

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**Герасимов О. І., Кудашкіна Л. С.**

***ДОДАТКОВІ ГЛАВИ СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ***

Конспект лекцій

Одеса  
Одеський державний екологічний університет  
2017

УДК 536.92 (536.97)  
Г 37

Рекомендовано методичною радою Одеського державного екологічного університету Міністерства освіти і науки України як конспект лекцій (протокол №9 від 29. 06. 2017 р.)

**Герасимов О. І., Кудашкіна Л. С.**

Додаткові глави статистичної фізики: конспект лекцій. Одеса: Одеський державний екологічний університет, 2017. 59 с.

Конспект лекцій має мету поглибити знання здобувачів вищої освіти з дисципліни статистична фізика шляхом ознайомлення з її ключовими поняттями та концепціями, які є необхідними для обґрунтованого адекватного застосування статистичної фізики у міждисциплінарних напрямках. Вибрані розділи висвітлюють лише необхідний мінімум інформації про закони статистичної фізики, в яких ключову роль відіграє статистична сума (та функція розподілу).

Кожна лекція містить перелік контрольних питань для самоперевірки.

Конспект лекцій призначається для здобувачів вищої освіти за спеціальністю «Технології захисту навколишнього середовища» та суміжних спеціальностей екологічних напрямів підготовки.

**ISBN 978-966-186-140-3**

© Герасимов О. І., Кудашкіна Л. С. 2017  
© Одеський державний екологічний університет, 2021

## ЗМІСТ

**Лекція 1.** Основні принципи статистики. Мікроскопічний опис макроскопічної системи. Фазовий простір. Функції розподілу. Статистичні ансамблі. Теорема Ліувіля.

**Лекція 2.** Мікроканонічний розподіл. Часткові функції розподілу. Канонічний розподіл Гібса. Вільна енергія. Розподіл Максвела. Розподіл Гібса зі змінним числом частинок.

**Лекція 3.** Статистичний інтеграл для ідеального газу. Розподіл Максвела-Больцмана. Розподіл за імпульсами і координатами. Розподіл за швидкостями і енергіями. Розподіл молекул за висотою у полі сил тяжіння.

**Лекція 4.** Статистичний інтеграл для неідеального одноатомного газу. Формула Ван-дер-Ваальса.

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

**Лекція 6.** Квантова статистика ідеальних газів. Принцип непомітності тотожних мікрочастинок. Розподіли Фермі і Бозе. Перехід до статистичного розподілу Больцмана.

**Лекція 7.** Ідеальний Бозе-газ при низьких температурах. Рівняння стану для виродженого бозонного газу. Ідеальний Фермі-газ при низьких температурах. Електронний газ у металі.

**Лекція 8.** Системи з різними частками. Розчини. Осмотична теорія розчинів. Правило фаз Гібса. Фазові переходи.

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

**Лекція 10.** Кінетичне рівняння Больцмана. H-теорема.

## Лекція 1. Основні принципи статистики. Мікроскопічний опис макроскопічної системи. Фазовий простір. Функції розподілу. Статистичні ансамблі. Теорема Ліувіля.

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. Виникаючі тут труднощі 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, відповідні такої нової якості, як надзвичайна складність системи. Ці поняття, основані 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 мікростановищах становить основу статистичного методу дослідження макросистем.

Механічний стан системи повністю задається 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, рівну  $6N$ , 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 механічне 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 з допомогою цих рівнянь однозначно знайти величини  $q(t)$  і  $p(t)$  в усі наступні часи  $t$ .

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

грандіозного 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 званої **ергодичної 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 тоді 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 мікростановищах.

Сукупність макроскопічно однакових систем, розподілених по допустимих мікростановищах, 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 деяке мікростановище досліджуваної 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 же, 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 Ліувіля (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 Пуасона.

Теорема Ліувіля є словесним формулюванням рівняння Ліувіля  $\frac{d\rho}{dt} = 0$  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 Ліувіля.

Нехай безліч фазових точок з густиною  $\rho$  заповнює кінцевий об'єм  $\Gamma_0$  простору (фазова крапля). Об'єм краплі через час  $t \in \Gamma_t = \Gamma_0$ , хоча форма краплі може істотно змінитися (рис. 1).

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

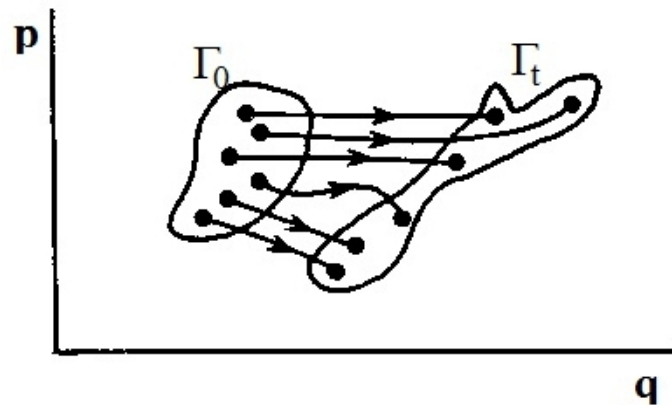


Рис.1.

### Контрольні питання до лекції 1.

1. Чи можливо самоперетинання фазової траєкторії консервативної механічної системи?
2. Якісно зобразити рух спочатку круглої фазовою краплі для одновимірного вільного руху матеріальної частинки.
3. Що таке статистичний вага макроскопічного стану?
4. Що таке  $\Gamma$ -простір?
5. Як розуміти оборотність рівняння Ліувіля?
6. Яке альтернативне формулювання теореми Ліувіля?
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. Часткові функції розподілу. Канонічний розподіл Гібса. Вільна енергія. Розподіл Максвелла. Розподіл Гібса зі змінним числом частинок.

Вище ми визначили статистичний ансамбль як сукупність багатого числа копій даної конкретної системи, що знаходяться в макроскопічно тотожних умовах. Такий статистичний ансамбль називають також **ансамблем Гібса**. 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 Гібса задається функцією розподілу (2), що має зміст щільності ймовірності. Функція розподілу повинна задовольняти очевидної 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 мікростановища  $(p, q)$  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:

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

де  $\Delta\Gamma$  – об'єм шару.

Фізичні величини, що реально вимірюються, являють собою деякі середні по часу для однієї системи



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

– тимчасове 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  $\rho$  – 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 мікροканонічним розподілом  $\rho$  і складає зміст ергодичної гіпотези. Взагалі кажучи, доведення еквівалентності фазового і тимчасового 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  $N$ -часткової функції розподілу) не досягається ніякого скорочення в описі. Він настільки ж детальний, як і динамічний опис з використанням рівнянь Гамільтона.

Однак, в більшості випадків нам і не треба знати повну  $N$ -часткову 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, більш за часи хаотизації, то безглуздо описувати систему на мові  $N$ -часткової функції розподілу (2).

Досить використовувати спрощений опис, наприклад, на мові одночасткової або двухчасткової функцій розподілу, або, в загальному випадку,  $s$ -часткової 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  $dx_1, \dots, dx_s$   $6s$ -мірного 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  $s$ -часткової функції розподілу. При інтегруванні рівняння Ліувіля (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 одночасткової функції розподілу виду:

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

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 мікроканонічному ансамблі (підсистема плюс термостат) ймовірність того, що виділене тіло (підсистема) має  $n$  частинок і знаходиться в мікростановище  $n$  з енергією  $E_n$ , пропорційна фазовому об'єму (або статистичному 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  $\Omega'$  – 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  $E' = E - E_n$  и  $E_n \ll E$  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, так як 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 із 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 Гібса**. Воно було відкрито Дж. Гібсом 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 потенційної і кінетичної

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

тоді ймовірність  $dw = \rho(q, p)dqdp$  записується у вигляді

$$dw = Ae^{-\frac{U(q)}{T}} e^{-\frac{K(p)}{T}} dqdp. \quad (22)$$

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 назад.

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

$$dw_p = ae^{-\frac{K(p)}{T}} dp, \quad (23)$$

$$dw_q = be^{-\frac{U(q)}{T}} dq. \quad (24)$$

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

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

$$dw_p = ae^{-\frac{1}{2mT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z. \quad (25)$$

Використовуючи відому формулу

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

і 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.

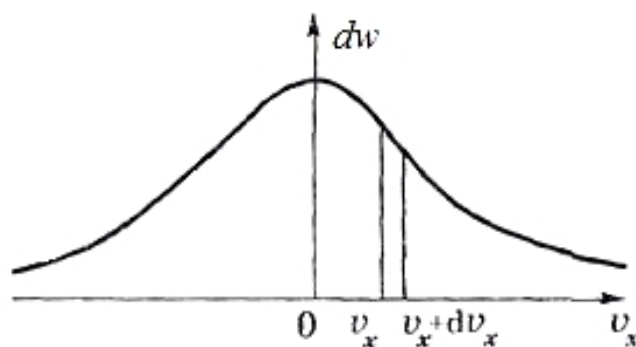


Рис. 2.

Площа заштрихованої смужки на рис. 2 – 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. 3):

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

- середньоквадратична швидкість;

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{m}} \quad (31)$$

- середня швидкість;

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

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

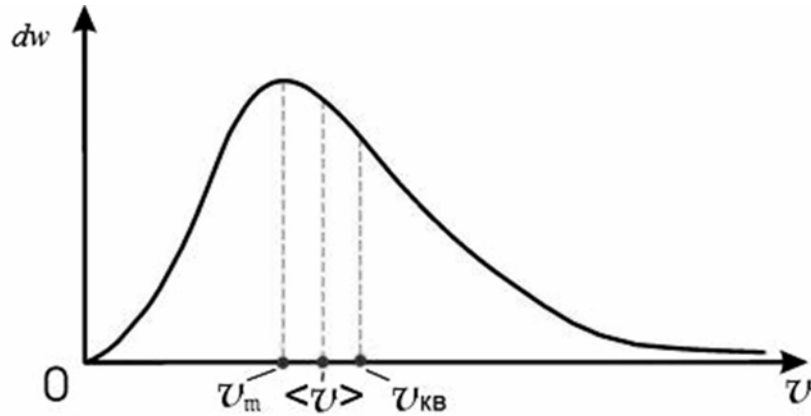


Рис. 3.

Ентропія тіла може бути обчислена як середнє значення логарифма функції розподілу. Підставляючи розподіл Гібса (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 перестановок ( $N!$ ).

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

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

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 ступенями  $E_{nN}$ , враховуючи, що хімічний потенціал  $\mu$  (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 Гібса для системи зі змінним числом частинок називається **великим канонічним розподілом**. Тут  $\Phi$  – 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 для енергії, так і по числу 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 мікроканонічний 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 з якої визначається термодинамічний потенціал.
10. Що враховує і що не враховує канонічний розподіл?

## Лекція 3. Статистичний інтеграл для ідеального газу. Розподіл Максвелла-Больцмана. Розподіл за імпульсами і координатами. Розподіл за швидкостями і енергіями. Розподіл молекул за висотою у полі сил тяжіння.

Розглянемо одноатомний ідеальний газ, що складається з атомів одного сорту. Енергія газу дорівнює сумі миттєвих значень енергії атомів, так як 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  $Z$  в 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. Остаточоно 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.

$$dN_p = \frac{N}{V(2\pi mT)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mT}} dp_x dp_y dp_z; \quad (50)$$

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

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

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

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

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

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**:

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

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

### Контрольні питання до лекції 3.

1. Чому внутрішня енергія ядер атомів не позначається 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-Больмана?

### Лекція 4. Статистичний інтеграл для неідеального одноатомного газу. Формула Ван-дер-Ваальса.

У реальних газах обчислення статистичного інтегралу 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 щільності, 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 твору 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, так як 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 ж для усіх пар частинок. На рис. 5 показаний характерний вид потенціалу міжатомної взаємодії для одноатомного газу. Відрізок  $2r_0$  приблизно дорівнює сумі радіусів атомів (рис. 4).

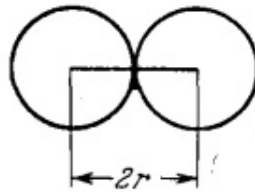


Рис. 4.

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

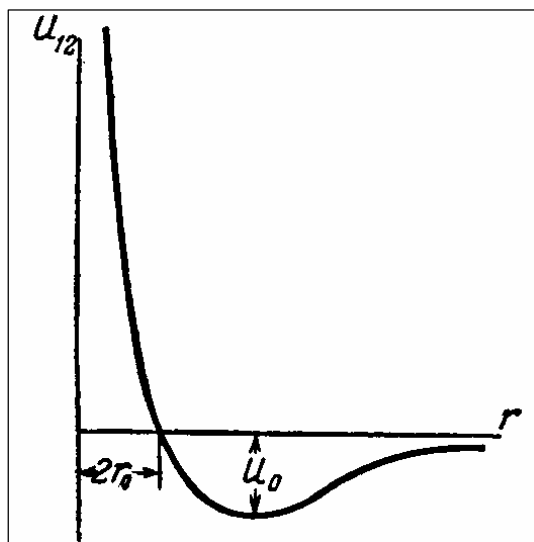


Рис. 5.

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

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

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 творами  $f_{ik}$ . Це означає, що дуже мала ймовірність, що три атома (і більше) виявляться одночасно в сфері радіуса взаємодії. Якщо до того 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 частці, отримаємо

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

де  $\beta$  – 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  $\beta$  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 велике 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 щільності, 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 тот 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'єма 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 застосовності 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 щільності 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 кожен з розглянутих ступенів свободи дорівнює  $\frac{kT}{2}$ , де  $k$  – постійна 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  $\varepsilon_i$  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

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

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

Так як в правій частині є два однакових множники, незалежних від  $p_i$ , то

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

Функції чисельника і знаменника швидко зменшуються зі зростанням змінної інтегрування  $p_i$ , тому границі інтегрування можна покласти рівними  $-\infty$  і  $\infty$ . 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 потенційна енергія взаємодії частинок є однорідна функція  $n$ -го порядку від їх координат. Згідно з теоремою про віріал в механіці,

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

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

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

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

де  $K = \langle K(p) \rangle$ . При підсумовуванні по всім частинкам треба врахувати не тільки сили взаємодії частинок один з одним, але і сили, що діють з боку оточуючих тіл (по поверхні). Після перетворень, отримаємо

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

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

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

Як ми отримали раніше в (72) і що середня кінетична енергія  $K = \frac{3}{2}NT$  і співвідношення (82) дають

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

де  $n$  – степеь 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 ддоведення теорема про рівномірний розподіл енергії за ступенями свободи?
4. Якою функцією потрібна бути потенційна енергія взаємодії частинок?
5. Що треба враховувати при підсумовуванні по всім частинкам крім їх взаємодії?

### Лекція 6. Квантова статистика ідеальних газів. Принцип тотожних мікрочастинок, що не розрізняються. Розподіли Фермі і Бозе. Перехід до статистичного розподілу Больцмана.

Якщо рух системи підкоряється 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  $\Phi$  – термодинамічний потенціал.

Важливою особливістю квантових систем є дискретність їх енергетичного спектру, 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 один від одного. Відповідно, два стани системи, що розрізняються тільки перестановкою частинок по допустимих для них станах, не розрізняються окремо одне 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 щільності) 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 перестановок 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 діляться 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  $\Phi_k$  по хімічному потенціалу  $\mu$ , 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  $\Phi$  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 сходиться як геометрична прогресія при  $e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}} < 1$ . Так як ця умова повинна виконуватися для всіх  $\varepsilon_k$ , ясно, що хімічний потенціал бозе-газу завжди негативний ( $\mu < 0$ ). Зауважимо, що для бозе-газу хімічний потенціал завжди має негативні і великі за абсолютною величиною значення, а для фермі-газу він може бути як негативним, так і позитивним.

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  $\Phi$  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 тотожних мікрочастинок, що не розрізняються?
4. Що таке принцип Паулі?
5. Чим розрізняються ферміони і бозони?
6. Що полягає 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 щільності газу  $N/V$  знижувати температуру, хімічний потенціал  $\mu$ , залишаючись негативним, 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, так як 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 по енергії 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 порушений вимагає витрати кінцевої 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  $T$  відчуває стрибок. Тому точка бозе-конденсації є точкою деякого фазового переходу. Властивості цього переходу істотно залежать від взаємодії частинок, яким ми в даному розгляді нехтували.

Тепер розглянемо ідеальний фермі-газ при низьких температурах. На відміну від бозе-газу, тут  $\mu$  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 (щільністю) в газі. Оцінка енергії Фермі дається виразом

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

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, так як 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. 6 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.



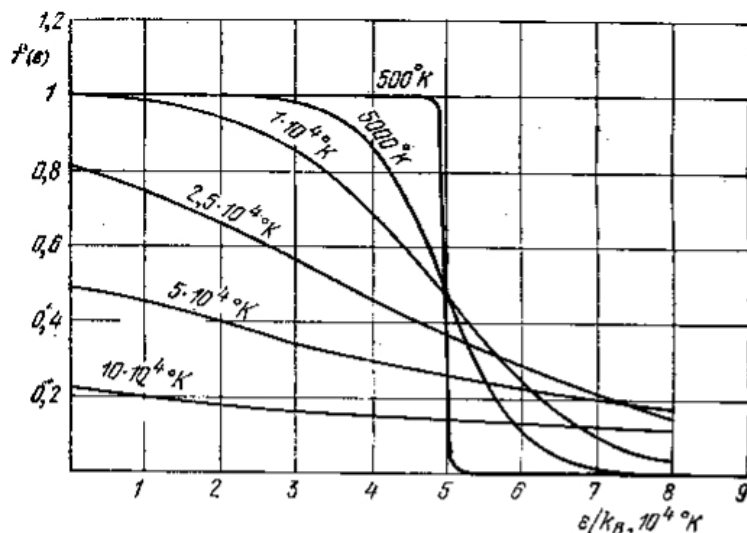


Рис. 6.

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

$$kT_e \sim \varepsilon_F. \quad (103)$$

Зміст умови (103) полягає в тому, що більша частина електронів втягується в тепловий рух, якщо середня енергія теплового руху близько енергії Фермі. Якщо  $T > T_e$ , то газ невироджений. Температура Фермі (температура виродження) для електронного газу з щільністю  $N/V \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , 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 «сходінка Фермі». Пояснити на графіку.
5. Записати рівняння стану повністю виродженого фермі-газу.

## Лекція 8. Системи з різними частками. Розчини. Осмотична теорія розчинів. Правило фаз Гібса. Фазові переходи.

Перейдемо до дослідження систем, що складаються з різних частинок. До таких систем відносяться, 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 можуть бути задані 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 які умови, за яких воно можливе? 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 становить 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 часток, з'являються хімічні потенціали  $\mu_i$  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

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

що є узагальненням формули (39).

Нехай система складається з  $n$  незалежних компонент і 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 –  $P$ ,  $T$ ,  $(n-1)$  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 свого максимального значення  $(n+2)$ , 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 розчину одного і того 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. 7). Тиск 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

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

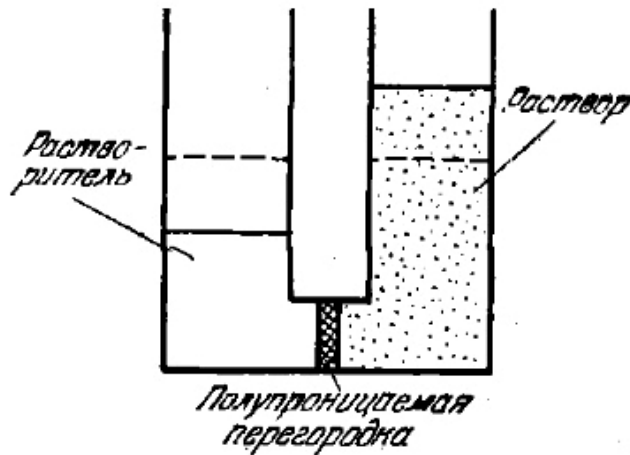


Рис. 7.

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 ступенями  $\Delta P$  і залишити тільки два перших члена. Підставляючи, потім це розкладання у (110) і враховуючи, що похідна  $\partial\mu_0/\partial P$  є молекулярний об'єм  $\nu$  чистого розчинника, отримаємо

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

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

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

де  $n$  – число молекул розчиненої речовини в об'ємі  $V$  розчинника. У вигляді 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, щільності, 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 терплять 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 терплять розрив другі похідні (теплоємність, коефіцієнт об'ємного розширення).

До фазових переходів другого роду відноситься цілий ряд явищ у кристалах при зміні їх температури: сегнетоелектричні переходи, парамагнітні/ферромагнітні переходи, перехід у надпровідний стан, розупорядкування сплавів та інші. Сюди ж відноситься і перехід рідкого гелію в надтекучий стан. У всіх цих явищах можна вказати так званий «параметр порядку», що виникає в низькотемпературній фазі і перетворюється на нуль у точці переходу.

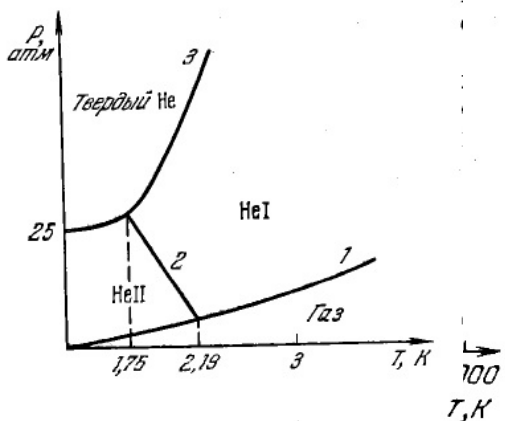


Рис. 8.

У 1937 р. Л. Ф. Ландау запропонував загальне трактування всіх фазових переходів другого роду як точок зміни симетрії: вище точки переходу система, як правило, володіє більш високою симетрією, чим нижче точки переходу. Наприклад, в магнетикі вище точки переходу напрямки 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 напрямки 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:  $\dots ABAB \dots$ . Зсув такої ґратки на період призводить до заміни всіх атомів  $A$  на  $B$  і навпаки. У результаті встановлення порядку в розташуванні атомів симетрії ґратки зменшується, так як частини ґратки стають не еквівалентними.

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

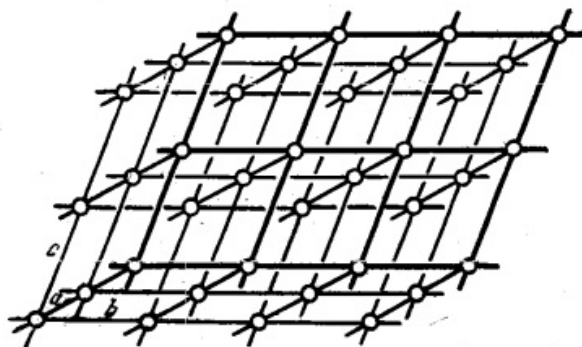


Рис. 9.

Хай порядок характеризується деяким параметром  $\eta$ . Наприклад, у ферромагнетикі в якості такого параметра може служити намагніченість  $m$ . Величина параметра  $\eta$  фіксується умовою мінімальності термодинамічного потенціалу Гіббса при заданих тиску та температурі. В околиці переходу  $\tau_c$  (точка переходу) параметр  $\eta$  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 звертаються в нуль. Коефіцієнти розкладання є функціями  $P, \tau$ , причому передбачається, що це достатньо гладкі функції в околі 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. 10 зображено вигляд кривої  $A\eta^2 + C\eta^4$  ( $C > 0$ ).

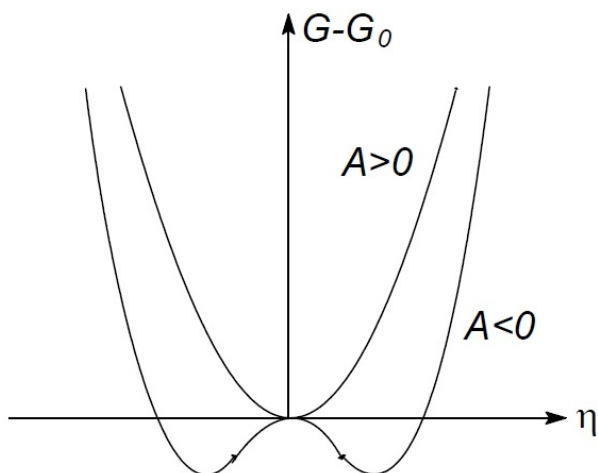


Рис. 10.

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  $\tau_c$  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  $\tau_c$ , пропорційний  $(\tau_c - \tau)^{1/2}$ , термодинамічний потенціал і його перші похідні в точці переходу неперервні:

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

$$\sigma = \begin{cases} -\frac{\partial G_0}{\partial \tau}, & \tau > \tau_c \\ -\frac{\partial G_0}{\partial \tau} + \frac{a^2}{4C}(\tau_c - \tau), & \tau < \tau_c, \end{cases} \quad (115)$$

а теплоємність відчуває стрибок

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

Введемо узагальнене зовнішнє поле, пов'язане з параметром  $\eta$ , 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  $\eta$ , знаходимо рівняння стану

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

подібне з рівнянням стану феромагнетика поблизу точки переходу.

На рис. 7 зображена функція  $y = 2A\eta + 4C\eta^3$ . Як видно при  $h \neq 0$  рівноважне значення  $\eta$  відмінно від нуля при будь-яких температурах, тобто фазовий перехід при наявності поля відсутній.



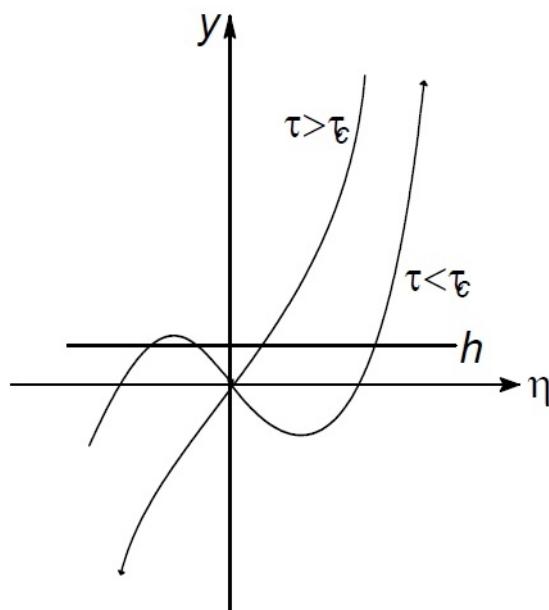


Рис. 11.

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**  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  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, великими  $l$ . 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:

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

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 зв'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 суміши?
5. Записати розподіл Гібса для систем, що складаються із різних частинок.
6. Записати умови рівноваги фаз.
7. Сформулювати правило фаз Гібса.
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

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

де  $A_i$  – хімічні символи компонент,  $v_i$  – цілі числа; наприклад  $2H_2 + O_2 - 2H_2O = 0$ .

Умова хімічної рівноваги буде виглядати наступним чином:

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

де  $\mu_i$  – 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 тий чи іншим ступенем точності.

У сучасній термодинаміці незворотні процеси допускають опис на мові **термодинамічних сил і термодинамічних потоків**. Термодинамічні потоки  $\bar{J}_k$  викликаються термодинамічними силами  $\bar{X}_k$ , 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 ( $T, P, \mu$ , 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 обігу 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. 12). 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.

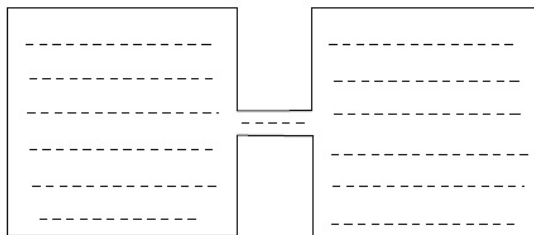


Рис. 12.

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

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

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

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

### Контрольні питання до лекції 8.

1. Який вигляд має рівняння хімічної реакції?

2. Як виглядає умова хімічної рівноваги?
3. Яки 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 так термомеханічний ефект?
10. Записати вираз для теплоти перенесення.

## Лекція 10. Кінетичне рівняння Больцмана. H-теорема.

Фізична кінетика використовує істотну різницю часів релаксації нерівноважних процесів. Наприклад, для газу з частинок час вільного пробігу між зіткненнями значно більше часу зіткнення, тобто  $\tau_0 \ll t_0$ . На часових інтервалах, що значно перевищують  $\tau_0$ , 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 одночастинної 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 рішення кінетичного рівняння Больцмана для функції розподілу молекул  $f(q,p,t)$  в їх фазовому просторі  $(q,p)$ . Добуток  $f dq dp$  є середнє ймовірне число молекул в елементі фазового об'єму  $dq dp$ , 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

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

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,

викликана дією зовнішніх сил,  $St f$  – **інтеграл зіткнень**, що визначає різницю числа молекул, що приходять в елемент об'єму і відбувають з нього внаслідок зіткнень.

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

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

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. 13).

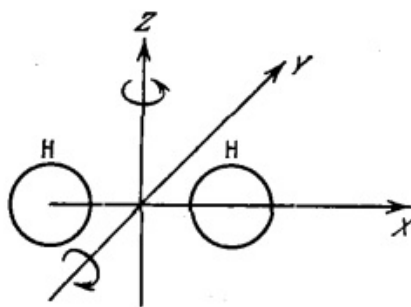


Рис. 13

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 часток 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

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

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 в просторі і дії зовнішніх сил.

Якщо розраховувати зіткнення за законами класичної механіки і вважати, що немає кореляції між динамічними станами молекул, що зустрічаються, 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,  $\theta$  – 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 справедливо 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 застосовано для не дуже щільних 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 рішенням 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  $p_i = mv_i$ .

Знайдене для відповідних умов рішення 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 неінваріантно щодо поведінки 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.

Незворотний 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 функцією часу, що не зростає.

Існування такої функції, що не зростає  $H(t)$  для функцій, які є рішенням кінетичного рівняння Больцмана, зазвичай називають **H-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  $f(x, y)$  негативна, так як співмножники, мають різні знаки. Швидкість частинок до зіткнення  $u$  та переріз розсіяння  $\sigma$  позитивні. Таким чином, підінтегральна функція не є позитивною величиною на всій області інтегрування. А значить

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

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

Скажемо кілька слів про рішення 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 інваріанти 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:

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

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

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

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:

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

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

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

Рішення рівняння Больцмана може бути побудована 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 одночастинної 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 рішення 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-теоремою 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.

1. Хімічний потенціал  $\mu$  – 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 температури;
- до прямих процесів переносу належать

- A. 1 та 2
- B. 1 та 3
- C. 2 та 4
- D. 3 та 4

3. Рівняння балансу будь-якої екстенсивної величини  $B(x,y,z,t)$ , що характеризує макроскопічну систему має вигляд:

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -\text{div}J_{B,n} + \sigma_B.$$

У разі збереження величини  $B$  дорівнює нулю

- A.  $\frac{\partial B}{\partial t}$
- B.  $\text{div}J_{B,n}$
- C.  $\sigma_B$

4. Матриця кінетичних коефіцієнтів має 9 елементів. Згідно з принципом Онзагера незалежними незалежними з них будуть

- A. 6
- B. 3
- C. 9
- D. 0.

5. Завжди зростає при необоротному процесі у замкненої системі

- A. температура
- B. ентропія
- C. ентальпія
- D. вільна енергія

6. 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 не прямих процесів переносу належать

- A. 1 та 2
- B. 1 та 3
- C. 2 та 4
- D. 3 та 4

7. З наведених нижче рівнянь рівнянням неперервності (законом збереження маси) є

- A.  $\frac{d\rho}{dt} = -\rho \operatorname{div} v$
- B.  $\rho \frac{de}{dt} = -\operatorname{div}(J_e - \rho e v)$
- C.  $\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div}(J_s - \rho s v) + \sigma$
- D.  $\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho \vec{v} \vec{v} + P) + \sum_k \rho_k \vec{F}_k$

8. Лінійний закон термодинаміки необоротних процесів  $J_i = \sum_{k=1}^N L_{ik} X_k$

виконується

- A. тільки при великих відхиленнях системи від рівноваги
- B. незалежно від стану системи
- C. тільки при малих відхиленнях системи від рівноваги

9. 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

10. З наведених нижче рівнянь рівнянням балансу енергії є

A.  $\frac{d\rho}{dt} = -\rho \operatorname{div} v$

B.  $\rho \frac{de}{dt} = -\operatorname{div}(J_e - \rho e v)$

C.  $\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div}(J_s - \rho s v) + \sigma$

D.  $\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho \vec{v} \vec{v} + P) + \sum_k \rho_k \vec{F}_k$

11. 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.

12. У випадку локальної рівноваги системи характерний час зміни її параметрів  $\tau$  задовольняє нерівності

- A.  $\tau_1 \ll \tau$
- B.  $\tau_1 \ll \tau \ll \tau_L$
- C.  $\tau \ll \tau_L$

$\tau_1$  – час релаксації у фізично малих рівноважних частинах системи;  $\tau_L$  – час установлення рівноваги в усій системі.

13. З наведених нижче рівнянь рівнянням балансу ентропії є

A.  $\frac{d\rho}{dt} = -\rho \operatorname{div} v$

- B.  $\rho \frac{de}{dt} = -\text{div}(J_e - \rho ev)$
- C.  $\rho \frac{ds}{dt} = -\text{div}(J_s - \rho sv) + \sigma$
- D.  $\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} = -\text{div}(\rho \vec{v} \vec{v} + P) + \sum_k \rho_k \vec{F}_k$

14. У випадку локальної рівноваги системи, що має характерний розмір  $l$ , її параметри  $\alpha_i$  задовольняє нерівності

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

15. 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.)

16. 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.  $\int (ff'_1 - ff_1) u dp_1$  .

17. Н-теорема Больцмана, це теорема про

- A. друге начало термодинаміки.
- B. існування функції, яка є рішенням кінетичного рівняння.
- C. точне рішення систем з динамічним хаосом.



18. Фазовий простір це –

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

19. Точка фазового простору характеризує

- A. положення системи у просторі
- B. стан системи
- C. положення системи у часі

20. Метод Єнскога-Чепмена застосовується для розв'язання

- A. кінетичного рівняння Больцмана.
- B. стохастичного рівняння Ланжевена.
- C. Рівняння Фокера-Планка.

21. Рівняння всіх процесів перенесення можуть бути виведені з

- A. кінетичного рівняння Больцмана.
- B. стохастичного рівняння Ланжевена.
- C. рівняння Фокера-Планка.

22. 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.)

23. В ієрархії часових масштабів кінетична і гідродинамічна стадії нерівноважної системи визначаються функцією розподілу

- A. одночастковою
- B. двухчастковою
- C. багаточастковою.

## Литература.

1. Аминов Л.К. Термодинамика и статистическая физика. Конспекты лекций и задачи. Казань: Казан. ун-т. – 2015. – 180 с.
2. А.И. Ансельм. Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука. – 1973. – 424 с.
3. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высшая школа. – 1991. – 376 с.
4. Биккин Х.М., Ляпилин И.И. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. Екатеринбург. – 2009. – 500 с.
5. А.С. Василевский, В.В. Мултановский. Статистическая физика и термодинамика: Учеб. пособие для студентов физ.-мат. фак. пед. ин-тов. — М.: Просвещение, 1985.— 256 с.
6. О.И. Герасимов. Рассеяние излучений в статистических системах. Решаемые модели. Одесса: «Маяк». – 1999. – 284 с.
7. О.І. Герасимов. Функції розподілу груп частинок у статистичній фізиці. Одеса: Екологія. – 2008. – 84 с.
8. А. К. Кикоин, И. К. Кикоин. Молекулярная физика. М.: Наука. – 1976. – 480 с.
9. Ф.М. Куни. Статистическая физика и термодинамика. М.: Наука. – 1981. – 352 с.
10. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Часть 1. Серия: «Теоретическая физика». Т. 5. – М. – 1976. – 584 с.
11. М.В. Садовский. Лекции по статистической физике. Ин-т Электрофизики УрО РАН, Екатеринбург. – 1999. – 262 с.
12. Сон Э.Е. Лекции по физической механике. М.: Физматлит. – 2010. – 244 с.

Навчальне електронне видання

Герасимов Олег Іванович  
Кудашкіна Лариса Сергіївна

## **Додаткові глави статистичної фізики**

Конспект лекцій

### **Видавець і виготовлювач**

Одеський державний екологічний університет  
вул. Львівська, 15, м. Одеса, 65016  
тел./факс: (0482) 32-67-35  
E-mail: [info@odeku.edu.ua](mailto:info@odeku.edu.ua)  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
ДК № 5242 від 08.11.2016