміони – частинки з напівцілим спіном – і бозони – частинки з нульовим або цілим спіном.

Застосуємо розподіл Гіббса (86) до сукупності усіх частинок, що знаходяться в даному квантовому стані (підсистема в термостаті). Згідно з виразом (40), і, враховуючи, що енергія n_k частинок в k -му стані є $n_k \varepsilon_k$, для термодинамічного потенціалу будемо мати

$$\Phi_k = -T \ln \sum_{n_k} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right)^{n_k}. \quad (88)$$

Згідно з принципом Паулі, k може дорівнювати тільки 0 або 1. Тому у сумі залишаються тільки два доданки:

$$\Phi_k = -T \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right). \quad (89)$$

Оскільки середнє число частинок в системі дорівнює похідній від потенціалу Φ_k по хімічному потенціалу μ , взятої з протилежним знаком, то

$$\langle n_k \rangle = - \frac{\partial \Phi_k}{\partial \mu} = \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}}}{1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}}}. \quad (90)$$

Остаточно можна записати

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{T}} + 1}. \quad (91)$$

Цей вираз і є функція розподілу Фермі, а ідеальний газ, який підпорядковується цій статистиці, називають фермі-газ. Можна бачити, що завжди $\langle n_k \rangle \leq 1$, а при $e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \ll 1$, розподіл Фермі (91) переходить у розподіл Больцмана (52).

Умова нормування для розподілу Фермі:

$$\sum_k \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{T}} + 1} = N, \quad (92)$$

де N – повне число частинок у газі.

Термодинамічний потенціал газу в цілому Φ виходить з (89) підсумовуванням по всіх квантових станах

$$\Phi = -T \ln \sum_k \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right). \quad (93)$$

Нехай тепер ідеальний газ складається з частинок, які описуються статистикою Бозе. Їх числа заповнення квантових станів можуть приймати будь-які значення. Тоді у виразі (88) ми маємо ряд, який збігається як геометрична прогресія при $e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} < 1$. Оскільки ця умова повинна виконуватися для всіх ε_k , ясно, що хімічний потенціал бозе-газу завжди від'ємний ($\mu < 0$). Зауважимо, що для больцманівського газу хімічний потенціал завжди має від'ємні і великі за абсолютною величиною значення, а для фермі-газу він може бути як від'ємним, так і додатним.

Підсумовуючи геометричну прогресію, отримаємо

$$\Phi_k = T \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right). \quad (94)$$

Звідси отримуємо розподіл Бозе

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{T}} - 1}, \quad (95)$$

який також при $e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \ll 1$, переходить у розподіл Больцмана.

Повне число частинок в газі N виражається формулою

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{T}} - 1}, \quad (96)$$

а термодинамічний потенціал газу Φ в цілому виходить підсумовуванням по всіх квантових станах

$$\Phi = T \ln \sum_k \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} - 1 \right). \quad (97)$$

Контрольні питання до лекції 6

1. Яку важливу особливість щодо енергії мають квантові системи?
2. Яким розподілом описується квантова система?
3. У чому полягає принцип тотожності мікрочастинок, що не розрізняються?
4. Що таке принцип Паулі?
5. Чим розрізняються ферміони і бозони?
6. Що лежить в основі статистики Фермі?
7. За якими умовами статистики Фермі і Бозе переходять у статистику Больцмана?
8. Записати вираз для статистики Фермі.
9. Записати вираз для статистики Бозе.
10. Записати вираз для термодинамічного потенціалу статистики Фермі і Бозе.

Лекція 7. Ідеальний Бозе-газ при низьких температурах.

Рівняння стану для виродженого бозонного газу. Ідеальний Фермі-газ при низьких температурах. Електронний газ у металі

Якщо при заданій густини газу N/V знижувати температуру, хімічний потенціал μ , залишаючись від'ємним, зменшується за абсолютною величиною і стає рівним нулю (максимально можливе значення для бозе-газу) при кінцевій температурі T_0 . Оцінка для цієї характерної температури є

$$T_0 = \frac{3.31\hbar^2}{g^{2/3}m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}, \quad g = 2s + 1, \quad (98)$$

де s – спін частинки.

При $T < T_0$ хімічний потенціал залишається рівним нулю, оскільки далі зростати він не може. Це призводить до того, що при $T=0$ всі частинки бозе-газу займають стан з найменшою енергією. Частинки скупчуються при абсолютному нулі температури в основному, найменшому за енергією стані. Це явище називається конденсацією Бозе — Ейнштейна. Воно відіграє важливу роль при поясненні надпровідності металів і надплинності гелію при низьких температурах.

Перехід частинок з основного стану в перший збуджений вимагає витрат певної кількості енергії. Якщо середнє значення теплової енергії частинок менше цього енергетичного інтервалу, то частинки не можуть перейти з основного стану в інші та вибувають із загальної картини теплового руху. Сконденсовані частинки практично не дають внеску в тиск газу.

Виявляється, що тиск Бозе-газу в умовах сильного виродження при $T < T_0$ не залежить від об'єму і визначається тільки температурою. Визначаючи рівняння стану, отримаємо

$$P \sim T^{5/2}. \quad (99)$$

В самій точці $T=T_0$ всі фізичні величини (теплоємність, ентропія, вільна енергія, тиск) неперервні, але похідна теплоємності по T показує стрибок. Тому точка бозе-конденсації є точкою деякого фазового переходу. Властивості цього переходу істотно залежать від взаємодії частинок, яким ми в даному розгляді знехтували.

Тепер розглянемо ідеальний фермі-газ при низьких температурах. На відміну від бозе-газу, тут μ може приймати також і позитивні значення. Максимального значення $\mu=\mu_0$ хімічний потенціал досягне при $T=0$. Це випадок повністю виродженого фермі-газу. Згідно з принципом Паулі, всі стани з енергією від нуля до $\varepsilon=\mu_0$ зайняті, а з енергією $\varepsilon>\mu_0$ частинок немає. Граничний рівень енергії $\varepsilon=\mu_0$ отримав назву рівня енергії Фермі. Його величина визначається числом частинок (густиною) в газі. Оцінка енергії Фермі дається виразом

$$\varepsilon_F = \left(3\pi^2 \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}, \quad (100)$$

де a – середня відстань між частинками в газі.

Частинки, що заповнюють стан нижче енергії Фермі, практично не беруть участь в хаотичному тепловому русі. Однак вони вносять істотний внесок в тиск газу, оскільки енергія Фермі зовсім не мала, і багато з них рухаються з великими швидкостями.

Функція розподілу Фермі при $T \rightarrow 0$ перетворюється на «сходінку Фермі»:

$$n_\varepsilon = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu_0}{T}} + 1} \approx \begin{cases} 1, & \varepsilon \leq \mu_0 = \varepsilon_F \\ 0, & \varepsilon > \mu_0 = \varepsilon_F \end{cases} \quad (101)$$

На рис. 7.1 показана функція розподілу Фермі для різних температур. Рівняння стану повністю виродженого фермі-газу дається виразом:

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \quad (102)$$

Так що при $T=0$ тиск фермі-газу не залежить від температури.

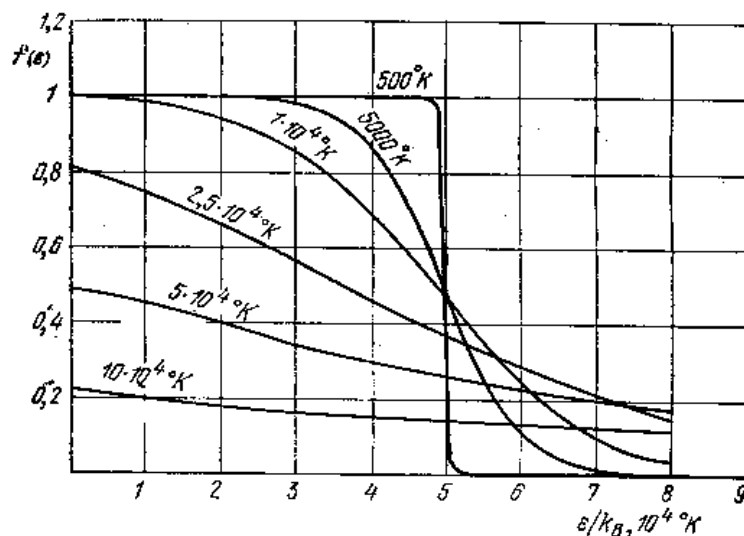


Рис. 7.1. Функція розподілу Фермі для різних температур

Легко оцінити температурний інтервал, в якому застосовуються знайдені співвідношення для Фермі-газу. Умовою застосування є нерівність $T \ll T_\theta$, де T_θ — така температура, при якій

$$kT_\theta \sim \varepsilon_F. \quad (103)$$

Зміст умови (103) полягає в тому, що більша частина електронів втягується в тепловий рух, якщо середня енергія теплового руху порядку енергії Фермі. Якщо $T > T_F$, то газ невироджений. Температура Фермі (температура виродження) для електронного газу з густиною $N/V \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$, типовою для металів, і масою частинок порядку електронної, лежить в інтервалі $10^4 - 10^5 \text{ K}$. Тому електронний газ в металах в нормальних умовах завжди сильно вироджений.

Контрольні питання до лекції 7

1. Яке явище називається конденсацією Бозе — Ейнштейна?
2. Якою статистикою описується електронний газ?
3. Записати вираз для енергії Фермі.
4. Що таке «сходження Фермі». Пояснити на графіку.
5. Записати рівняння стану повністю виродженого фермі-газу.

Лекція 8. Системи з різними частинками. Розчини.

Осмотична теорія розчинів. Правило фаз Гіббса. Фазові переходи.

Теорія Ландау фазових переходів другого роду

Перейдемо до дослідження систем, що складаються з різних частинок. До таких систем належать, наприклад, суміші кількох речовин. Якщо однієї з речовин у суміші значно більше, ніж інших, то таку суміш називають розчином інших речовин у цьому, переважаючому (розчиннику). Числом незалежних компонент системи прийнято називати число речовин, кількість яких у стані повної рівноваги може бути задано довільно. Це число може не збігатися з повним числом різних речовин у системі, якщо між цими речовинами може відбуватися хімічна реакція.

Чи може система будь-якого ступеня складності знаходитися в рівновазі, і за яких умов це можливо? Відповідь на це питання має велике теоретичне і практичне значення. Важливим випадком поставленої задачі є фазові рівноваги. Визначимо, що таке фаза. Якщо фізичні властивості речовини, що складають систему, однакові у всіх її точках, то система називається гомогенною. Системи, що складаються з декількох гомогенних, називаються гетерогенними.

Фазою називається фізично однорідне тіло, що є частиною гетерогенної системи і відокремлене від інших частин чітко виділеною поверхнею розділу.

Узагальнимо деякі отримані раніше результати на тіла, що складаються з різних речовин. По-перше, всі термодинамічні величини повинні бути однорідними функціями першого порядку по відношенню до всіх адитивних

змінних – числам різних частинок і об'єму. По-друге, замість поняття про один хімічний потенціал тіла, як похідної від термодинамічного потенціалу по числу частинок, з'являються хімічні потенціали μ_i кожної з компонент суміші – похідні термодинамічного потенціалу по числах частинок N_i цих компонент, тобто $\sum \mu_i dN_i$. Узагальнюючи далі подібним чином, будемо мати для термодинамічного потенціалу

$$\Phi = F - \sum \mu_i N_i. \quad (104)$$

Умови рівноваги системи у зовнішньому полі вимагають сталості вздовж системи поряд з температурою також і хімічних потенціалів кожної з компонент

$$\mu_i = \text{const}. \quad (105)$$

У підсумку розподіл Гіббса для систем, що складаються з різних частинок, набуває вигляду:

$$\omega_{nN_1N_2\dots} = e^{\frac{\Phi + \sum \mu_i N_i - E_{nN_1N_2\dots}}{T}}, \quad (106)$$

що є узагальненням формули (39).

Нехай система складається з n незалежних компонент та існує у вигляді r дотичних фаз. Кожна фаза характеризується тиском, температурою і n хімічними потенціалами. Нехай загальні температура і тиск у всіх фазах будуть P і T . Тоді умови рівноваги фаз можна записати у вигляді

$$\mu_1^i = \mu_2^i = \dots = \mu_r^i, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (107)$$

Кожен з цих потенціалів є функцією від $(n+1)$ незалежних змінних – P , T і $(n-1)$ різних концентрацій компонент у даній фазі. Умови (107) являють собою систему $n(r-1)$ рівнянь з числом невідомих у цих рівняннях $r(n-1)+2$. Для того, щоб ці рівняння мали рішення, треба щоб їх число було не більше числа невідомих: Звідси

$$r \leq n + 2. \quad (108)$$

Іншими словами, в системі, що складається з n незалежних компонент, може перебувати одночасно в рівновазі не більше, ніж $(n+2)$ фази. Умова (108) виражає так зване правило фаз Гіббса. Зокрема, у випадку однієї компоненти

максимальне число співіснуючих фаз дорівнює трьом. Таким чином, число параметрів, які можна задавати довільно без порушення умов рівноваги, дорівнює

$$f = n - r + 2. \quad (109)$$

Це число називають числом термодинамічних ступенів свободи системи. Якщо число фаз дорівнює своєму максимальному значенню ($n+2$), то $f=0$ тобто, в рівняннях (107) всі змінні визначені, і жодної з них не можна змінити без того, щоб не порушилася рівновага і не зникла якась із фаз.

Розглянемо два розчини однієї і тієї ж речовини в одному і тому ж розчиннику, але різної концентрації c_1 і c_2 , відокремлені один від одного напівпроникною перегородкою, крізь яку можуть проникати молекули розчинника, але не розчиненої речовини (рис. 8.1). Тиски з двох сторін перегородки будуть різними. Різниця цих тисків носить назву осмотичного тиску.

Умовою рівноваги між обома розчинами буде рівність температур і рівність хімічних потенціалів розчинника в них.

Умову рівноваги можна записати у вигляді

$$\mu_0(P_1, T) - c_1 T = \mu_0(P_2, T) - c_2 T. \quad (110)$$

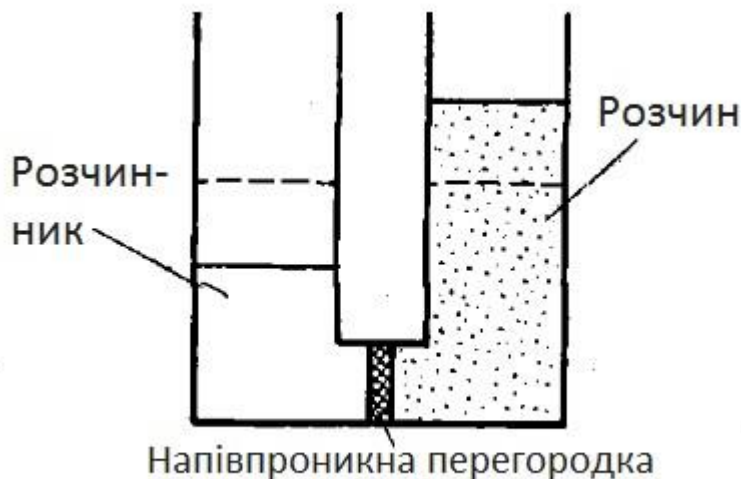


Рис. 8.1. Модель осмосу

Різниця тисків $P_2 - P_1 = \Delta P$ (осмотичний тиск) для слабких розчинів відносно мала. Тому можна розкласти $\mu_0(P_2, T)$ в ряд за степенями ΔP і залишити тільки два перших члени. Підставляючи потім це розкладання у (110)

і враховуючи, що похідна $\partial\mu_0/\partial P$ є молекулярний об'єм v чистого розчинника, отримаємо

$$\Delta P = (c_2 - c_1) \frac{T}{v}. \quad (111)$$

Зокрема, якщо з одного боку знаходиться чистий розчинник, тобто $c_1=0$, $c_2=c$, то осмотичний тиск

$$\Delta P = \frac{cT}{v} = \frac{nT}{V}, \quad (111a)$$

де n – число молекул розчиненої речовини в об'ємі V розчинника. У випадку слабкості розчину V з великою точністю дорівнює повному об'єму розчину. Формулу (111a) називають формулою Вант-Гоффа. Вона має деяку схожість з рівнянням стану ідеального газу: замість тиску газу – осмотичний тиск, замість об'єму газу – об'єм розчину, замість кількості частинок в газі – кількість молекул розчиненої речовини.

При всіх фазових переходах тіло або виділяє, або поглинає енергію у вигляді прихованої теплоти відповідного переходу (теплота плавлення, випаровування тощо). Фазові переходи, що супроводжуються стрибкоподібною зміною енергії або інших величин, пов'язаних з енергією, наприклад, густини, називаються фазовими переходами першого роду. Для них характерна стрибкоподібна зміна властивостей речовин. При фазовому переході першого роду нова фаза не виникає відразу у всьому об'ємі. Спочатку утворюються зародки нової фази, які ростуть, поширюючись на весь об'єм.

Зустрічаються, однак, фазові переходи, при яких перетворення відбувається відразу во всьому об'ємі в результаті безперервної зміни кристалічної решітки, тобто взаємного розташування частинок в решітці. Це може призвести до того, що при певній температурі зміниться симетрія решітки. Ця температура і буде точкою фазового переходу, який в цьому випадку називається фазовим переходом другого роду. Температура, при якій відбувається фазовий перехід другого роду, називається точкою Кюрі. Іншими словами, фазові переходи можна охарактеризувати наступним чином:

- при фазових переходах першого роду зазнають розрив перші похідні хімічного потенціалу і має місце рівняння Клапейрона – Клаузіуса, що визначає лінію співіснування фаз;
- при фазових переходах другого роду неперервні перші похідні хімічного потенціалу, але зазнають розрив другі похідні (теплоємність, коефіцієнт об'ємного розширення).

До фазових переходів другого роду належить цілий ряд явищ у кристалах при зміні їх температури: сегнетоелектричні переходи,

парамагнітні/феромагнітні переходи, перехід у надпровідний стан, розупорядкування сплавів та інші. Сюди ж належить і перехід рідкого гелію в надплинний стан. У всіх цих явищах можна вказати так званий «параметр порядку», що виникає в низькотемпературній фазі і перетворюється на нуль у точці переходу.

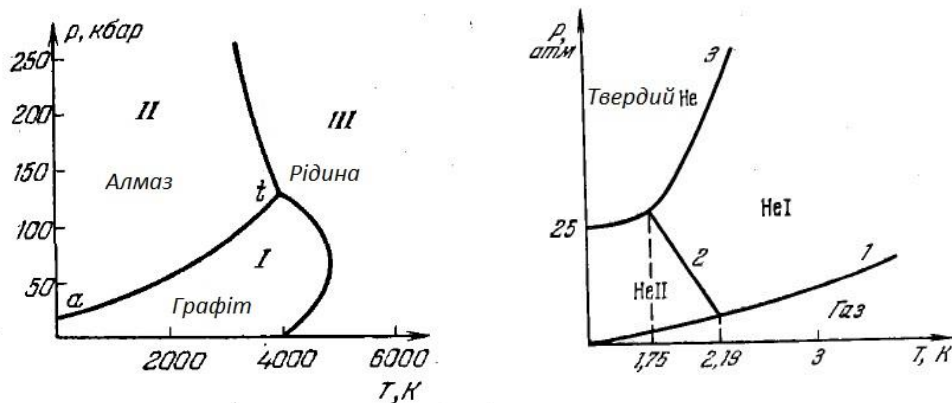


Рис. 8.2. Диаграми фазових переходів.

У 1937 р. Л. Д. Ландау запропонував загальне трактування всіх фазових переходів другого роду як точок зміни симетрії: вище точки переходу система, як правило, має більш високу симетрію, ніж нижче точки переходу. Наприклад, в магнетику вище точки переходу напрямом спінових магнітних моментів частинок розподілені хаотично, тому одночасне обертання усіх спінів навколо однієї і тієї ж осі на однаковий для усіх спінів кут не змінює фізичних властивостей системи. Нижче точки переходу спіни мають переважну орієнтацію, і одночасний їх поворот у зазначеному вище сенсі змінює напрямом магнітного моменту системи.

Інший приклад: у двокомпонентному сплаві, атоми якого A і B розташовані у вузлах простої кубічної ґратки. Невпорядкований стан характеризується хаотичним розподілом атомів A і B по вузлах ґратки так, що зсув ґратки на один період не змінює її властивостей. Нижче точки переходу атоми сплаву розташовуються впорядковано: $...ABAB...$. Зсув такої ґратки на період призводить до заміни всіх атомів A на B і навпаки. У результаті встановлення порядку в розташуванні атомів симетрія ґратки зменшується, оскільки частини ґратки стають не еквівалентними.

Симетрія з'являється і зникає стрибком, проте величина, що характеризує порушення симетрії (параметр порядку), може змінюватися неперервно.

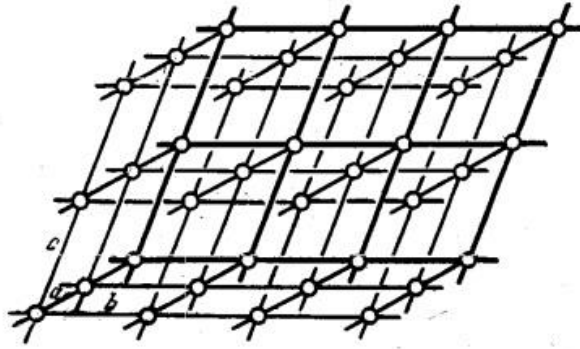


Рис. 8.3. Симетрія кристалічної ґратки

Хай порядок характеризується деяким параметром η . Наприклад, у феромагнетиках в якості такого параметра може бути намагніченість m . Величина параметра η фіксується умовою мінімальності термодинамічного потенціалу Гіббса при заданих тиску та температурі. В околиці переходу τ_c (точка переходу) параметр η малий, і в теорії Ландау передбачається, що можливо розкладання в ряд потенціалу Гіббса:

$$G(P, \tau, \eta) = G_0(P, \tau) + \alpha\eta + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \dots \quad (112)$$

Можна показати, що коефіцієнти при непарних степенях перетворюються в нуль. Коефіцієнти розкладання є функціями P, τ , причому припускається, що це достатньо гладкі функції в околиці точки переходу.

Потенціал при $\tau \geq \tau_c$ повинен мати мінімум у $\eta=0$, тоді як при $\tau < \tau_c$ повинні бути мінімуми в точках $\eta \neq 0$. На рис. 8.4 зображено вигляд кривої $A\eta^2 + C\eta^4$ ($C > 0$).

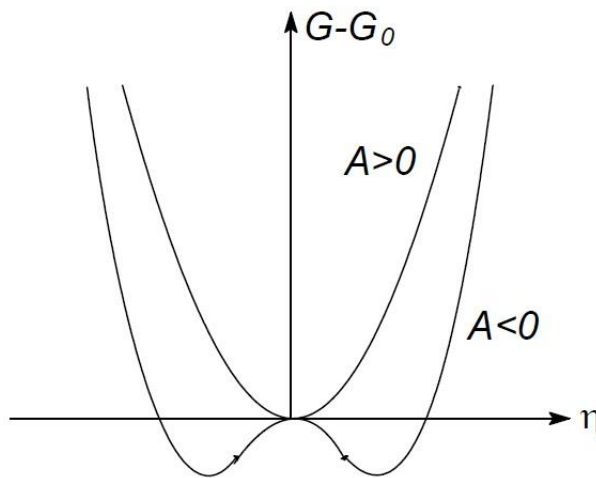


Рис. 8.4. Вигляд кривої потенціалу

Як видно, коефіцієнт A повинен перетворитися на нуль при $\tau = \tau_c$, так що його можна представити у вигляді

$$A = a(\tau - \tau_c), \quad a > 0. \quad (113)$$

Що стосується коефіцієнта C , то його в околиці τ_c можна покласти просто постійним $C(\tau_c)$. Умова $\partial G / \partial \eta = 0$ приводить до наступних екстремумів:

$$\eta_p = 0, \quad \eta_p^2 = \frac{a}{2C}(\tau_c - \tau). \quad (114)$$

Таким чином, параметр порядку поблизу точки τ_c , пропорційний $(\tau_c - \tau)^{1/2}$, термодинамічний потенціал і його перші похідні в точці переходу неперервні:

$$G = \begin{cases} G_0, & \tau > \tau_c \\ G_0 - \frac{a^2}{4C}(\tau_c - \tau), & \tau < \tau_c \end{cases};$$

$$\sigma = \begin{cases} -\frac{\partial G_0}{\partial \tau}, & \tau > \tau_c \\ -\frac{\partial G_0}{\partial \tau} + \frac{a^2}{4C}(\tau_c - \tau), & \tau < \tau_c, \end{cases}$$

(115)

а теплоємність зазнає стрибка

$$C_p = \tau \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = \begin{cases} C_{p0}, & \tau > \tau_c \\ C_{p0} + \frac{a^2}{2C}\tau, & \tau < \tau_c \end{cases}. \quad (116)$$

Введемо узагальнене зовнішнє поле, пов'язане з параметром η , так що додаткова енергія системи при наявності цього поля дорівнює $(-\eta h)$. Термодинамічний потенціал системи приймає вигляд

$$G = G_0 + a(\tau - \tau_c)\eta^2 + C\eta^4 - \eta h, \quad (117)$$

де нехтуємо можливою залежністю коефіцієнтів від h , тобто це ті ж константи (точніше, функції від тиску), що і у відсутності поля. З умови мінімуму G по η , знаходимо рівняння стану

$$h = 2a(\tau - \tau_c)\eta + 4C\eta^3, \quad (118)$$

подібне до рівняння стану феромагнетика поблизу точки переходу.

На рис. 8.5 зображена функція $y = 2A\eta + 4C\eta^3$. Як видно, при $h \neq 0$ рівноважне значення η відмінне від нуля при будь-яких температурах, тобто фазовий перехід при наявності поля відсутній.

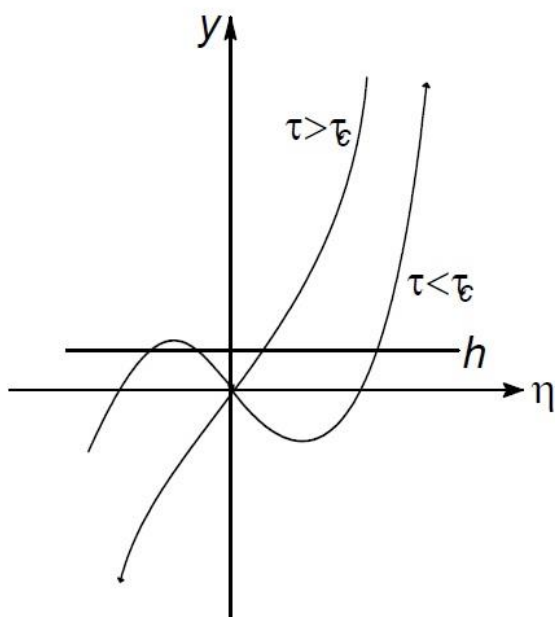


Рис. 8.5. Вигляд функції зовнішнього поля

При $\tau < \tau_c$ існує інтервал зовнішніх полів (слабкі поля), в якому є три кореня рівняння стану. В цьому інтервалі параметр порядку в першому наближенні визначається молекулярним полем.

Оскільки поблизу точки фазового переходу другого роду фази мало відрізняються одна від одної, можливе утворення зародків великого розміру однієї фази в іншій фазі (флуктуація). З цим пов'язано багато критичних явищ: нескінченне зростання магнітної сприйнятливості феромагнетика і діелектричної сприйнятливості сегнетоелектрика і т. п. Поведінку термодинамічних величин поблизу точки переходу прийнято характеризувати так званими критичними індексами α , β , γ та ін.

Базуючись на гіпотезі подібності, передбачається, що, якщо прийняти R за одиницю довжини, а середню величину параметра порядку в кубіку з ребром R – за одиницю вимірювання параметра порядку, то вся картина

флуктуацій не буде залежати ні від близькості до точки переходу, ні від конкретної речовини. Послідовно додаються всілякі флуктуації з масштабами, меншими деякого l , при фіксованих флуктуаціях, з розмірами, більшими l . Змінюючи потім масштаби виміру довжин, повертаємося до системи з початковими лінійними параметрами, але з дещо зміненою енергією. Таке перетворення енергії носить назву ренормування. Умова незмінності енергії при перетворенні ренормування, коли масштаб $l \rightarrow \infty$, визначає критичну точку. Закони зміни енергії при малих відхиленнях від критичної точки визначають критичні індекси. Цей метод дозволяє знайти критичні індекси з будь-яким ступенем точності. Таким чином, гіпотеза подібності дозволяє встановити універсальні співвідношення подібності, що зв'язують критичні індекси, наприклад:

$$\begin{aligned} \beta\delta = \beta + \gamma, \quad d - 2 + \eta = 2\beta/\nu \\ d\nu + \alpha = 2, \quad \gamma = (2 - \eta)\nu \end{aligned} \quad (119)$$

Тут d – розмірність простору.

В рамках теорії Ландау ці величини дорівнюють:

$$\alpha = 0, \quad \beta = \frac{1}{2}, \quad \gamma = 1, \quad \delta = 3, \quad \nu = \frac{1}{2}, \quad \eta = 0. \quad (120)$$

Більшість експериментальних досліджень критичних індексів знаходиться в протиріччі з висновками теорії Ландау. Ця розбіжність пов'язується з недостатньо повним врахуванням флуктуацій параметра порядку та пов'язаних з ним величин. Передбачається, що теорія Ландау справедлива при температурах, не надто близьких до критичної, коли флуктуації не дуже великі.

Контрольні питання до лекції 8

1. Що називається розчином?
2. Яка система називається гомогенною, а яка – гетерогенною?
3. Що називається фазою?
4. Який вигляд має потенціал суміші?
5. Записати розподіл Гіббса для систем, що складаються із різних частинок.
6. Записати умови рівноваги фаз.
7. Сформулювати правило фаз Гіббса.
8. Що таке осмотичний тиск?
9. Записати та пояснити формулу Вант-Гоффа.
10. Як можна охарактеризувати фазові переходи першого та другого роду?

11. Яке трактування фазових переходів запропонував Ландау?
12. Що таке параметр порядку?
13. Якому виразу пропорційний параметр порядку поблизу точки переходу?
14. Яка характеристика має стрибок поблизу точки переходу?
15. Що таке критичні індекси?

Лекція 9. Хімічні реакції. Потоки і термодинамічні сили. Властивості симетрії кінетичних коефіцієнтів. Лінійні співвідношення між потоками і термодинамічними силами.

Під елементарними хімічними перетвореннями розуміють перетворення, що протікають через утворення тільки одного перехідного стану. У відповідності з принципом детальної рівноваги класичної термодинаміки будь-які хімічні перетворення є термодинамічно оборотними. Для елементарних реакцій ці прямі і зворотні перетворення відбуваються через ідентичні перехідні стани.

Рівняння хімічної реакції можна представити у вигляді

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (121)$$

де A_i – хімічні символи компонент, ν_i – цілі числа; наприклад $2\text{H}_2 + \text{O}_2 - 2\text{H}_2\text{O} = 0$.

Умова хімічної рівноваги буде виглядати наступним чином:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \quad (122)$$

де μ_i – хімічний потенціал.

Якщо в системі протікає кілька незалежних реакцій, то в якості умов рівноваги виступає відповідне число таких рівнянь.

Поведінку дійсно нерівноважної системи не можна описати кінцевим набором термодинамічних параметрів стану. Обмежуючи набір змінних, ми описуємо систему з тим чи іншим ступенем точності.

У сучасній термодинаміці необоротні процеси допускають опис на мові термодинамічних сил і термодинамічних потоків. Термодинамічні потоки \vec{J}_k спричиняються термодинамічними силами \vec{X}_k , і є наслідком цих сил. Узагальнені термодинамічні потоки і сили можна розбити на чотири групи:

- скалярні сили, спряжені швидкостям реакцій;
- векторні сили, спряжені потокам тепла і маси компонентів;
- аксіальні сили;
- тензорні сили.

Поблизу термодинамічної рівноваги, коли рушійні сили дуже малі, а самі процеси протікають досить повільно, величини термодинамічних сил X і спряжених з ними потоків J пов'язані простим лінійним співвідношенням

$$J = LX, \quad (123)$$

де L – деякий коефіцієнт, що не залежить від значення термодинамічної сили X .

Якщо в системі протікає одночасно кілька термодинамічних процесів, то вони можуть впливати один на одного. В результаті швидкість кожного з них залежатиме не лише від термодинамічної сили, але і від рушійних сил всіх інших процесів, що відбуваються в системі.

Вперше принцип взаємодії термодинамічних процесів був висунутий в 1931 р. Л. Онзагером. Згідно з цим принципом, швидкості багатьох взаємодіючих необоротних процесів можуть бути описані лінійними диференціальними рівняннями з постійними коефіцієнтами:

$$J_i = \sum_j L_{ij} \nabla a_j, \quad (124)$$

де a_j – інтенсивні термодинамічні параметри (T, P, μ , тощо), а L_{ij} – коефіцієнти, які залежать від значення градієнтів параметрів a_j , тобто термодинамічних сил ($X_j \sim \nabla a_j$). Співвідношення

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (125)$$

дістало назву лінійного феноменологічного рівняння взаємності Онзагера. При цьому взаємодіючі термодинамічні процеси називають спряженими.

Співвідношення типу (125) застосовуються, наприклад, у випадках одночасних дифузії речовин і перенесення теплоти, протікання струму і дифузії іонів, а також одночасного протікання в системі декількох хімічних реакцій. У найпростішому випадку взаємодії двох процесів 1 і 2 згідно з принципом Онзагера можна записати за допомогою співвідношень

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2, \end{aligned} \quad (126)$$

де J_1, J_2, X_1, X_2 описують потоки деяких параметрів та відповідні цим параметрам термодинамічні сили, а коефіцієнти L_{12} і L_{21} відповідають можливому взаємозв'язку двох потоків і називаються коефіцієнтами Онзагера.

Виходячи з інваріантності руху частинок щодо обернення часу, Онзагер встановив, що між коефіцієнтами L_{ij} і L_{ji} існує співвідношення

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (127)$$

Наприклад, розглянемо систему з двох судин I і II, з'єднаних капіляром, маленьким отвором, мембраною або пористою перегородкою (рис. 9.1). Між судинами підтримується різниця тисків. За умови, що температура однакова у всій системі, речовина буде переміщатися з однієї судини в іншу, і виникне потік енергії, пропорційний потоку речовини. Потік енергії можна виміряти, визначаючи кількість тепла, необхідну для підтримки постійної температури системи.

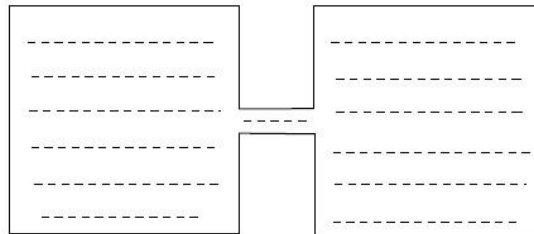


Рис. 9.1. Схема резервуару, де відбувається термомеханічний ефект

Це явище називається термомеханічним ефектом, воно може бути виражене за допомогою феноменологічних коефіцієнтів співвідношенням

$$\left(\frac{J_T}{J_M} \right)_{\Delta T=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}}. \quad (128)$$

Тут

$$\begin{aligned} J_T &= -L_{11} \frac{\Delta T}{T^2} - L_{12} \frac{v dp}{T} \\ J_M &= -L_{21} \frac{\Delta T}{T^2} - L_{22} \frac{v dp}{T} \\ L_{12} &= L_{21} \end{aligned} \quad (129)$$

Права частина виразу (128) має фізичний зміст перенесення енергії, що припадає на одиницю перенесення маси. Це відношення часто називають теплою перенесення

$$Q^* = \frac{L_{12}}{L_{22}}. \quad (130)$$

Контрольні питання до лекції 9

1. Який вигляд має рівняння хімічної реакції?
2. Як виглядає умова хімічної рівноваги?
3. Які бувають термодинамічні сили?
4. Якщо в системі протікає одночасно кілька термодинамічних процесів, то від чого залежатиме швидкість кожного з них?
5. Як можна описати процеси згідно з принципом Онзагера?
6. Записати рівняння взаємності Онзагера.
7. Коли можна застосовувати рівняння взаємності Онзагера?
8. Яке співвідношення існує між коефіцієнтами Онзагера?
9. Що таке термомеханічний ефект?
10. Записати вираз для теплоти перенесення.

Лекція 10. Кінетичне рівняння Больцмана. Н-теорема.

Фізична кінетика використовує істотну різницю часів релаксації нерівноважних процесів. Наприклад, для газу з частинок час вільного пробігу між зіткненнями значно більший часу зіткнення, тобто $\tau_0 \ll t_0$. На часових інтервалах, що значно перевищують τ_0 , в системі відбувається усереднення хаотичних рухів частинок (перемішування). Це дає можливість перейти від опису нерівноважного стану функцією розподілу частинок по всіх координатах q та імпульсах p до спрощеного опису на основі одночастинкової функції розподілу однієї частинки за її координатами та імпульсами (в цьому випадку можна вважати, що всі частинки поведуться однаково).

Основний метод фізичної кінетики – побудова і розв'язання кінетичного рівняння Больцмана для функції розподілу молекул $f(q,p,t)$ в їх фазовому просторі (q,p) . Добуток $fdqdp$ є середнє ймовірне число молекул в елементі фазового об'єму $dqdp$, де $dq = dx dy dz$ і $dp = dp_x dp_y dp_z$.

Будь-який розглянутий нерівноважний процес пов'язаний з перерозподілом молекул (атомів) в елементах фазового об'єму за рахунок їх вільного руху або в результаті зіткнень. Функція f задовольняє кінетичному рівнянню Больцмана, що враховує всі можливі причини перерозподілу молекул

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \text{grad} f + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial p} = St f, \quad (131)$$

де v – швидкість молекул, $\vec{v}\text{grad } f$ – зміна кількості молекул в елементі фазового об'єму, пов'язана з їх рухом, $\vec{F}\frac{\partial f}{\partial p}$ – зміна кількості молекул, спричинена дією зовнішніх сил, $St f$ – інтеграл зіткнень, що визначає різницю числа молекул, що приходять в елемент об'єму і вибувають з нього внаслідок зіткнень.

Для газу з одноатомних молекул або більш складних молекул, але без урахування їх внутрішніх ступенів свободи

$$St f = \int W(ff_1 - ff_1') dp_1 dp_1', \quad (132)$$

де W – ймовірність зіткнення, пов'язана з диференціальним перерізом розсіяння

$$ds = \frac{W}{V - V_1} dp_1 dp_1', \quad (133)$$

p, p_1 – імпульси молекул до зіткнення, p', p_1' – імпульси молекул після зіткнення, f, f_1 – функції розподілу молекул до зіткнення, f', f_1' – функції розподілу молекул після зіткнення.

В найпростішому наближенні

$$St f = -\frac{(f - f_0)}{t}, \quad (134)$$

де f_0 – рівноважна функція розподілу, t – середній час релаксації.

Для газу зі складних молекул, що мають внутрішні ступені свободи, наприклад, двоатомні молекули з власним моментом обертання M , функція розподілу залежить також і від M , і потрібно врахувати збільшення фазового об'єму молекули, пов'язане з її обертанням (рис. 10.1).

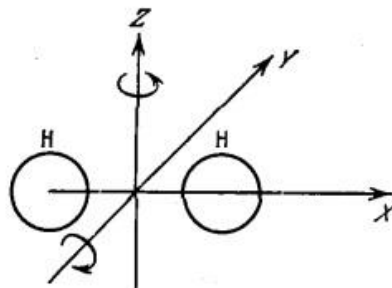


Рис. 10.1. Осі обертання двоатомної молекули

Таким чином, кінетичне рівняння Больцмана – це інтегро-диференціальне рівняння, якому задовольняють рівноважні одночастинкові функції розподілу систем з великого числа частинок, наприклад, функція розподілу молекул газу за швидкостями і координатами $f(v,r,t)$, функції розподілу електронів в металі, фононів у кристалі і т. п. Різні узагальнення цього рівняння називають рівняннями переносу.

Кінетичне рівняння Больцмана являє собою рівняння балансу частинок, точніше точок, які зображують стан частинок в елементі фазового об'єму $dvdr=dv_x dv_y dv_z dx dy dz$ і виражає той факт, що зміна функції розподілу частинок $f(v,r,t)$ з часом t відбувається внаслідок руху частинок під дією зовнішніх сил і зіткнень між частинками.

Для газу, що складається з частинок одного сорту, кінетичне рівняння Больцмана має вигляд

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left(\vec{v} \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{m} \left(\vec{F} \frac{\partial f}{\partial v} \right) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st}, \quad (135)$$

де $f \equiv f(v,r,t)dvdr$ – середнє число часток в елементі фазового об'єму $dvdr$ біля точки (v,r) , $F \equiv F(r,t)$ – сила, що діє на частинку, $\frac{\partial f}{\partial t}$ – зміна густини числа частинок близько точки (v,r) в момент часу t за одиницю часу, $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st}$ – зміна функції розподілу внаслідок зіткнень. Другий і третій члени рівняння (135) характеризують, відповідно, зміну функції розподілу в результаті переміщення частинок у просторі і дії зовнішніх сил.

Якщо розраховувати зіткнення за законами класичної механіки і вважати, що немає кореляції між динамічними станами молекул, що зіштовхуються, то в кінетичному рівнянні Больцмана (135) права частина може бути записана у вигляді

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st} = \int (ff'_1 - ff_1) u \sigma(u, \theta) d\Omega dv_1, \quad (136)$$

де $f(v,r,t)$ і $f_1(v_1,r,t)$ – функції розподілу до зіткнення, $f'(v',r,t)$ і $f'_1(v'_1,r,t)$ – функції розподілу після зіткнення, v і v_1 – швидкості молекул до зіткнення, v' і v'_1 – швидкості молекул після зіткнення, $u = |v - v_1|$ – відносні швидкості молекул, які зіштовхуються, θ – кут між відносною швидкістю молекул, що зіштовхуються і лінією, що з'єднує їх центри, $\sigma(u, \theta) d\Omega$ – диференціальний ефективний переріз розсіяння молекул на тілесний кут $d\Omega$, залежне від закону взаємодії молекул.

Для моделі молекул у вигляді пружних жорстких сфер, що мають радіус r_0 ,

$$\sigma = 4r_0 \cdot 2\cos\theta. \quad (137)$$

Кінетичне рівняння Больцмана враховує тільки парні зіткнення між молекулами; воно справедливе за умови, що довжина вільного пробігу молекул значно більше лінійних розмірів області, в якій відбувається зіткнення (для газу з пружних частинок сферичної форми ця область порядку діаметра частинок). Тому рівняння застосовне для не дуже густих газів, інакше не буде справедливим основне припущення про відсутність кореляції між станами молекул, що зіштовхуються (гіпотеза молекулярного хаосу).

Якщо система знаходиться в статистичній рівновазі, то інтеграл зіткнень (136) перетворюється на нуль, і розв'язків кінетичного рівняння Больцмана буде розподіл Максвелла

$$f_p(\vec{p}) = \sqrt{\left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^3} e^{-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2mkT}}, \quad (138)$$

де $p_i = mv_i$.

Знайдений для відповідних умов розв'язок кінетичного рівняння Больцмана дає можливість розрахувати кінетичні коефіцієнти та отримати макроскопічні рівняння для різних процесів переносу.

На відміну від рівнянь динаміки, які є оборотними у часі, кінетичне рівняння Больцмана неінваріантне щодо поведіння в часі. Що ж порушує оборотність чисто механічної системи? Це – гіпотеза про молекулярний хаос, тобто припущення про відсутність кореляцій між молекулами, що вступають у взаємодію. Саме тут в рівняння Больцмана і була введена різниця між минулим і майбутнім.

Необоротний характер поведінки системи стає очевидним, якщо визначити величину H

$$H(t) = \int d\vec{p} f(\vec{p}, t) \ln f(\vec{p}, t), \quad (139)$$

яка є незростаючою функцією часу.

Існування такої незростаючої функції $H(t)$ для функцій, які є розв'язком кінетичного рівняння Больцмана, зазвичай називають Н-теоремою Больцмана.

Похідна за часом функції $H(t)$ є

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d\vec{p} [1 + \ln f(\vec{p})] \frac{\partial f(\vec{p})}{\partial t}. \quad (140)$$

Підставивши сюди значення похідної $\frac{\partial f(\vec{p})}{\partial t}$ із кінетичного рівняння Больцмана за умови просторово однорідного розподілу газу у відсутності зовнішніх сил і симетризуя вираз, що є під інтегралом, остаточно приходимо до виду

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int u \sigma(\Omega, u) [f(\vec{p}')f(\vec{p}'_1) - f(\vec{p})f(\vec{p}_1)] \cdot [\ln(f(\vec{p})f(\vec{p}_1)) - \ln(f(\vec{p}')f(\vec{p}'_1))] d\vec{p} d\vec{p}_1 d\Omega. \quad (141)$$

Функція у квадратних дужках має вигляд

$$f(x, y) = (x - y) \ln \frac{y}{x}, \quad x = f(\vec{p}')f(\vec{p}'_1), \quad y = f(\vec{p})f(\vec{p}_1). \quad (142)$$

При будь-яких значеннях $x \neq y$ функція $f(x, y)$ від'ємна, оскільки співмножники мають різні знаки. Швидкість частинок до зіткнення u та переріз розсіяння σ додатні. Таким чином, підінтегральна функція не є додатною величиною на всій області інтегрування. Отже,

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (143)$$

Н-теорема Больцмана еквівалентна другому принципу термодинаміки. Очевидно, що можна визначити і функцію $S(t) = -H(t)$, що не убуває, яка співпадає з точністю до розмірного множника з ентропією системи. Фактично Н-теорема є навіть більш загальним твердженням, оскільки вона справедлива і для систем, далеких від стану рівноваги.

Скажемо кілька слів про розв'язок кінетичного рівняння Больцмана, наприклад, для рівноважного стану. В умовах рівноваги функція розподілу не містить явної залежності від координат і часу, а зовнішні сили, які виводять систему з рівноваги, відсутні. Тоді ліва частина рівняння (135) дорівнює нулю, і кінетичне рівняння для рівноважного стану зводиться до рівності нулю інтеграла зіткнень (136). Очевидно, що рівність нулю досягається, якщо виконується умова

$$f(\vec{p}')f(\vec{p}'_1) = f(\vec{p})f(\vec{p}_1) \quad (144)$$

Або після логарифмування

$$\ln f(\vec{p}') + \ln f(\vec{p}'_1) = \ln f(\vec{p}) + \ln f(\vec{p}_1). \quad (145)$$

Рівність (145) можна інтерпретувати як деякий закон збереження: сума логарифмів функцій розподілу частинок до зіткнення дорівнює сумі логарифмів функцій розподілу частинок після зіткнення. Відомо, що парні пружні зіткнення частинок характеризуються наявністю адитивних законів збереження імпульсу, енергії і числа частинок (маси). Тому логарифм функції розподілу може залежати тільки від цих п'яти (враховуючи три компоненти імпульсу) адитивних інваріантів зіткнення:

$$\ln f(\vec{p}) = A \frac{p^2}{m^2} + \vec{B}\vec{p} + C, \quad (146)$$

де A, \vec{B}, C – деякі константи.

Виберемо ці константи таким чином, щоб моменти функції розподілу мали осмислені фізичні значення:

$$\int d\vec{p} f(\vec{p}) = n, \quad (147)$$

$$\int d\vec{p} f(\vec{p}) \vec{p} = n m \vec{v}_0, \quad (148)$$

$$\int d\vec{p} f(\vec{p}) \frac{(\vec{p} - m\vec{v}_0)^2}{2m} = \frac{3}{2} kT n. \quad (149)$$

Момент нульового порядку (147) є умовою нормування функції розподілу; n – повне число частинок (або концентрація). Момент першого порядку (148) являє собою повний імпульс системи частинок; v_0 – середня швидкість дрейфу. Момент другого порядку (149) дорівнює повній енергії хаотичного руху частинок. Легко бачити, що при такому виборі констант A, \vec{B}, C функція розподілу має вигляд:

$$f(\vec{p}) = \frac{n}{(2\pi m kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{(\vec{p} - m\vec{v}_0)^2}{2m kT}\right). \quad (150)$$

Це є функція розподілу Максвелла, аналогічна (138). Результати (147) – (150) можна узагальнити і на випадок, коли частинки газу знаходяться в стаціонарному силовому потенціальному полі.

Гільберт довів існування та єдиність розв'язку рівняння Больцмана. Розкладання Гільберта служить теоретичною основою для більшості практично застосовуваних методів розв'язання рівняння Больцмана і зокрема методу Енскога – Чепмена.

Розв'язок рівняння Больцмана може бути побудований у вигляді розкладання по малому параметру (за числом Кнудсена), що повністю визначається завданням в початковий момент гідродинамічних величин. Але якщо функція розподілу $f(\vec{p}, \vec{r}, t)$ в довільний момент часу виражається через гідродинамічні величини, то і гідродинамічні величини в довільний момент часу повинні виражатися через початкові значення гідродинамічних параметрів. Отже, можна виключити з розгляду функцію розподілу і встановити прямий зв'язок між гідродинамічними величинами в різні моменти часу. Цей результат теорії Гільберта дозволяє обґрунтувати застосування гідродинамічних рівнянь для опису газодинаміки. Мета методу Енскога – Чепмена полягає у встановленні зазначеного зв'язку та отримання замкнутої системи гідродинамічних рівнянь балансу. Цей метод є розвитком методу Гільберта.

Контрольні питання до лекції 10

1. Що дає можливість перейти від опису нерівноважного стану функцією розподілу частинок по всіх координатах q та імпульсах p до спрощеного опису на основі одностинкової функції розподілу однієї частинки за її координатами та імпульсами?
2. Що є основним методом фізичної кінетики?
3. Які елементи входять до складу кінетичного рівняння Больцмана?
4. Що визначає інтеграл зіткнень?
5. Записати вираз для диференціального перерізу розсіяння.
6. Від чого додатково залежить функція розподілу для двоатомних молекул?
7. Як називають різні узагальнення кінетичного рівняння Больцмана?
8. Записати вираз для інтегралу зіткнень.
9. Яким буде розв'язок кінетичного рівняння Больцмана для системи у рівновазі?
10. У чому полягає гіпотеза про молекулярний хаос? Що вона порушує?
11. Що називають Н-теоремою Больцмана?
12. Записати Н-функцію та її похідну за часом.
13. Чому еквівалентна Н-теорема Больцмана?
14. Записати моменти нульового, першого та другого порядку для функції розподілу та пояснити їх фізичний зміст.
15. Дати скорочену характеристику одному з методів розв'язання кінетичного рівняння Больцмана.

Тести для самоконтролю

Варіант 1

1. Хімічний потенціал μ – це віднесене до однієї частинки значення
 - A. внутрішньої енергії
 - B. ентальпії
 - C. термодинамічного потенціалу
 - D. вільної енергії
2. З наведених процесів:
 - 1) виникнення потоку частинок при наявності градієнта температури;
 - 2) виникнення потоку частинок при наявності градієнта концентрації;
 - 3) виникнення потоку електричного заряду при наявності градієнта температури;
 - 4) виникнення потоку тепла при наявності градієнта температуридо прямих процесів переносу належать
 - A. 1 та 2
 - B. 1 та 3
 - C. 2 та 4
 - D. 3 та 4
3. Матриця кінетичних коефіцієнтів має 9 елементів. Згідно з принципом Онзагера незалежними незалежними з них будуть
 - A. 6
 - B. 3
 - C. 9
 - D. 0.
4. Завжди зростає при необоротному процесі у замкненої системі
 - A. температура
 - B. ентропія
 - C. ентальпія
 - D. вільна енергія
5. З наведених процесів:
 - 1) виникнення потоку частинок при наявності градієнта температури
 - 2) виникнення потоку частинок при наявності градієнта концентрації
 - 3) виникнення потоку електричного заряду при наявності градієнта температури;
 - 4) виникнення потоку тепла при наявності градієнта температури;до непрямих процесів переносу належать
 - A. 1 та 2

- B. 1 та 3
- C. 2 та 4
- D. 3 та 4

6. Згідно з принципом Кюрі лінійний закон може зв'язувати термодинамічні сили та потоки

- A. будь-якої тензорної розмірності
- B. тільки однієї тензорної розмірності
- C. розмірність потоків та термодинамічних сил не впливає на зв'язок між ними

7. Згідно з принципом Кюрі тензор моменту імпульсу може бути зв'язаний лінійним законом тільки з

- A. градієнтом концентрації;
- B. градієнтом температури;
- C. градієнтом швидкості;
- D. градієнтом потенціалу.

8. Яка величина змінюється при фазовому переході першого роду?

- A. хімічний потенціал
- B. похідна від одного з термодинамічних потенціалів по температурі
- C. один із термодинамічних коефіцієнтів (теплоємність, стисливість, і т. д.)

9. Інтеграл зіткнень (вказати вірний вираз):

- A. $\int d\varphi \int ada$.
- B. $\int d\varphi \int ada \int (ff'_1 - ff_1) u dp_1$.
- C. $\int (ff'_1 - ff_1) u dp_1$.

10. Н-теорема Больцмана – це теорема про

- A. другий принцип термодинаміки.
- B. існування функції, яка є розв'язком кінетичного рівняння
- C. точний розв'язок систем з динамічним хаосом.

Тестові завдання

Варіант 1

1. Фазовий простір це –

- A. багатовимірна система координат у просторі-часі
- B. декартова система координат
- C. 6-вимірна система координат-імпульсів

2. Точка фазового простору характеризує
- A. положення системи у просторі
 - B. стан системи
 - C. положення системи у часі
3. Метод Енскога – Чепмена застосовується для розв'язання
- A. кинетичного рівняння Больцмана
 - B. стохастичного рівняння Ланжевена
 - C. Рівняння Фоккера – Планка
4. Рівняння всіх процесів перенесення можуть бути виведені з
- A. кинетичного рівняння Больцмана
 - B. стохастичного рівняння Ланжевена
 - C. рівняння Фоккера – Планка
5. Яка величина змінюється при фазовому переході другого роду?
- A. хімічний потенціал
 - B. похідна від одного з термодинамічних потенціалів по температурі
 - C. один із термодинамічних коефіцієнтів (теплоємність, стисливість, і т. д.)
6. В ієрархії часових масштабів кінетична і гідродинамічна стадії нерівноважної системи визначаються функцією розподілу
- A. одночастинковою
 - B. двухчастинковою
 - C. багаточастинковою
7. Які контакти з зовнішнім середовищем може мати ізольована термодинамічна система?
- A. будь-які контакти неможливі;
 - B. тільки механічні контакти;
 - V. тільки дифузійні контакти;
 - Г. тільки термічні контакти.
8. Який стан термодинамічної системи називається рівноважним?
- A. стан ізольованої системи;
 - B. стан замкненої системи при постійному тиску;
 - V. стан відкритої системи при постійному об'ємі;
 - Г. стан, у який переходить система при постійних зовнішніх умовах, які характеризуються незмінністю у часі термодинамічних параметрів і відсутністю в системі потоків речовини і теплоти.
9. Обмін ентропії із зовнішнім середовищем можна виразити через:
- A. потоки теплоти і речовини;
 - B. потоки тільки теплоти;

- В. потоки тільки речовини;
- Г. спряжені потоки.

10. Оберіть вірне визначення оборотного термодинамічного процесу.

- А. процес, для відтворення якого не треба втрачати енергію;
- Б. процес, який йде тільки при витрачанні енергії системою;
- В. рівноважний процес, після якого система і навколишнє середовище можуть повернутися у початковий стан;
- Г. процес, який протікає при кінцевих різницях діючих і протидіючих сил.

11. Мимовільні процеси завжди йдуть у напрямку

- А. зростання ентропії;
- Б. зменшення ентропії;
- В. зростання вільної енергії;
- Г. зменшення внутрішньої енергії.

12. У випадку локальної рівноваги системи, що має характерний розмір l , її параметри α_i задовольняють умови (нерівності)

А. $l \left| \frac{\partial \alpha_i}{\partial x} \right| \gg \alpha_i$

Б. $l^3 \ll V_0$

В. $V_0^{1/3} \ll l \ll \left| \frac{1}{\alpha_i} \cdot \frac{\partial \alpha_i}{\partial x} \right|^{-1}$

13. Брутто-процес – це

- А. елементарний процес переходу з одного стану системи в інший;
- Б. процес, який йде з утворенням інтермедіативних продуктів, які не термалізовані;
- В. процес, який йде з утворенням інтермедіативних продуктів, які завжди термалізовані;
- Г. нетермалізований елементарний процес переходу з одного стану системи в інший.

14. Швидкість реакції дорівнює:

- А. найшвидшій стадії;
- Б. найскладнішій стадії;
- В. лімітуючій стадії;
- Г. найпростішій стадії.

15. Загальна зміна ентропії відкритої системи дорівнює

А. $\Delta S = S_2 - S_1$;

- Б. $dS = d_i S - d_e S$;
- В. $dS = S_i + S_e$;
- Г. $dS = d_i S + d_e S$.

16. Виробництву ентропії у необоротному процесі можна надати виду $\sigma = \sum J_i X_i$, де X_i та J_i – термодинамічні сили і відповідні потоки, що виражені у канонічній формі. У разі наявності в системі градієнту температури внесок у виробництво ентропії дає термодинамічна сила

- А. $X_1 = -\frac{\nabla\varphi}{T}$
- Б. $X_2 = -\frac{\nabla T}{T^2}$
- В. $X_3 = -\frac{\nabla\mu}{T}$
- Г. $X_4 = -\frac{\nabla v}{T}$

17. При стаціонарному перебігу хімічних процесів значення хімічного потенціалу інтермедіатів:

- А. повинні бути однаковими;
- Б. повинні підвищуватися від початку реакції до її кінця;
- В. можуть бути будь-якими;
- Г. повинні знижуватися від початку реакції до її кінця.

18. Вказати вираз для теплоти перенесення:

- А. $\frac{dP}{dt} < 0$;
- Б. $L_{ij} = L_{ji}$;
- В. $P = \sigma T$;
- Г. $Q = \frac{L_{12}}{L_{22}}$.

19. Реакція Білоусова – Жаботинського описує:

- А. періодичний у часі хімічний процес;
- Б. ланцюгову хімічну реакцію;
- В. експоненціально затухаючий хімічний процес;
- Г. деякий перехідний хімічний процес.

20. Вказати випадок, коли у системі встановлюється стаціонарний стан:

- А. $\frac{dS}{dt} = 0$;
- Б. $\frac{dS}{dt} > 0$;
- В. $\frac{dS}{dt} < 0$;
- Г. $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| > \frac{d_i S}{dt}$.

Варіант 2

1. Завжди зростає при необоротному процесі у замкненій системі:

- А. температура
 Б. ентропія
 В. ентальпія
 Г. вільна енергія

2. Які контакти з зовнішнім середовищем може мати замкнена система?

- А. будь-які контакти неможливі;
 Б. термічні і механічні контакти;
 В. тільки дифузійні контакти;
 Г. тільки термічні і дифузійні контакти.

3. Оберіть вірне визначення стаціонарного стану системи:

- А. рівноважний стан ізольованої системи;
 Б. стан, при якому термодинамічні змінні постійні у часі, але в системі є потоки;
 В. рівноважний стан замкненої системи;
 Г. рівноважний стан відкритої системи.

4. Які з перерахованих нижче процесів є термодинамічно необоротними?

- А. розширення ідеального газу в вакуумі, суміш ідеальних газів;
 Б. нагрівання системи, ізотермічний стиск, адіабатичне розширення;
 В. охолодження системи, ізобарне розширення, суміш газів;
 Г. адіабатичний стиск, теплообмін між системами з різними початковими температурами.

5. Вказати вираз для дисипативної функції Релея – Онзагера

- А. $\sum_k \sum_j L_{kj} X_j X_k$;
- Б. $\sum_j L_{ij} X_j$;

В. $\bar{J}_i = 0$;

Г. $\frac{\partial P}{\partial X_k} = 0$.

6. При спонтанній еволюції системи відбувається:

А. зменшення внутрішньої енергії;

Б. зростання внутрішньої енергії;

В. зменшення вільної енергії;

Г. зростання вільної енергії.

7. Брутто-процес іноді можливо розглядати як одну ефективну елементарну реакцію:

А. тільки поблизу рівноваги;

Б. тільки далеко від рівноваги;

В. тільки для систем, які знаходяться у рівновазі;

Г. для будь-якої віддаленості від рівноваги.

8. Оберіть вірне визначення оборотного термодинамічного процесу:

А. процес, для відтворення якого не треба втрачати енергію;

Б. процес, який йде тільки при витрачанні енергії системою;

В. рівноважний процес, після якого система і навколишнє середовище можуть повернутися у початковий стан;

Г. процес, який протікає при кінцевих різницях діючих і протидіючих сил.

9. Обмін ентропії із зовнішнім середовищем можна виразити через:

А. потоки теплоти і речовини;

Б. потоки тільки теплоти;

В. потоки тільки речовини;

Г. спряжені потоки.

10. Вказати випадок, коли у системі встановлюється стаціонарний стан:

А. $\frac{dS}{dt} = 0$;

Б. $\frac{dS}{dt} > 0$;

В. $\frac{dS}{dt} < 0$;

Г. $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| > \frac{d_i S}{dt}$.

11. Структурно стійкою називають систему, для якої малі збурення параметра μ , що входить в рівняння руху системи:
- А. не впливають на структуру фазового портрета динамічної системи
 - Б. змінюють структуру фазового портрета динамічної системи
12. Згідно універсальному критерію Гленсдорфа – Пригожина, у будь-якій термодинамічній системі з фіксованими граничними умовами, процеси відбуваються таким чином, що швидкість зміни виробництва ентропії, яка обумовлена зміною термодинамічних сил:
- А. дорівнює нулю
 - Б. зростає
 - В. зменшується
13. Системи з розподіленими параметрами описуються
- А. звичайними диференціальними рівняннями з однією незалежною змінною;
 - Б. звичайними диференціальними рівняннями, куди шукані функції та їх похідні входять при різних значеннях аргументу;
 - В. рівняннями в часткових похідних.
14. Відкриті термодинамічні системи можуть обмінюватися із зовнішнім середовищем
- А. тільки речовиною;
 - Б. тільки теплотою;
 - В. тільки енергією;
 - Г. енергією і речовиною.
15. Що в термодинаміці називають термодинамічним процесом:
- А. нерівноважний стан системи;
 - Б. стаціонарний стан системи;
 - В. послідовність нерівноважних станів системи;
 - Г. зміну стану системи, яка характеризується зміною термодинамічних параметрів.
16. Який процес називають адіабатичним?
- А. процес, при якому система не отримує і не віддає енергію назовні;
 - Б. будь-який рівноважний процес;
 - В. процес в ідеальному газі, який характеризується постійною теплоємністю.
17. Загальна зміна ентропії відкритої системи дорівнює:
- А. $\Delta S = S_2 - S_1$;
 - Б. $dS = d_i S - d_e S$;
 - В. $dS = S_i + S_e$;

Г. $dS = d_i S + d_e S$.

18. Згідно принципу Кюрі, лінійний закон може зв'язувати термодинамічні сили та потоки

А. будь-якої тензорної розмірності

Б. тільки однієї тензорної розмірності

В. розмірність потоків та термодинамічних сил не впливає на зв'язок між ними.

19. Згідно теоремі Пригожина, виробництво ентропії в стаціонарному стані відкритої системи при протіканні в ній лінійних процесів приймає:

А. максимальне значення

Б. мінімальне значення

В. нульове значення.

20. Для топологічної еквівалентності двох лінійних систем A і B необхідно та достатньо, щоб виконувалась умова:

А. $m_+(A) = m_-(B)$;

Б. $m_-(A) = m_-(B)$;

В. $m_+(A) = m_+(B)$;

Г. $m_{\pm}(A) = m_{\pm}(B)$.

Литература

1. Ансельм А. И. Основы статистической физики и термодинамики. – М.: Наука, 1973. – 424 с.
2. Базаров И. П. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1991. – 376 с.
3. Василевский А. С., Мултановский В. В. Статистическая физика и термодинамика: Учеб. пособие для студентов физ.-мат. фак. пед. ин-тов. – М.: Просвещение, 1985. – 256 с.
4. Герасимов О. И. Рассеяние излучений в статистических системах. Решаемые модели. – Одесса: «Маяк», 1999. – 284 с.
5. Герасимов О. І. Функції розподілу груп частинок у статистичній фізиці. – Одеський державний екологічний університет, 2008. – 84 с.
6. Кикоин А. К., Кикоин И. К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.
7. Куни Ф. М. Статистическая физика и термодинамика. – М.: Наука, 1981. – 352 с.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Часть 1. Серия: «Теоретическая физика», Т. 5. – М. Наука, 1976. – 584 с.
9. Садовский М. В. Лекции по статистической физике. Ин-т Электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, 1999. – 262 с.