

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА  
ШЕВЧЕНКА

РАДІОФІЗИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

---

# СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА



WaSMP Creative Teamwork

Київ—2006

В даному виданні викладено конспект лекцій курсу “**Статистична фізика**”. В посібнику зібрані відомості, які є узагальненням всього курсу, шляхом обробки різних джерел інформації, включаючи конспект доктора фізико-математичних наук, професора Обуховського В.В та знання набуті протягом семінарських занять кандидатів фізико-математичних наук Нетреби А.В. та Жугаєвича А.Я.

**Набір тексту**<sup>1</sup>: Бурий Максим, Сальніков Андрій, Біленко Костянтин, Слюсар Євген, Білоус Роман, Кохановський Андрій.

**Оформлено до друку**: Сальніков Андрій.

---

<sup>1</sup>Typed in L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X 2<sub>ε</sub>

# 1 Ймовірності та середні величини

*Математична статистика* описує масові дані – великі об’єми даних як випадкових, так і детермінованих. *Теорія ймовірності* описує випадкові, непередбачувані явища.

Нехай деяка фізична величина  $u$  може приймати значення  $u_1, u_2, u_3, \dots, u_m, \dots$ . Введемо ймовірність появи значення  $u_m$  :

$$P_m = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n(m)}{N}, \quad (1.1)$$

де  $N$  – загальна кількість вимірів,  $n(m)$  – кількість вимірів, що дали результат  $u_m$ . Реально ця ймовірність залежить від  $N$ . Неможливо провести нескінченне число вимірів, але при  $N$  більших деякого  $N^*$  результат практично не зміниться, тому у формулі (1.1) граничний перехід реально беруть як  $N \rightarrow N^*$ .

*Статистичний ансамбль* – сукупність великої кількості невзаємодіючих між собою систем, кожна з яких задовольняє однаковим умовам існування. Для ансамблю можна виконати вимір  $P_m(t)$ . Фактично це є усереднення по ансамблю, але змінне в часі. Але у кожен момент часу справедлива *умова нормування* :

$$\sum_m P_m = 1 \quad (1.2)$$

Розглянемо термінологію подій. Нехай події  $A$  та  $B$  *взаємовиключні*. Тоді ймовірність появи одної з них визначається так :

$$P(A \cup B) = P_A + P_B \quad (1.3)$$

Якщо події  $A$  та  $B$  – *взаємонезалежні*, то ймовірність появи обох подій одночасно :

$$P(AB) = P_A \cdot P_B \quad (1.4)$$

Надалі середнє значення по ансамблю будемо позначати  $\langle u \rangle$ , а середнє за часом –  $\bar{u}$ . Наведемо деякі основні формули для середніх значень:

$$\langle u \rangle = \sum_m u_m P_m \quad (1.5)$$

$$\langle f(u) \rangle = \sum_m f(u_m) P_m \quad (1.6)$$

$$\langle f + \phi \rangle = \langle f \rangle + \langle \phi \rangle \quad (1.7)$$

$$\langle f(u)\phi(v) \rangle = \langle f \rangle \cdot \langle \phi \rangle \quad (1.8)$$

У фізиці часто трапляються величини, що змінюються неперервно. Тоді слід говорити вже не про ймовірність виміряти якесь певне значення, а про ймовірність отримати значення у певному інтервалі. Розіб'ємо весь інтервал значень  $u$  на малі відрізки розміру  $\Delta u$ . Тоді ймовірність  $\Delta P$  того, що вимір потрапить у інтервал від  $u$  до  $u + \Delta u$ , очевидно, буде тим більша, чим більша ширина відрізка  $\Delta u$ . Залежність  $\Delta P$  від  $\Delta u$ , взагалі кажучи, може бути нелінійною, але при  $\Delta u \rightarrow 0$  справедливе лінійне наближення:

$$\Delta P(u, \Delta u) = p(u)\Delta u, \quad (1.9)$$

і, виконавши граничний перехід  $\Delta u \rightarrow 0$ , маємо :

$$dP(u) = p(u)du, \quad (1.10)$$

де  $p(u)$  – *густина ймовірності*. Вона визначає ймовірність потрапляння виміру до інтервалу від  $u$  до  $u + du$ . Тепер можемо записати формулу для знаходження середнього значення неперервної величини :

$$\langle f(u) \rangle = \int p(u)f(u)du \quad (1.11)$$

Поклавши у (1.11)  $f(u) = 1$ , отримаємо умову нормування :

$$\int p(u)du = 1 \quad (1.12)$$

Слід зазначити, що  $p(u) \geq 0$ , оскільки це є густина ймовірності. Ця умова еквівалентна до умови  $0 \leq P_m \leq 1$  для дискретних величин.

## 2 Флуктуації і моменти вищих порядків

Той факт, що принципово різні розподіли у загальному випадку можуть мати однакові значення характерних величин (наприклад, середнє значення розподілу), призводить до необхідності введення додаткових характерних величин. Деякі з них:

$$\text{Дисперсія: } \langle (\Delta U)^2 \rangle = \langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle = \overline{U^2} - \overline{U}^2$$

$$\text{Середньоквадратична дисперсія: } \Delta U = \sqrt{\langle (\Delta U)^2 \rangle} = \sqrt{\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2}$$

$$\text{Відносна дисперсія: } \text{Redi}(U) = \frac{\Delta U}{\overline{U}} = \delta U$$

Виведемо для прикладу відносну дисперсію для системи, що складається з  $n$  підсистем, кожна з яких характеризується деякою величиною  $\mu_i$ .

Нехай

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_i - \text{величина, що характеризує систему}; \quad \overline{M} = \sum_{i=1}^n \overline{\mu_i} = n \cdot \mu_0.$$

$$\overline{(\Delta M)^2} = \overline{(M - \overline{M})^2} = \overline{\left(\sum_{i=1}^n (\mu_i - \mu_0)\right)^2}.$$

Позначимо  $\mu_i - \mu_0 \equiv \Delta\mu_i$ , за означенням  $\mu_0$ :  $\overline{\mu_i - \mu_0} = 0$ . Тоді:

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta M)^2} &= \overline{\left(\sum_{i=1}^n \Delta\mu_i\right)^2} = \left\langle \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \Delta\mu_i \Delta\mu_j \right\rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \overline{\Delta\mu_i \Delta\mu_j} = \\ &= \underbrace{\sum_i \overline{(\Delta\mu_i)^2}}_{\geq 0} + \sum_{i \neq j} \sum_i \overline{\Delta\mu_i \Delta\mu_j} = \sum_i \overline{(\Delta\mu_i)^2}_{\geq 0} + \sum_{i \neq j} \sum_i \underbrace{\overline{\Delta\mu_i}}_{=0} \cdot \underbrace{\overline{\Delta\mu_j}}_{=0} = \\ &= \sum_i \overline{(\Delta\mu_i)^2} = n \cdot (\delta\mu_0)^2, \end{aligned}$$

де  $(\delta\mu_0)^2 \equiv \overline{(\Delta\mu_i)^2}$ .

Отримано, що

$$\overline{(\Delta M)^2} = n \cdot (\delta\mu_0)^2. \quad (2.1)$$

Отже, відносна дисперсія загальної системи залежить від відносних дисперсій підсистем наступним чином:

$$Redi(M) = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta M)^2}}}{\overline{M}} = \frac{\sqrt{n} \cdot \delta\mu_0}{n \cdot \mu_0} = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \frac{\delta\mu_0}{\mu_0} = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot Redi(\mu_0). \quad (2.2)$$

Центральним моментом  $n$ -го порядку називається:  $D^n(U) = \langle (\Delta U)^n \rangle$ .

Якщо середньоквадратичні дисперсії двох розподілів збігаються:  $\sigma(U_1) = \sigma(U_2)$ , то до розгляду вводиться  $\langle (\Delta U)^3 \rangle$ :

$$\langle (\Delta U)^3 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} P(U)(U - \overline{U})^3 dU.$$

$\langle (\Delta U)^3 \rangle$  демонструє асиметрію розподілу - показує, в яку з сторін він є більш „важким“. Максимальний з моментів, що реально використовуються - четвертого порядку,  $\langle (\Delta U)^4 \rangle$ . З його використанням вводиться коефіцієнт ексцеса, що характеризує пласкість вершини розподілу.

$$Q = \frac{\overline{(\Delta U)^4}}{\left(\overline{(\Delta U)^2}\right)^2}. \quad (2.3)$$

### 3 Ергодичні та не ергодичні процеси.

Якщо величина залежить від часу, це значить, що відбувається якийсь процес. *Детермінованим* називається процес тоді, коли є однозначна відповідність між моментом часу та результатом вимірювання. *Випадковий* - такий, коли немає вищезначеної відповідності. *Випадкова послідовність* - вимірювання здійснюються в моменти часу  $t_n$ ,  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ . Вимірювана величина приймає значення відповідно:  $f(t_n)$ . Введемо функцію, яка описуватиме ансамбль, а не поодинокий випадок  $p(u, t)$ :

$$\int p(u, t) du = 1 \quad (3.1)$$

Тоді середнім назвемо величину

$$\langle u(t) \rangle = \int p(u, t) du \quad (3.2)$$

Нехай маємо два моменти часу  $t_1, t_2$ . Яка буде імовірність того, що в момент часу  $t_1$ , значення вимірювальної функції  $u_1$ , а в момент часу  $t_2$  -  $u_2$ :  $p(u_1, u_2; t_1, t_2)$  - це є не що інше як подвійна густина імовірності. Для неї справедлива така рівність:

$$\int p(u_1, u_2; t_1, t_2) du_2 = p(u_1, t_1) \quad (3.3)$$

Момент часу  $t_2$  - не враховуватимемо у функції  $p(u_1, t_1)$  в силу того, що інтегрування ведеться по змінній  $u_2$ , яка є залежною від вищезгаданого моменту часу. Це означатиме, що  $t_2$  в кінцевій формулі є константою.

Оскільки процесів існує багато, то вони можуть бути залежними одні від одних. Введемо поняття кореляції.

*Кореляцією* називається взаємозалежність між різними процесами, або одним процесом в різні моменти часу. Приклад корелятора:  $\langle u(t_1) \cdot u(t_2) \rangle$ . Коли це представити в інтегральному вигляді, то матимемо такий вираз:

$$\langle u(t_1) \cdot u(t_2) \rangle = \iint u_1 u_2 p(u_1, u_2; t_1, t_2) du_1 du_2 \quad (3.4)$$

Загалом можна ввести функцію імовірності в  $n$ -вимірному випадку; (густина імовірності порядку  $n$ ) -  $p(u_1, u_2, \dots, u_n; t_1, t_2, \dots, t_n)$  б яка має вигляд:

$$\int \dots \int_V d\vec{u} = p(u_1, \dots, u_m; t_1, \dots, t_m) \quad (3.5)$$

**Марківські процеси** - процеси без пам'яті (в різні моменти часу вимірюються величини  $u_i$ ,  $(u_1, u_2, \dots, u_n)$  - незалежать одна від іншої.

$$p(u_1, u_2, \dots, u_n; t_1, t_2, \dots, t_n) = p(u_1, t_1)p(u_2, t_2)\dots p(u_n, t_n) \quad (3.6)$$

Процес, що описується корелятором другого повинен описуватися марківським процесом, тоді

$$\langle u(t_1)u(t_2)\dots u(t_n) \rangle = \langle u(t_1) \rangle \langle u(t_2) \rangle \dots \langle u(t_n) \rangle \quad (3.7)$$

Якщо

$$p(u_1, u_2, \dots, u_n; t_1 + \tau, t_2 + \tau, \dots, t_n + \tau) = p(u_1, u_2, \dots, u_n; t_1, t_2, \dots, t_n), \quad (3.8)$$

то такий процес називається *стаціонарним* у вузькому розумінні. Спершу розглянемо одновимірний випадок:

$$n = 1 : p(u_1, t_1 + \tau) = p(u_1, t_1) = p(u_1); \langle u(t_1) \rangle = const, \quad (3.9)$$

густина імовірності від часу незалежить Для двовимірного випадку ( $n = 2$ )  $p(u_1, u_2; t_1 + \tau, t_2 + \tau) = p(u_1, u_2, t_1, t_2)$ , де  $\tau$  - довільне. Користуючись цим, зробимо позначення, нехай  $\tau = -t_1$ , тоді

$$p(u_1, u_2; 0, t_2 - t_1) = p(u_1, u_2; t_1, t_2) = p(u_1, u_2; t_2 - t_1) \quad (3.10)$$

Отже маємо залежність тільки від різниці часів. Звідси

$$\langle u(t_1)u(t_2) \rangle = f(t_2 - t_1) \quad (3.11)$$

Судячи з (3.11) - система стаціонарна в широкому розумінні.  $\langle u(0)u(\tau) \rangle = f(\tau)$  - корелятор може залежати від часу (різниця часів між двома вимірами).

На практиці використовують прилади, що знаходять корелятори другого порядку. Корелятор першого порядку незалежить від часу, корелятор другого порядку залежить від різниці часів вимірювання, це значить, що процес стаціонарний в широкому розумінні.

## Типи усереднення

- Усереднення по часу

$$\bar{x} = \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} x(t) dt \quad (3.12)$$

- Усереднення по ансамблю дискретної(неперервної - перехід до інтеграла) величини

$$\langle x \rangle = \sum_m P_m x_m, \quad \langle x \rangle = \int x p(x, t) dx \quad (3.13)$$

**Ергодичні системи** Це системи, в яких задовільняється умова - середні по часу та по ансамблю - рівні:

$$\bar{x}_t = \langle x \rangle_a \quad (3.14)$$

## 4 Біноміальний розподіл. Розподіли Гауса та Пуассона

**Ідеальним газом** називається система, взаємодія між частинками якої настільки мала, що практично не дає внеску в загальну енергію системи, але достатня для підтримки термодинамічної рівноваги в системі.

Таким чином, нехай є ідеальний газ.

$N$  – кількість частинок ідеального газу;

$|s| = \frac{1}{2}$  – спін;

$\vec{B} = \vec{e}_z B_z$  – магнітне поле напрямлено вздовж осі  $z$ ;

$\uparrow$  – спін напрямлений вгору;  $p$  – ймовірність стану;  $n$  – кількість частинок в цьому стані.

$\downarrow$  – спін напрямлений вниз.  $q$  – ймовірність стану;  $n'$  – кількість частинок;

$$p + q = 1 \quad (4.1)$$

$$n + n' = N \quad (4.2)$$

Яка ймовірність того, що з  $N$  частинок  $n$  мають спін, що напрямлений вгору?

$\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\downarrow} \boxed{\uparrow} \dots \boxed{\downarrow} \boxed{\uparrow}$  – конфігурація (розподіл стану по позиціям частинок)

Ймовірність того, що  $n$  частинок мають спін напрямлений вгору, а  $n'$  – спін напрямлений вниз:

$$w_n(n, n') = p^n q^{n'} \quad (4.3)$$

Кількість конфігурацій реалізації такого стану визначається з міркувань комбінаторики як  $C_N^n$



## 4.1 Біноміальний розподіл

Отже шукана ймовірність визначається як:

$$P_N(n) = C_N^n p^n q^{N-n} \quad (4.4)$$

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (4.5)$$

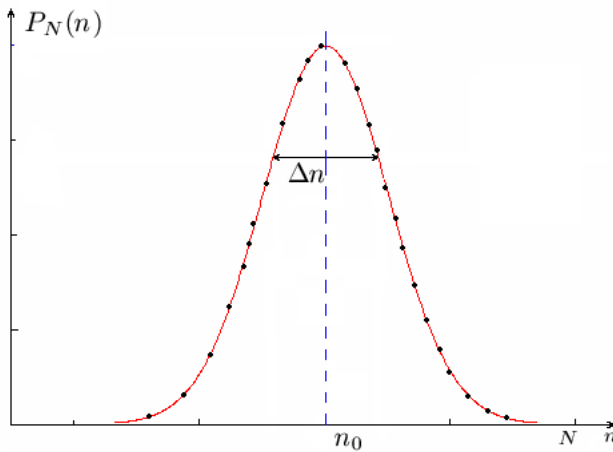
Біноміальний розподіл має таку назву через свою математичну ідентичність коефіцієнтам бінома Ньютона, а саме:

$$(p+q)^N = \sum_{n=0}^N C_N^n p^n q^{N-n} \quad (4.6)$$

Отримаємо умову нормування ймовірності, якщо  $p+q=1$

$$\sum_{n=0}^N P_N(n) = 1 \quad (4.7)$$

При достатньо великій кількості вимірів, можемо зобразити отримані результати. Слід зауважити, що при реальних обрахунках ймовірностей  $P_N(n)$  вже при  $N > 200$  похибки обрахунків сягають значних величин. А в реальні системах  $N \sim 10^{21} - 10^{23}$ . Для  $p = 0.4$  наведено графік залежності при кількості частинок  $N = 50$ .



## 4.2 Розподіл Гауса

Для спрощення обрахунку факторіалів користуються наближеними методами. Таким методом є застосування формули Стірлінга:

$$n! \simeq \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} \quad (4.8)$$

Скориставшись формулою Стірлінга для біноміального розподілу при

$$n \gg 1 \quad N \gg 1 \quad n_0 = Np$$

отримаємо наступний вигляд розподілу:

$$P_N(n) = P(n_0) \exp \left[ -\frac{(n - n_0)^2}{2Npq} \right] \quad (4.9)$$

Отриманий таким чином розподіл є розподілом Гауса. Справді нормальний розподіл, що введено в теорії ймовірностей має вигляд:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{x - \mu}{\sigma} \right)^2 \right]$$

де  $\sigma^2$  – напівширина (середньоквадратичне відхилення)  
 $\mu$  – середнє значення

В нашому випадку отримаємо наступний вираз для дисперсії (середнє значення  $n_0 = Np$ ):

$$\sqrt{\Delta n^2} = \sqrt{Npq} \quad (4.10)$$

Та відносна дисперсія:

$$\frac{\sqrt{\Delta n^2}}{n_0} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (4.11)$$

Слід зауважити, що розподіл Гауса – неперервний розподіл, хоч ми його формально отримали з біноміального, тобто дискретного.

### 4.3 Розподіл Пуассона

Інше наближення, яке можна застосувати до біноміального розподілу, це наближення, коли реалізація якогось зі станів дуже мала. Тобто користуючись такими умовами

$$p \ll 1 \quad N \gg 1$$

отримаємо наступний вигляд розподілу:

$$P_N(n) = \frac{(Np)^n}{n!} e^{-Np} \quad (4.12)$$

Якщо розглядати  $p$ , як ймовірність настання події за час  $\Delta t$   
 $t = N\Delta t$  а отже  $Np = \lambda t$ . Тоді

$$P(t) = \frac{(\lambda t)^n}{n!} e^{-\lambda t} \quad (4.13)$$

Розподіл (4.13) і носить назву розподілу Пуасона.

Середнє значення

$$\langle n(t) \rangle = \sum n P_n(t) = \lambda t \quad (4.14)$$

Середньоквадратичне відхилення:

$$\langle \Delta n^2 \rangle = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = \lambda t \quad (4.15)$$

## 5 Основний постулат статистичної фізики.

Як мікро- так і макросистеми описуються

- **Мікростаном**, що визначається за допомогою квантової функції або квантових чисел (повним набором квантових чисел)  
 $\Psi_m$  – мікростан
- **Макростаном** – через опис макропараметрів.  
*Макропараметр* – характеристика системи, що може бути отримана за допомогою вимірів, масштаб яких значно перевищує значення відповідних атомних параметрів.

**Повний набір макропараметрів** – мінімальна кількість макропараметрів, що будь-які виміри інших величин можуть бути заздалегіть передбачені (в межах поставленої задачі).

**Зовнішній параметр** – макроскопічна характеристика впливу зовнішніх об'єктів на стан частинок системи, що розглядається.

**Макростан** – стан системи, що визначений повним набором макропараметрів.

Можуть бути випадки, коли одному макростану відповідає кілька мікростанів, наприклад різне розташування тотожних частинок.

**Доступний стан** – мікростан системи, в якому вона може перебувати без порушення заданих умов існування (в межах певного макростану).

**Статистичний ансамбль** – сукупність великої кількості невзаємодіючих систем, кожна з яких знаходиться в одному з доступних мікростанів.

Як приклад розглянемо систему частинок зі спінами, що знаходиться в магнітному полі. Нехай поле напрямлено вздовж осі  $z$ . Спін може бути зорієнтований або проти поля або за полем. Такий макропараметр як енергія взаємодії визначається

$$W = -(\vec{M}_z \vec{B}), \text{ де } \vec{M}_z \text{ – сумарний магнітний момент системи} \quad (5.1)$$

Нехай наша система складається з 4-ох частинок. Зобразимо можливі мікро та макростани у вигляді таблиці ( $P_N(n)$  – ймовірність реалізації макростану):

$n \uparrow$	$n' \downarrow$	конфігурація	К-сть мікростанів	$M_z$	$P_N(n)$
4	0	↑↑↑↑	1	$4\mu_B$	$p^4$
3	1	↑↑↑↓ ↑↑↓↑ ↑↓↑↑ ↓↑↑↑	4	$2\mu_B$	$4p^3(1-p)$
2	2	↑↑↓↓ ↑↓↓↑ ↓↓↑↑ ↓↑↓↑ ↑↓↑↓ ↓↑↑↓	6	0	$6p^2(1-p)^2$
1	3	↓↓↓↑ ↓↓↑↓ ↓↑↓↓ ↑↓↓↓	4	$-2\mu_B$	$4p(1-p)^3$
0	4	↓↓↓↓	1	$-4\mu_B$	$(1-p)^4$

## 6 Мікроканонічний розподіл Гіббса. Модель багатьох однакових осциляторів

Для прикладу розглянемо систему, що складається з чотирьох частинок, кожна з яких має магнітний момент  $\mu_0$ . Очевидно, що сумарний магнітний момент системи може приймати одне з п'яти значень:

$M_z$	$P(M_z)$
$4\mu_0$	1/16
$2\mu_0$	4/16
0	6/16
$-2\mu_0$	4/16
$-4\mu_0$	1/16

і кожен з мікростанів є у однаковій мірі імовірним

при відсутності зовнішнього магнітного поля, що означає різну імовірність макростанів (відповідно наведеній таблиці).

$$P(E^*, m) = C_s \cdot \Omega^*(E^*, m). \quad (6.1)$$

Тут  $E^*$  - повна енергія;  $m$  - квантове число (у загальному випадку - набір квантових чисел);  $\Omega^*$  - ступінь виродження;  $C_s$  - кількість мікростанів, що формують певний макростан.

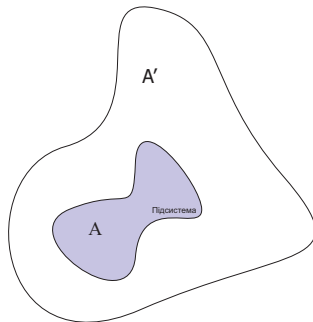
Формула 6.1 виражає мікроканонічний розподіл Гіббса.

Через густину імовірності мікроканонічний розподіл Гіббса записується у вигляді:

$$\rho(E^*, m) = C_0 \cdot \Omega^*(E^*, m) \delta(E^* - E),$$

де  $\delta(E^* - E)$  виражає умову консервативності системи;  $C_0$  отримується із умови нормування.

## 7 Канонічний розподіл Гіббса



$A^*$  - (зірочка вказує на загальну характеристику системи)

$A'$  - термостат

$$E + E' = E^* \quad (7.1)$$

Розглядаємо систему з наступними характеристиками:

- консервативна
- кількість частинок в підсистемах  $A, A'$  - фіксована
- обмін лише енергією
- умова на термостат  $E' > E$

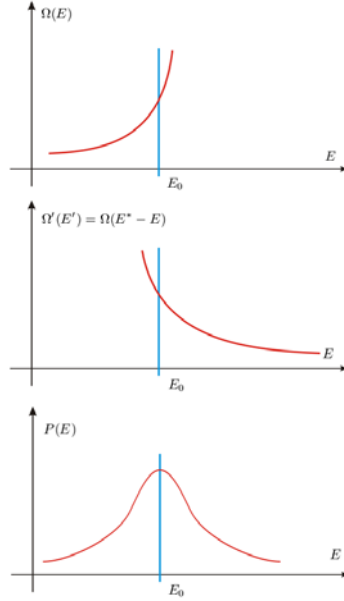
$P_A(E)$ —? (яка ймовірність того,що підсистема  $A$  має енергію  $E$  ?)

$$P(E^*, m) = C_S \Omega^*(E^*, m) \quad (7.2)$$

( $E^* - const$ )

( $m$  - характеристика системи; нехай  $m$  буде енергією підсистеми  $A$ , позначимо її  $E$ )

$$P(E^*, E) = C_S \Omega^*(E^*, E)$$



$\Omega(E)_A$ ,  $\Omega'(E')_A$  – ступені виродження підсистеми та термостату

$\Omega(E^*)\Omega'(E') = \Omega^*(E^*, E)$  – кількість доступних станів в підсистемі в цілому  
( $E' = E^* - E$ )

$$P(E) = C_S \Omega(E) * \Omega(E^* - E) \quad (7.3)$$

$\rho_H(n) \sim (n^2)$  ( ступінь виродження за енергією атома водню )

$$E' \gg E \quad (7.4)$$

$$\frac{\partial P(E)}{\partial E} = 0 \rightarrow E_0 \quad (7.5)$$

$$\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \Omega'(E') + \Omega(E) \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} \frac{\partial E'}{\partial E} = 0 \quad (7.6)$$

$$\frac{\partial E'}{\partial E} = \frac{\partial (E^* - E)}{\partial E} = -1$$

$$\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \Omega'(E') = \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} \Omega(E)$$

$$\frac{1}{\Omega(E)} \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} = \frac{1}{\Omega'(E')} \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} \quad (7.7)$$

(подаальші викладки проводимо лише для тих систем та підсистем,для яких при перемноженні графіків отримуємо максимум)

Введемо величину, яку згодом назвемо ентропією:

$$S = k_0 \ln \Omega(E) \quad (7.8)$$

$$S' = k_0 \ln \Omega'(E')$$

Взявши до уваги, що  $\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{E_0} = \frac{1}{T}$  ( де  $T$  – температура ), маємо

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{E_0} = \left. \frac{\partial S'}{\partial E'} \right|_{E'_0 = E' - E_0} \quad (7.9)$$

$$(A|_{E_0} = A_0|_{E'_0 = E' - E_0})$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}; \quad \frac{\partial S'}{\partial E'} = \frac{1}{T'} \quad (7.10)$$

$$T(E_0) = T'(E^* - E_0) \quad (7.11)$$

(нерівність тільки в точці  $E_0$  термодинамічної рівноваги)

$$\alpha \equiv \left( \frac{E - E_0}{E'} \right) \ll 1 \quad (7.12)$$

Для згладження графіка апроксимуючою функцією оберемо  $\ln f(x)$   
Таким чином ми розглядаємо  $\ln \Omega'$ , що співпадає з ентропією:

$$S' = k_0 \ln \Omega' \quad (7.13)$$

$$S'(E^* - E) = S'(E^* - E_0) + \left. \frac{\partial S'}{\partial E} \right|_{E_0} (E^* - E_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 S'}{\partial E^2} \right|_{E_0} (E^* - E_0)^2$$

(розклали  $S'$  в околі точки  $E_0$ )

Замінімо в розкладі  $\left. \frac{\partial S'}{\partial E} \right|_{E_0} = -\left. \frac{\partial S'}{\partial E'} \right|_{E_0} = -\frac{1}{T'} = -\frac{1}{T}$  – в точці  $E_0$

Тоді другий доданок матиме вигляд  $-\frac{1}{T}(E - E_0)$

$$\frac{\partial^2 S'}{\partial E^2} \sim \frac{1}{N + M} \sim 10^{-21} - 10^{-24} \rightarrow 0$$

$$S'(E^* - E) = S'(E^* - E_0) - \frac{1}{T}(E - E_0) \quad (7.14)$$

$$P(E) = C_S \Omega(E) \exp\left(\frac{S'(E^* - E_0)}{k_0}\right) \exp\left(-\frac{E - E_0}{k_0 T}\right) \quad (7.15)$$

$$P(E) = C_0 \exp\left(-\frac{E}{k_0 T}\right) \Omega(E) \quad (7.16)$$

Формула (7.16) і являє собою *канонічний розподіл Гіббса*

$$\sum_E P(E) = 1 \quad (7.17)$$

(властивості впливу термостата на підсистему визначаються константою  $T$ )

Аналог (7.16) для квантових систем :

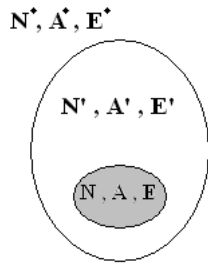
$$P_n = C_0 \exp\left(-\frac{E_n}{k_0 T}\right) \Omega_n \quad (7.18)$$

$\Omega_n$  – ступінь виродження

( $n$ -голове квантове число, що відповідає за енергію)

## 8 Великий канонічний розподіл Гіббса

Будемо розглядати таку саму систему як і в канонічному розподілі, тільки тепер врахуємо, що кількість частинок може змінюватись.



Будемо розглядати систему, яка знаходиться в дифузійному контакті.

$$\begin{aligned} E^* &= E + E' \\ N^* &= N + N' \\ N^*, N' &\gg N \end{aligned} \quad (8.1)$$

Розглянемо мікροканонічний розподіл Гіббса:

$$P(E^*, E, N) = C_0 \Omega^*(E^*, E, N) \quad (8.2)$$

Оскільки  $E^* = const$ , маємо:

$$P(E, N) = C_0 \Omega^*(E, N) \quad (8.3)$$

де  $\Omega^*(E, N) = \Omega(E, N) \Omega'(E^* - E, N^* - N)$

Використовуючи умови теплової рівноваги:

$$\frac{\partial P}{\partial E} = 0, \frac{\partial P}{\partial N} = 0 \quad (8.4)$$

одержимо:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial E} \Omega' + \frac{\partial \Omega'}{\partial E} \Omega = 0 \quad \frac{\partial \Omega}{\partial N} \Omega' + \frac{\partial \Omega'}{\partial N} \Omega = 0$$



звідки

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S'}{\partial E'} \quad (8.5)$$

$$\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial S'}{\partial N'} \quad (8.6)$$

де  $S$ -ентропія малої підсистеми  $S'$ - ентропія термостата.  
З рівняння (8.5)

$$T = T' \quad (8.7)$$

Введено нові змінні:

$$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N}, \mu' = -T \frac{\partial S'}{\partial N'} \quad (8.8)$$

$\mu$ -хімічний потенціал  
Тоді з рівняння (8.6)

$$\mu = \mu' \quad (8.9)$$

Розкладемо ентропію в ряд Тейлора:

$$S' = k_0 \ln \Omega' = S'(E' - E, N' - N) = S'(E^* - E_0, N^* - N_0) + \frac{\partial S'}{\partial E}(E - E_0) + \frac{\partial S'}{\partial N}(N - N_0) + \dots \quad (8.10)$$

Розглянемо тепер ентропію термостата:

$$S'(E^* - E, N^* - N) = S'(E^* - E_0, N^* - N_0) - \frac{1}{T}(E - E_0) + \frac{\mu'}{T}(N - N_0) \quad (8.11)$$

Звідки зважаючи на (8.7) та (8.9) :

$$S'(E^* - E, N^* - N) = S'(E^* - E_0, N^* - N_0) - \frac{1}{T}(E - E_0) + \frac{\mu}{T}(N - N_0) \quad (8.12)$$

Звідси маємо:

$$\Omega'(E^* - E, N^* - N) = \exp\left(\frac{S^*}{k_0} + \frac{\mu N - E}{k_0 T} + \frac{E_0 - \mu N_0}{k_0 T}\right) \quad (8.13)$$

Тоді розподіл

$$P(E, N) = C_0 \Omega(E, N) \Omega'(E^* - E, N^* - N) \quad (8.14)$$

перепишемо як

$$P(E, N) = C_0 \exp\left(\frac{\mu N - E}{k_0 T}\right) \Omega(E, N) \quad (8.15)$$

Це і є великий канонічний розподіл Гіббса

Константу  $C_s$  знаходимо з умови нормування функції розподілу:

$$\sum_E \sum_N P(E, N) = 1 \quad (8.16)$$

звідки

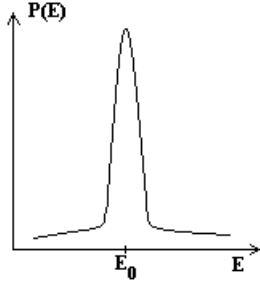
$$C_0 = \frac{1}{\sum_E \sum_N \exp \left[ \frac{\mu N - E}{k_0 T} \right] \Omega(E, N)} \quad (8.17)$$

## 8.1 Розподіл Гауса

$$P(E, E^*) = C_0 \underbrace{\Omega(E)}_A \underbrace{\Omega'(E^* - E)}_{A'}, \text{ де} \quad (8.18)$$

$A$ -мала система, порівняно з термостатом

$A'$ -термостат



Будемо розглядати систему, для якої існує лише один рівноважний стан  
Розкладемо функцію  $S^*$

$$S^* = k_0 \ln [\Omega(E)\Omega'(E^* - E)] \quad (8.19)$$

в околі точки  $E_0$

$$S^*|_{E_0} = k_0 \ln [\Omega(E_0)\Omega'(E^* - E_0)] + \left. \frac{\partial S^*}{\partial E} \right|_{E_0} (E - E_0) + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2} \right|_{E_0} (E - E_0)^2 \quad (8.20)$$

$$E^* = E + E' = \text{const} \Rightarrow dE = -dE' \quad (8.21)$$

$$S^* = S + S' \quad (8.22)$$

звідки

$$\left. \frac{\partial S^*}{\partial E} \right|_{E_0} = \left( \left. \frac{\partial S}{\partial E} + \frac{\partial S'}{\partial E} \right) \right|_{E_0} = \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \Big|_{E_0} = 0 \quad (8.23)$$

оскільки  $E_0$  -точка максимуму, то

$$\left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right|_{E_0} < 0 \quad (8.24)$$

Тепер переходимо до імовірності, зважаючи на (8.23) та (8.24)

Одержимо

$$P(E) = C_0 \exp \left[ \frac{S^*}{k_0} \right] \quad (8.25)$$

або

$$P(E) = C_g \exp [-\gamma(E - E_0)^2] \quad (8.26)$$

де  $\gamma = - \left. \frac{1}{2k_0} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right|_{E_0}$

Ми одержали розподіл Гауса.

## 9 Ферміони та бозони

Насамперед слід згадати означення ферміонів та бозонів.

*Ферміонами* - називаються частинки, які мають напівцілий спін, описуються антисиметричною  $\psi$ -функцією, а також підкоряються принципу Паулі.  $S_z = \frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \dots; n_{\tilde{k}} = 0, 1$

*Бозони* - це частинки, яким притаманний цілий спін та які мають симетричну  $\psi$ -функцію.  $S_z = 0, \hbar, 2\hbar, \dots; n_{\tilde{k}} = 0, 1, 2, \dots$

Введемо ще деякі необхідні означення: *Орбіталь* (еквівалент рішення одночастинкового рівняння Шредінгера) - описуватиметься хвильовою функцією  $\psi_{\tilde{k}}$ , де  $\tilde{k} = (a, b, c)$  - повний набір квантових чисел, що характеризують рух (стан) частинки.  $\Omega(k)$  - ступінь виродження стану що описується повним набором квантових чисел,  $\Omega(\tilde{k})$  - ступінь виродження стану.

$$\Omega(k) = 1 \quad (9.1)$$

Багаточастинковий стан:  $k = \tilde{k}, n_{\tilde{k}}$   $k$  - характеризує багаточастинковий стан.  $\tilde{k}, n_{\tilde{k}}$  - орбітальне число та кількість частинок на орбіті відповідно. Оскільки частинки нерозрізнені, то (див.) (9.1) Якщо згадати великий канонічний розподіл Гібса і тільки що виписану формулу (9.1), то отримаємо

$$P_k = C_0 \exp \left( \frac{\mu n_k - E_k}{K_0 T} \right) \quad (9.2)$$

$n_k = n_{\bar{k}} C_0 = \frac{1}{Z}$  Із тільки що виписаного розподілу, користуючись умовою нормування, знайдемо велику статистичну суму:

$$Z = \sum_k \exp \left[ \frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T} \right] \quad (9.3)$$

Якщо індекс підсумовування не є повним набором квантових чисел, то слід враховувати ступінь виродження. Тобто, коли скажімо, підсумовування ведеться по станам, то необхідно врахувати, що система також може мати якусь кількість частинок в інших станах і треба врахувати й їх.

$$Z = \sum_m \exp \left[ \frac{(\mu n_m - E_m) \Omega_m}{k_0 T} \right] \quad (9.4)$$

Ми можемо виразити середнє значення, наприклад,  $k$ -сті частинок.

$$\langle N \rangle = \sum_k n_k P_k = \frac{1}{Z} \sum_k n_k \exp \left[ \frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T} \right] \quad (9.5)$$

Зробимо деякі позначення, що спростять нам наступні викладки:  $\alpha = \frac{\mu}{k_0 T}$ ,  $\beta = \frac{1}{k_0 T}$  - незалежні параметри. Тоді формула (9.5) перепишеться в наступному вигляді:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{Z} \sum_k n_k e^{[\alpha n_k - \beta E_k]} \quad (9.6)$$

Тепер помітимо, що вираз під сумою є не що інше як похідна по  $\alpha$  підсумовної експоненти. Таким чином можемо виписати:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_k n_k e^{[\alpha n_k - \beta E_k]} = \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} \right|_{\beta} \quad (9.7)$$

Якщо згадати вищезаписаний вираз для  $\alpha$ , то неважко помітити, що формула (9.7) трансформується таким чином:

$$\langle N \rangle = k_0 T \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right|_{T=const} \quad (9.8)$$

Аналогічну формулу можна написати для середньої енергії:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_k E_k e^{\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}} \quad (9.9)$$

Зробимо деякі математичні викладки. А саме - візьмемо похідну по температурі від підсумовної експоненти:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[ \exp \left( \frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T} \right) \right] = \frac{E_k - \mu n_k}{k_0 T^2} \exp \left( \frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T} \right) \quad (9.10)$$

Порівнявши спрощення в тільки що отриманому виразі та виразивши підсумовний вираз для середньої енергії, отримаємо:

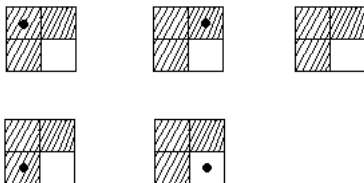
$$E_k e^{\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}} = k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[ \exp \left( \frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T} \right) \right] + \mu n_k e^{[\alpha n_k - \beta E_k]} \quad (9.11)$$

Підставляючи цей вираз у суму, та помітивши, що вираз  $\mu n_k e^{[\alpha n_k - \beta E_k]}$  при підсумовуванні дасть  $\mu \langle N \rangle$ , а вираз  $k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[ \exp \left( \frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T} \right) \right]$  при перестановці похідної та підсумовування дасть нам вираз  $k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \sum_k \left[ \exp \left( \frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T} \right) \right]$ . Вираз під похідною є не що інше як велика статистична сума. В результаті таких маніпуляцій, одержимо кінцевий вираз для середньої енергії:

$$\langle E \rangle = k_0 T^2 \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial T} (Z) + \mu \langle N \rangle = k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z) + \mu \langle N \rangle \quad (9.12)$$

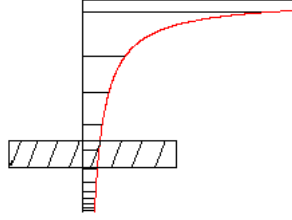
## 10 Розподіл Фермі-Дірака

Розглянемо систему, в якій закрито три з чотирьох комірок.



Ці комірки ми можемо інтерпретувати як квантові стани ідеального газу (за заданої густини) при достатньо низькій температурі, для якого не справджується статистика Больцмана. Для цього газу повинна бути побудована інша статистика, в якій середні числа заповнення різних квантових станів частинок не є малими.

Розглянемо конкретну систему, а саме - атом водень.



### Атом водню

На малюнку показано рівні енергії, а також фільтр, що виділяє один із станів. Запишемо велику статистичну суму для даного випадку:

$$Z = \sum_{\tilde{k}} \sum_{n_{\tilde{k}}} \exp \left[ \frac{\mu n_{\tilde{k}} - E(\tilde{k}, n_{\tilde{k}})}{k_0 T} \right] \quad (10.1)$$

Це була записана формула стат. суми для випадку підсумовування по всім станам атома і по всім енергіям орбіталей. Випишемо частинний випадок для однієї орбіталі у вигляді:

$$Z_{\tilde{k}} = \sum_{n_{\tilde{k}}} \exp \left[ \frac{\mu n_{\tilde{k}} - E(\tilde{k}, n_{\tilde{k}})}{k_0 T} \right] \quad (10.2)$$

Враховуючи те, що у нас система ферміонів, для яких виконується принцип Паулі, а  $\psi$ -функція є антисиметричною, то кількість частинок  $n_{\tilde{k}}$  може приймати значення 0 чи 1. В такому випадку наша велика стат. сума перетворюється всього на два доданки, з яких один - нуль. Маємо  $n_{\tilde{k}} = 1, \Rightarrow E_k = n_{\tilde{k}} E_{\tilde{k}} = E(\tilde{k})$ . Нема потреби показувати, що з аналогічних міркувань при  $n_{\tilde{k}} = 0, E_k = 0$ . Таким чином отримаємо вираз для стат. суми однієї частинки:

$$Z_{\tilde{k}} = 1 + \exp \left( \frac{\mu - E(\tilde{k})}{k_0 T} \right) \quad (10.3)$$

Знайдемо імовірність появи однієї частинки з  $\tilde{k}$  (мається на увазі, в такому стані):

$$P(\tilde{k}, n_{\tilde{k}}) = \frac{1}{Z_{\tilde{k}}} \exp \left( \frac{\mu - E(\tilde{k})}{k_0 T} \right) \quad (10.4)$$

Запишемо вираз для середнього числа частинок в одному стані:

$$\langle n_{\tilde{k}} \rangle = 0 \cdot P(\tilde{k}, n_{\tilde{k}} = 0) + 1 \cdot P(\tilde{k}, n_{\tilde{k}} = 1) = f(\tilde{k}), \quad f(\tilde{k}) = P(\tilde{k}, n_{\tilde{k}} = 1) \quad (10.5)$$

Неважко помітити, що простою підстановкою, ми отримаємо розподіл Фермі-Дірака:

$$f(\tilde{k}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E(\tilde{k})-\mu}{k_0T}\right) + 1} \quad (10.6)$$

Такий вираз для розподілу Фермі-Дірака можна використовувати для одночастинкової системи. Коли система має виродження, то слід користуватися формулою, яка його враховує:

$$f(\tilde{k}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E(\tilde{k})-\mu}{k_0T}\right) + 1} g(E), \quad (10.7)$$

де  $g(E)$  - ступінь виродження.

Розглянемо статистику Фермі, при цьому спін невраховуватимемо:  $k = k_a$ ,  $S_a$  - неповний набір квантових чисел, бо як уже мовилось вище - спін невраховуємо.

S	$n_{\tilde{k}}$	$\Phi_{\tilde{k}}$	$E_k$
0,0	0	1	0
$\uparrow, 0$ $0, \downarrow$	1	2	$E(\tilde{k})$
$\uparrow, \downarrow$	2	1	$2E(\tilde{k})$

З урахуванням даних виписаних у таблиці, можемо записати вираз для стат. суми одного квантового стану:

$$\begin{aligned} Z_{\tilde{k}} &= 1 + 2\exp\left(\frac{\mu - E(\tilde{k})}{k_0T}\right) + \exp\left(\frac{2\mu - 2E(\tilde{k})}{k_0T}\right) = \\ &= \left(1 + \exp\left(\frac{\mu - E(\tilde{k})}{k_0T}\right)\right)^2 \end{aligned} \quad (10.8)$$

$$\langle N \rangle = k_0T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu}\right)_T, \quad f(\tilde{k}) = \frac{2}{\exp\left(\frac{E(\tilde{k})-\mu}{k_0T}\right) + 1} \quad (10.9)$$

Це була виведена формула з урахуванням принципу Паулі.

## 11 Розподіл Бозе-Ейнштейна

Ідеальний газ, частинки якого описуються симетричними хвильовими функціями – бозони – описується за допомогою статистики Бозе-Ейнштейна. В цьому випадку в одному і тому самому стані може перебувати будь-яка кількість частинок. Таким чином будемо розглядати стани, що описуються квантовими числами:

$$k = \{k_1, k_2, \dots, k_m\} = \{\tilde{k}, n(\tilde{k})\} \quad (11.1)$$

$n(\tilde{k}) = 0, 1, 2, \dots, N^*$  - кількість частинок в даному стані.

Статистична сума

$$Z_{\tilde{k}} = \sum_{\tilde{k}} \exp \left[ \frac{\mu n(\tilde{k}) - \varepsilon(k)}{kT} \right] \quad (11.2)$$

Коли частинки між собою не взаємодіють

$$A(k) = n(\tilde{k})A(\tilde{k}) \quad (11.3)$$

$A$  – будь-яка величина, в тому числі і енергія. Тоді статистична сума

$$Z_{\tilde{k}} = \sum_{\tilde{k}} \exp \left[ \frac{\mu n(\tilde{k}) - n(\tilde{k})E(\tilde{k})}{kT} \right] = \sum_{n=0}^{N^*} \left( \exp \left[ \frac{\mu - E(\tilde{k})}{kT} \right] \right)^n \quad (11.4)$$

Для всіх  $E(\tilde{k})$  (в тому числі  $E(\tilde{k}) = 0$ ) необхідно виконання умови

$$\exp \left[ \frac{\mu - E(\tilde{k})}{kT} \right] < 1,$$

щоб статистична сума збігалася, як сума нескінченної геометричної прогресії. Тобто  $\mu < 0$ . Отже слід звернути увагу, що для газу Бозе хімічний потенціал завжди приймає від'ємні значення, а для Фермі-газу може бути, як позитивним так і негативним.

$$Z_{\tilde{k}} = \frac{1}{1 - \exp \left[ \frac{\mu - E(\tilde{k})}{kT} \right]} \quad (11.5)$$



Заселеність рівня(орбіталі) тожньо рівна середній кількості частинок, що знаходяться на рівні. Знаючи статистичну суму, можемо обрхувати середню кількість:

$$\langle n(\tilde{k}) \rangle = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(Z_{\tilde{k}}) \quad (11.6)$$

$$\langle n(\tilde{k}) \rangle = \frac{1}{\exp \left[ \frac{E(\tilde{k}) - \mu}{kT} \right] - 1} \quad (11.7)$$

Отримана формула (11.7) і являє собою розподіл Бозе-Ейнштейна.

## 12 Розподіл Планка

Розподіл Планка характеризує спектральну густину випромінювання абсолютно чорного тіла(АЧТ). Випромінювання можна розглядати як газ фотонів, і в силу лінійності рівнянь електродинаміки стверджувати, що між ними відсутня взаємодія. Таким чином фотонний газ можна вважати ідеальним, а це означає, що він описується за допомогою статистики Бозе-Ейнштейна.

Якщо випромінювання знаходиться не в вакуумі, а в матеріальному середовищі, то умова ідеальності фотонного газу потребує також, щоб взаємодія випромінювання з речовиною так само була малою. Така мала взаємодія з речовиною характеризує стан теплової рівноваги, механізм встановлення якої полягає в поглинанні та випромінненні фотонів речовиною. Таким чином наша ситуація буде характеризуватися зміною кількості фотонів  $N$  за рахунок процесів поглинання та випроміннення, і встановлена кількість буде залежати власне від теплової рівноваги.

Теплова рівновага характеризується мінімальною вільною енергією газа. І таким чином необхідно виконання умови  $\partial F / \partial N = 0 = \mu$ . Отже випромінювання АЧТ описується розподілом Бозе-Ейнштейна з  $\mu = 0$ .

Будемо знаходити густину електромагнітної енергії на частоті  $\omega$  за температури  $T$ .

$$\rho(\omega, T) = \langle E_\omega \rangle \frac{dN}{d\omega}, \quad (12.1)$$

де  $\langle E_\omega \rangle$  – середня енергія в одній моді,  $\frac{dN}{d\omega}$  – густина мод;

Енергія фотона  $E = \hbar\omega$

Статсума для Бозе-частинок

$$Z_{\tilde{k}} = \sum_{n=0}^{N^*} \left( \exp \left[ -\frac{\hbar\omega}{kT} \right] \right)^n = \frac{1}{1 - \exp \left[ -\frac{\hbar\omega}{kT} \right]} \quad (12.2)$$

Таким чином середня енергія може бути обчислена як

$$\langle E_{\omega} \rangle = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\tilde{k}} = \frac{\hbar\omega}{\exp \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right) - 1} \quad (12.3)$$

Моди відповідають стоячим хвилям і умова на дискретність хвильових чисел може бути отримана з співвідношення  $k_{\alpha} L_{\alpha} = n_{\alpha} \pi$ , де  $\alpha$  – індекс, що відповідає певній компоненті базису. Отже дискретність з якою розташовані моди  $\Delta k = \frac{\pi}{L}$ , а одиничний об'єм к оберненому простору

$$V_{1k} = \left( \frac{\pi}{L} \right)^3 \quad (12.4)$$

Загальний об'єм, що характеризується хвильовим вектором  $k$

$$V_k = \frac{4}{3} \pi k^3 \frac{1}{8}, \quad (12.5)$$

де  $\frac{1}{8}$  з'являється через те, що фізичну суть має тільки перший квадрант оберненого простору. Таким чином кількість станів, з урахуванням поляризації

$$N = 2 \frac{V_{1k}}{V_k} = \frac{\pi k^3}{\left( \frac{\pi}{L} \right)^3} = \frac{k^3 L^3}{3\pi^2} \quad (12.6)$$

і власне густина станів

$$\frac{dN}{V d\omega} = \frac{3\omega^2}{3c^3 \pi^2} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (12.7)$$

Отже спектральна густина випромінювання АЧТ

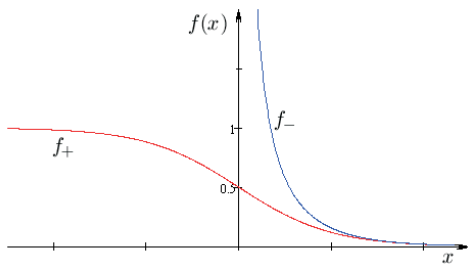
$$\rho(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{\exp \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right) - 1} \quad (12.8)$$

Отримана формула для спектральної густини (12.8) носить назву формули Планка, і виражає розподіл електромагнітної енергії.

## 13 Канонічний розподіл в класичному наближенні

В залежності від значення спіну електрона в квантовому випадку ми описуємо ансамбль частинок за допомогою статистики Фермі-Дірака, або Бозе-Ейнштейна. Функції розподілу частинок по енергії мають вигляд

$$f_{\pm}(x) = \frac{1}{e^x \pm 1}, \quad x = \frac{E_k - \mu}{kT} \quad (13.1)$$



$f_+$  відповідає розподілу Фермі-Дірака,  
 $f_-$  – Бозе-Ейнштейна

При достатньо великих  $x$  обидва розподіли не мають виродження і відповідають класичному випадку.

Таким чином

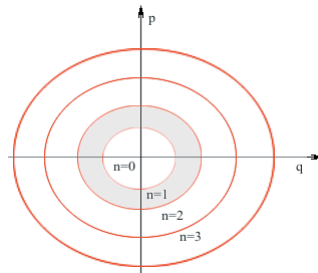
$$f_+ = f_- \approx \frac{1}{e^x}, \quad x \gg 1 \quad \Rightarrow \quad (E_k - \mu) \gg kT \quad (13.2)$$

В наше наближення функції розподілу при великих  $x$  входить  $E_k$ , а  $k$  – це квантова характеристика – енергетичний рівень. Щоб перейти до класичного випадку нам необхідно позбутися квантування енергії. Таким чином будемо розглядати майже не заповнені рівні.

Скористаємось квазікласичним наближенням квантової механіки, і запишемо умову квантування Бора-Зомерфельда:

$$S_n = \oint p_n dq_n = h \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (13.3)$$

$\Delta S_n = S_{n+1} - S_n = h$  – Площа кільця, що припадає на один стан (Дія системи)



Як відомо з теоретичної фізики стан та еволюція системи задається координатами та імпульсами кожної частинки системи. Коли розглядають

і координати і імпульси в якості узагальнених координат, то говорять про фазовий простір (простір, ортами якого є всі імпульси і координати), і таким чином про фазовий об'єм – об'єм в фазовому просторі. Для випадку однієї частинки в одномірному випадку нам достатньо двох змінних  $x$  та  $p$ . І фазовий об'єм може бути обрахований як  $\int dx dp$ .

Нехай маємо  $f$ -вимірну систему. Тоді площа кільця на фазовому портреті в  $f$ -вимірному випадку буде дорівнювати  $V_f = h^f$

Зміна фазового об'єму при зміні координат в  $f$ -вимірному випадку

$$d\Gamma_f = (dq_1, dq_2, \dots, dq_f)(dp_1, dp_2, \dots, dp_f) \quad (13.4)$$

Дана зміна фазового об'єму описує макроскопічний стан, тобто для всіх частинок, що може включати багато мікроскопічних станів. Кількість таких станів характеризує параметр – ступінь виродження:

$$\Omega_k = \frac{d\Gamma_f}{\Delta V_f} \quad (13.5)$$

Індекс  $k$  характеризує стан системи, тобто набір значень

$$k \rightarrow (q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f) \quad (13.6)$$

Тепер будемо підставляти в квантовий розподіл отримані методами квазікласики значення

$$P_k = C_0 \exp \left[ -\frac{E_k}{kT} \right] \Omega_k = C_0 \exp \left[ -\frac{E(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)}{kT} \right] \frac{d\Gamma_f}{\Delta V_f} \quad (13.7)$$

$$w(\vec{q}, \vec{p}) d\Gamma_f = C_0 \exp \left[ -\frac{E(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)}{kT} \right] \frac{d\Gamma_f}{\Delta V_f} \quad (13.8)$$

Отже густина ймовірності

$$w(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{C_0}{h^f} \exp \left[ -\frac{E(\vec{q}, \vec{p})}{kT} \right] \quad (13.9)$$

І вводячи перепозначення константи остаточно отримаємо класичне наближення розподілів:

$$w(\vec{q}, \vec{p}) = C_1 \exp \left[ -\frac{E(\vec{q}, \vec{p})}{kT} \right] \quad (13.10)$$

Константу  $C_1$  можемо визначити з умови нормування вже в класичному випадку

$$\int w(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p} = 1 \quad (13.11)$$

Зауважимо принципові відмінності від розподілу Гіббса

- замість квантових чисел фігурують узагальнені координати
- замість ймовірності маємо справу з густиною ймовірності
- відсутній ступінь виродження

## 14 Перше начало термодинаміки

*Механічні параметри* – такі, що можуть бути виміряні найпростішими приладами (лінійка, манометр).

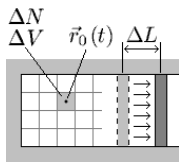
*Робота* – передача енергії, що пов'язана лише із зміною механічних параметрів системи.

*Теплота* – енергія, що передається між макросистемами на мікроскопічному рівні і не пов'язана із виконанням *макроскопічної роботи*.

Зміна середньої енергії при адіабатичній взаємодії називається *роботою*.

*Макроскопічна робота* – передача енергії, що пов'язана із скорельованим (впорядкованим) рухом різних атомів.

*Теплота* – передача енергії, що пов'язана із нескорельованим рухом різних атомів.



Розглядаємо модель незваємодіючих частинок:

$$E(\{\vec{r}_n, \vec{v}_n, t\}) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\Delta N} m_n^2 (\vec{v}_n)^2 + \sum_{n=1}^{\Delta N} u(\vec{r}_n) \quad (14.1)$$

Бінарна взаємодія внесла б вклад  $\sum_m \sum_n u(\vec{r}_n, \vec{r}_m)$ , що значно ускладнила б розгляд нашої моделі. Щоб розділити енергію на роботу й теплоту (скорельований та нескорельований рухи) необхідно розглянути систему у різні моменти часу –  $t$  та  $t + \Delta t$ . Зміна енергії за час  $\Delta t$ :

$$\Delta E = \sum_{n=1}^{\Delta N} m_n (\vec{v}_n \Delta \vec{v}_n) + \sum_{j=1}^3 \sum_{n=1}^{\Delta N} \frac{\partial u}{\partial r_{nj}} \Delta r_{nj} \quad (14.2)$$

Розіб'ємо рух на скорельовану (однакову для всіх частинок) та нескорельовану компоненти:

$$\vec{v}_n = \vec{v}^0(t) + \vec{v}_n^C(t) \quad (14.3)$$

$$\vec{r}_n = \vec{r}^0(t) + \vec{r}_n^C(t) \quad (14.4)$$

Оскільки система знаходиться майже у рівновазі, то можна вважати, що  $\vec{v}^0(t) = 0$ . Тепер зміну енергії можна переписати так:

$$\Delta E = \sum_{n=1}^{\Delta N} m_n (\vec{v}_n^C \Delta \vec{v}_n^C) + \sum_{j=1}^3 \sum_{n=1}^{\Delta N} \frac{\partial u}{\partial r_{nj}} \Delta r_j^0 + \sum_{j=1}^3 \sum_{n=1}^{\Delta N} \frac{\partial u}{\partial r_{nj}} \Delta r_{nj}^C \quad (14.5)$$

Після усереднення маємо:

$$\langle \Delta E \rangle = \sum_{n=1}^{\Delta N} m_n \langle (\vec{v}_n^C \Delta \vec{v}_n^C) \rangle + \sum_{j=1}^3 \sum_{n=1}^{\Delta N} \left\langle \frac{\partial u}{\partial r_{nj}} \Delta r_j^0 \right\rangle + \left\langle \sum_{j=1}^3 \sum_{n=1}^{\Delta N} \frac{\partial u}{\partial r_{nj}} \Delta r_{nj}^C \right\rangle \quad (14.6)$$

Для нескорельованої частини  $\langle \Delta r_{nj}^C \rangle = 0$ . Якщо лінійний розмір  $\Delta l$  об'єму  $\Delta V$  малий ( $\Delta V = (\Delta l)^3$ ), то потенціал  $u(\vec{r}_n)$  в межах цього об'єму можна вважати повільнозмінним:

$$\frac{\partial u}{\partial r_{nj}} = F_j(\vec{r}_0) = const$$

Враховувавши у

$$\langle \Delta \vec{r}_n \rangle = \langle \Delta \vec{r}_n^0 \rangle + \langle \Delta \vec{r}_n^C \rangle$$

те, що  $\langle \Delta \vec{r}_n^0 \rangle = \langle \Delta \vec{r}^0 \rangle = \Delta \vec{r}_0$ , а  $\langle \Delta r_{nj}^C \rangle = 0$ , отримуємо:

$$\Delta E = \sum_n m_n (\vec{v}_n^C \Delta \vec{v}_n^C) - \vec{F}(\vec{r}_0) \Delta \vec{r}_0 \quad (14.7)$$

Перший доданок у формулі (14.7) – теплота (нескорельована частина руху), а другий – робота (скорельована частина). Остаточно:

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta A \quad (14.8)$$

Формула (14.8) і виражає *перше начало термодинаміки*.

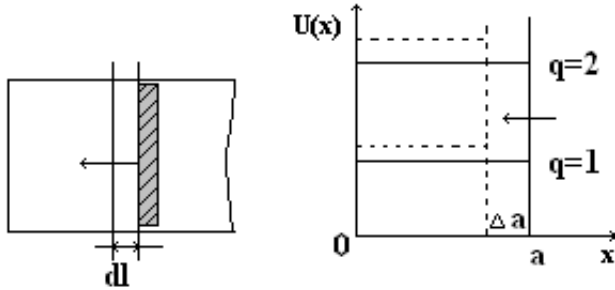
## 15 Робота й теплота

$$\langle E \rangle = \sum_q \omega_q E_q \quad (15.1)$$

де  $\omega_q$  - імовірність частинки мати енергію  $E_q$

$$\langle \Delta E \rangle = \sum_q \underbrace{\omega_q}_{U(x)} \Delta E_q + \sum_q \Delta \omega_q E_q \quad (15.2)$$

Будемо розглядати систему з поршнем (аналог квантово-механічної задачі)



$$E_q = \text{const} \frac{q^2}{a^2} \quad (15.3)$$

$$q = 1, 2, 3, \dots$$

Будемо стискати яму, тоді рівні енергії змістяться

$$\Delta E_q = \text{const} q^2 \left( \frac{1}{a^2} - \frac{1}{(a - \Delta a)^2} \right) = \text{const} q^2 \frac{\Delta a}{a^3} \quad (15.4)$$

$$\omega_q = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_q}{k_0 T}} \quad (15.5)$$

Робота:

$$\Delta A = \sum_q \omega_q \Delta E_q \quad (15.6)$$

Кількість теплоти:

$$Q = \sum_q \Delta \omega_q E_q \quad (15.7)$$

$$dE = dQ + dA \quad (15.8)$$

тут  $dA$  та  $dQ$  - неповні диференціали.

Як відомо з механіки:

$$\Delta A = \vec{F} \Delta \vec{l} \text{ де сила } \vec{F} = p \vec{S}$$

Тоді робота

$$\Delta A = -p \Delta V \quad (15.9)$$

Розглянемо адіабатичну систему, тобто систему, що не обмінюється теплом із зовнішніми тілами тобто  $dQ = 0$  тоді  $dE = dA$

Є газ, що зосереджений в об'ємі  $V$ .

Нехай газ розширюється, тоді  $\Delta V > 0$ , а отже  $\Delta A < 0$  звідки  $\Delta E < 0$

тобто газ виконав роботу і втратив енергію.  
З рівняння (15.9) маємо

$$p = -\frac{\Delta A}{\Delta V} = -\sum_q \omega_q \frac{\Delta E_q}{\Delta V} \quad (15.10)$$

Застосовуємо канонічний розподіл Гіббса (користуємось рівнянням (15.5)) і переходимо до границі:

$$P = -\frac{1}{Z} \sum_q e^{-\frac{E_q}{k_0 T}} \frac{dE_q}{dV} \quad (15.11)$$

звідси

$$\left( \frac{\partial}{\partial V} \underbrace{\sum_q e^{-\frac{E_q}{k_0 T}}}_Z \right) \frac{1}{Z} k_0 T = P \quad (15.12)$$

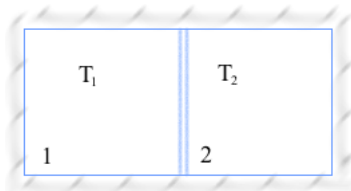
Остаточно одержимо:

$$P = k_0 T \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \quad (15.13)$$

## 16 Ентропія

Розглянемо І начало термодинаміки у випадку, коли робота не виконується. Таким чином

$$\Delta E = \Delta Q \quad (16.1)$$



$$T_2 = T_1 + \Delta T$$

$$|\Delta T| \ll T_2$$

$T'_2 \rightarrow T'_1$  – температури зрівнюються

Хоча робота не виконується, але в системі здійснюється обмін енергією, і таким чином змінюється ступінь виродження.

**Ентропія**

$$S(E) = k \ln \Omega(E) \quad (16.2)$$

Після обміну енергією  $E \rightarrow E + \Delta Q$ , а ентропія

$$S(E + \Delta Q) = k \ln \Omega(E + \Delta Q) \quad (16.3)$$



Розкладемо її в ряд Тейлора в точці  $E$

$$S(E + \Delta Q) = S(E) + \left. \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right) \right|_E \Delta Q + \frac{1}{2} \left. \left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right) \right|_E \Delta Q^2 + \dots \quad (16.4)$$

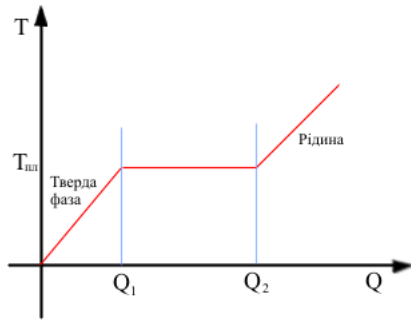
Нехай  $T$  – середнє значення температури між  $T_1$  та  $T_2$ . Тоді відповідно до канонічного розподілу Гіббса  $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ , і обмежившись першим членом в розкладі ентропії отримаємо

$$\Delta S = S(E + \Delta Q) - S(E) = \frac{\Delta Q}{T} \quad (16.5)$$

Таким чином знаючи характеристики  $Q$  і  $T$  можемо отримати ентропію

$$\delta Q = T dS \quad (16.6)$$

*Приклад: плавлення речовини*



$\Delta Q = Q_2 - Q_1$ , або скориставшись (16.6)

$$\Delta Q = T_n \Delta S = k T_n \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \quad (16.7)$$

Звідки можемо знайти

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \exp \left[ \frac{\Delta Q}{k T_n} \right] \quad (16.8)$$

Внаслідок того, що при плавленні розриваються зв'язки, в рідкому стані збільшується кількість доступних станів, і типове значення відношення ступенів виродження  $\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \approx 2$

Процес плавлення є чисто флуктуативним. Домішки призводять до локального збільшення температури і утворюються так звані центри плавлення. Краплі що утворюються не є сталими, вони з'являються і зникають. Якщо радіус краплі  $R_c$  менше за відстань між центрами плавлення  $l_c$ , то процес не відбудеться. При теплоті  $Q_2 : R_c = l_c$ . Отже слід зауважити, що коли відбувається процес плавлення то він відбувається у всьому об'ємі  $R_c \rightarrow V$ .

## 16.1 Виведення ентропії за Больцманом

Враховуючи рівність роботи нулю, можемо записати середню зміну теплоти, як середню зміну внутрішньої енергії

$$dQ = \sum_n E_n dw_n, \quad (16.9)$$

де  $w_n = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{E_n}{kT}\right]$  – розподіл Гіббса

З іншого боку, згідно формули (16.6)  $\delta Q = T dS$ . Тоді, виключаючи теплоту, матимемо наступну формулу

$$T dS = \sum_n E_n dw_n, \quad (16.10)$$

Прологарифмувавши вираз (16.9) отримаємо значення енергії, виражене через функцію розподілу

$$E_n = -kT(\ln w_n + \ln Z) \quad (16.11)$$

Підставивши в (16.10) отримане значення

$$T dS = -kT \left( \ln Z \sum_n dw_n + \sum_n \ln w_n dw_n \right) \quad (16.12)$$

Взявши до уваги умову нормування

$$\sum_n w_n = 1 \quad \Rightarrow \quad \sum_n dw_n = 0 \quad (16.13)$$

та розглянувши вираз

$$d \left( \sum_n w_n \ln w_n \right) = \sum_n \ln w_n dw_n + \sum_n dw_n = \sum_n \ln w_n dw_n \quad (16.14)$$

отримаємо

$$dS = -k d \left( \sum_n w_n \ln w_n \right), \quad (16.15)$$

або проінтегрувавши

$$S = -k \sum_n w_n \ln w_n + S_0 \quad (16.16)$$

Тепер визначимо нормування ентропії

$$S(T = 0) = 0 \quad (16.17)$$

*Гіпотеза:* при температурі абсолютного нуля всі рівні знаходяться у невідродженому стані

$$\Omega(T = 0) = 1 \quad S|_{T=0} = k \ln \Omega(T = 0) = 0 \quad (16.18)$$

Таким чином  $w_0 = 1$ ,  $w_n = 0 \Rightarrow S_0 = 0$  – третє начало термодинаміки.

Отже остаточно отримуємо означення **ентропії за Больцманом**

$$S = -k \sum_n w_n \ln w_n \quad (16.19)$$

Виразимо значення ентропії через статсуму

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_n w_n \ln \left( \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{kT}} \right) = -k \sum_n w_n \left( -\ln Z - \frac{E_n}{kT} \right) = \\ &= \frac{1}{T} \sum_n E_n w_n + k \ln Z \sum_n w_n = \frac{\langle E_n \rangle}{T} + k \ln Z \quad (16.20) \end{aligned}$$

Підставляючи вираз для середньої енергії

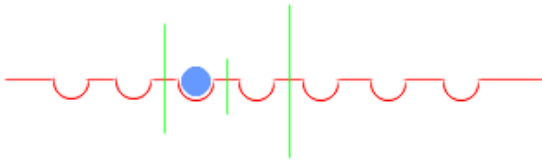
$$\langle E_n \rangle = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad (16.21)$$

остаточно маємо

$$S = k \frac{\partial}{\partial T} (k \ln Z) \quad (16.22)$$

## 17 Ентропія та інформація

Будемо в якості фізичної системи розглядати систему лунок, в одній з яких знаходиться частинка.



Нас буде цікавити скільки експериментів необхідно провести, щоб дослідити систему, тобто визначити положення нашої частинки. Ця кількість неодмінно повинна залежати від закону(алгоритму) по якому ми будемо шукати частинку.

Запропонуємо наступний алгоритм: ділимо систему навпіл і вказуємо чи є зправа від межі поділу частинка. В залежності від варіанту відповіді, обираємо ту половину, в якій є частинка і ділимо її навпіл. Повторюємо даний крок до тих пір поки не локалізуємо частинку.

Кількість інформації, що необхідна для знаходження частинки, характеризується кількістю відповідей Так/Ні, які необхідно дати. Одна відповідь задає 1 біт інформації.

Нехай система складається з 8 комірок, тоді нам треба дати 3 відповіді, щоб однозначно локалізувати частинку:

$$\langle I(8) \rangle = 3$$

Вперше математичний опис кількості інформації ввів Шенон. За його припущенням

$$I_S(N) = \log_2 N \quad I_S(8) = 3 \quad (17.1)$$

Тепер змінимо алгоритм. Нехай є  $M$  людей, кожен з яких буде вгадувати де знаходиться частинка.  $\frac{M}{N}$  людей, виходячи з міркувань теорії ймовірностей, вгадає одразу де є частинка,  $\frac{M}{N}$  з другої спроби,  $\dots$ ,  $2\frac{M}{N}$  після  $N - 1$  спроби будуть знати де знаходиться частинка.

Таким чином середню кількість інформації, що необхідна нам за таким алгоритмом можна визначити як

$$\begin{aligned} \langle I(N) \rangle &= \frac{\text{Кількість питань}}{M} = \frac{1}{N} (1 + 2 + 3 + \dots + (N - 2)) + 2\frac{N - 1}{N} \\ \langle I(N) \rangle &= \frac{(N - 1)(N + 2)}{2N} \end{aligned} \quad (17.2)$$

Для нашого випадку 8 лунок за допомогою цього алгоритму отримаємо:

$$\langle I(8) \rangle = \frac{7 \cdot 10}{2 \cdot 8} = 4,375 \quad (17.3)$$

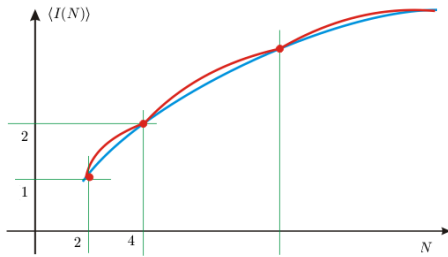
Отже, як ми побачили, при зміні алгоритму зросло  $\langle I \rangle$ , а отже можна казати про погіршення оптимальності алгоритму.

Повернемося до першого алгоритму “половинного ділення”. При парній кількості лунок кількість інформації дається формулою (17.1). Тепер розглянемо випадок непарної кількості лунок(наприклад візьмемо значення  $N = 5$ ). Міркування, що приводять до обчислення  $\langle I \rangle$  наступні: ми

зробимо 2 кроки з ймовірністю  $\frac{2}{5}$ , або 3 кроки з ймовірністю  $\frac{3}{5}$ . Таким чином

$$\langle I \rangle = 2 \cdot \frac{2}{5} + 3 \cdot \frac{3}{5} = 2,6 \quad (17.4)$$

Якщо ж скористатися формулою Шенона, то отримане значення  $\langle I \rangle = \log_2(5) = 2,32$ , тобто в випадку непарних  $N$  формула Шенона дає нам похибку.



Графік залежності реальних величин для кількості інформації за непарних  $N$ , не сильно відрізняється від формули Шенона, тому використання її є цілком припустимим в межах невеликої похибки.

Узагальнимо нашу задачу, змінивши позначення. Нехай ймовірність потрапляння кульки в лунку з номером  $n$  задається величиною  $w_n$ . Якщо в даному випадку користатися оптимальним алгоритмом (оптимальний алгоритм передбачає перегляд спочатку тих комірок, знаходження в яких найбільш імовірне), то можемо записати вираз для ірформації у вигляді

$$I_S = - \sum_{m=1}^M w_m \log_2 w_m \quad (17.5)$$

Даний вираз для кількості інформації аналогічний виразу для ентропії за Больцманом, *отже ентропія визначає інформацію про показники системи.*

Якщо розміщення частинок по лункам рівноймовірне  $w_n = \frac{1}{N}$ , то отримаємо формулу (17.1). Інформація за Шеноном  $\equiv$  Ентропія за Больцманом.

## 18 Флуктуації в квантових системах

Для *Бозе-частинок* ми можемо користуватися статистикою Бозе-Ейнштейна. Запишемо у такому випадку стат. суму (для  $m$ -го стану):

$$Z_m = \frac{1}{1 - e^{-\frac{E_m - \mu}{kT}}} \quad (18.1)$$

Тепер пам'ятаючи вираз для середньої кількості частинок через стст. суму, запишемо:

$$\langle N_m \rangle = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \quad (18.2)$$

Для середнього квадрата к-сті частинок

$$\langle N_m^2 \rangle = 2[\langle N_m \rangle]^2 + \langle N_m \rangle \quad (18.3)$$

Для дисперсії ми маємо формулу

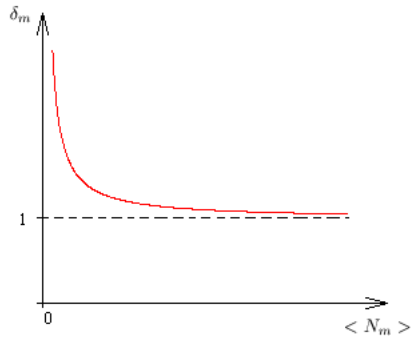
$$\langle (\Delta N_m)^2 \rangle = \langle N_m^2 \rangle - (\langle N_m \rangle)^2 \quad (18.4)$$

Підставляючи сюди формулу (18.3), отримаємо

$$\langle (\Delta N_m)^2 \rangle = \langle N_m \rangle [1 + \langle N_m \rangle] \quad (18.5)$$

Відносною флуктуацією називається вираз:

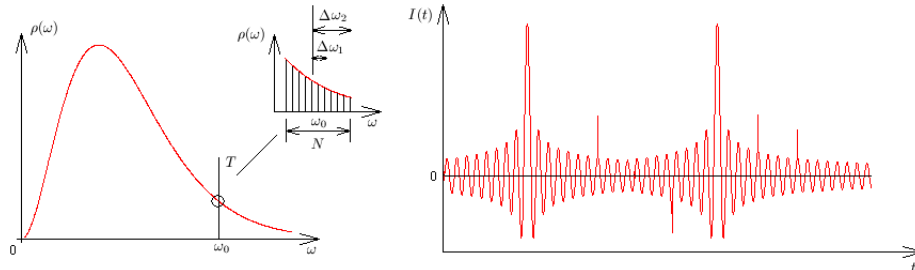
$$\delta_m = \frac{\sqrt{\langle (\Delta N_m)^2 \rangle}}{\langle N_m \rangle} = \sqrt{1 + \frac{1}{\langle N_m \rangle}} \quad (18.6)$$



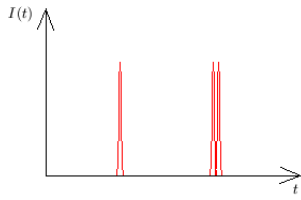
Покажемо залежність  $\delta_m$  від  $\langle N_m \rangle$  - середньої к-сті частинок в стані. Розглянемо випромінювання абсолютно чорного тіла. Якщо подивитись на графік спектральної густини, та вибрати для розгляду деяку окрему частоту  $\omega_0$ , то побачимо, що в околі цієї частоти маємо дискретний спектр з  $N$ -ою кількістю спектральних складових.

Маємо залежність

$$\langle (\Delta I)^2 \rangle \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (18.7)$$



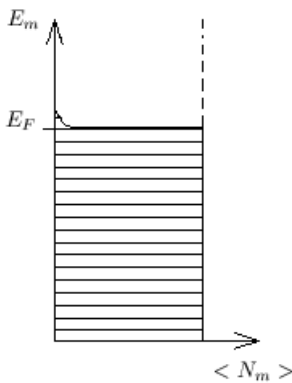
Неважко помітити (див. малюнок), що  $\Delta \omega_1$  дає більшу дисперсію інтенсивності ніж  $\Delta \omega_2$ .



На малюнку також показано залежність інтенсивності від часу з урахуванням флуктуацій. На цьому малюнку можемо спостерігати те ж, що й на вищеприведеному малюнку, але, так би мовити, розгорнуто.

Тобто за відсутності флуктуацій інтенсивність мала б вигляд прямої лінії.

Фермі-частинки (модель - електрон в металі):



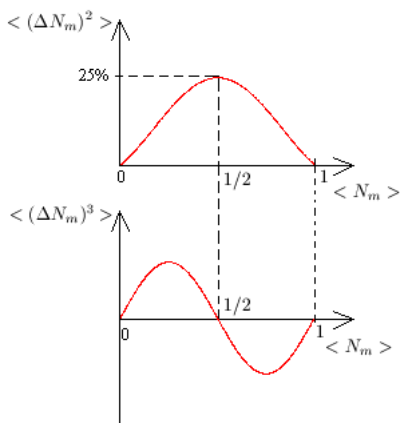
Як відомо стат. сума для бозе-частинок приймає вигляд:

$$Z_m = 1 + e^{\frac{\mu - E_m}{kT}} \quad (18.8)$$

Аналогічним чином, що й у формулі 18.2 виразимо  $\langle N_m \rangle$ :

$$\langle N_m \rangle = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_m - \mu}{kT}}} \quad (18.9)$$

Будемо все робити по аналогії як для фермі-частинок.



$$\langle (\Delta N_m)^2 \rangle = \quad (18.10)$$

$$= \langle N_m \rangle [1 - \langle N_m \rangle] \quad (18.11)$$

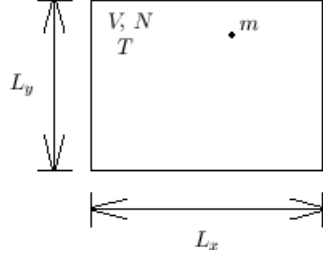
Як було помічено

$$\langle N_m^d \rangle = f(\langle N_m \rangle) \quad (18.12)$$

така рівність мала місце для  $d = 2$ . Можемо узагальнити на  $\forall d$  - так як завжди можна так виразити. Як можна бачити на графіку центральний момент третього порядку характеризує асиметрію.

## 19 Ідеальні класичні гази

Газ - *ідеальний*, якщо середня енергія взаємодії набагато менша ніж середня енергія однієї частинки (молекули) газу.



$$\Delta W_{int} \ll \bar{E}_1 \quad (19.1)$$

$$E_N = N \cdot E_1 \quad (19.2)$$

Класичний (невироджений) газ, коли

$$\lambda_B \ll a_0 \quad (19.3)$$

Це значить, що ми можемо розрізнити частинки і розглядати одну частинку, а потім узагальнити на всі інші.

Порахуємо стат. суму для однієї частинки:

$$Z_1 = \sum_m e^{-\frac{E_m}{k_0 T}} \quad (19.4)$$

Тут  $m = m_1, \dots, m_n$  Розглянемо систему - потенціальний ящик і проквантуємо частинку по рівням енергії. Це звичайна задача квантової механіки. Отримаємо рівні енергії:

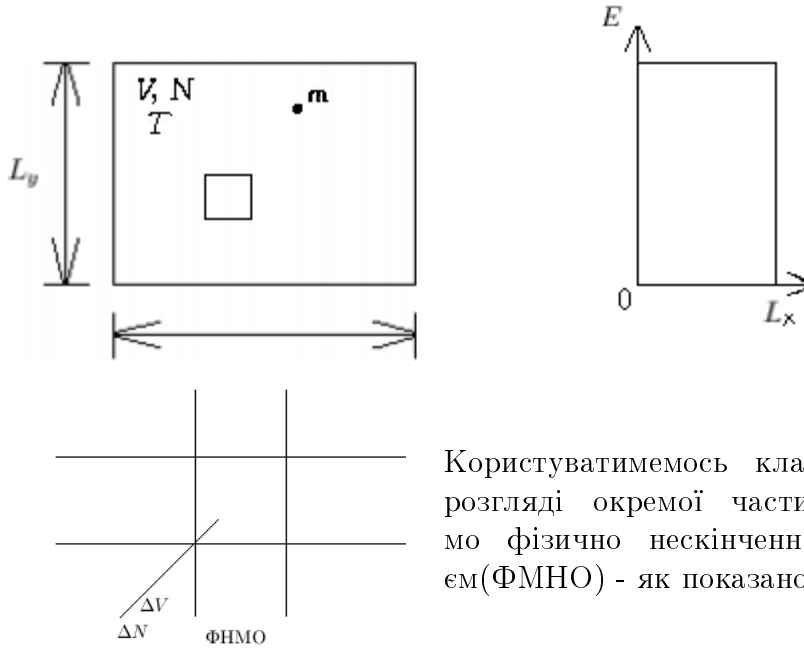
$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[ \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right] \quad (19.5)$$

Якщо підставити (19.5) в (19.4), то отримаємо:

$$Z_1 = \sum_{n_x}^{\infty} \sum_{n_y}^{\infty} \sum_{n_z}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m k_0 T} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right] \quad (19.6)$$

$$Z_1 = Z_{1x} Z_{1y} Z_{1z} \quad (19.7)$$





Користуватимемось класичністю при розгляді окремої частинки. Виділимо фізично нескінченно малий об'єм(ФМНО) - як показано на малюнку.

Згадаємо формулу (19.6) і ввівши деякі необхідні позначення та скориставшись незалежністю напрямків (координат) - розглянемо лише  $x$ -ову компоненту, так як інші матимуть подібний вигляд. Позначення  $A_x = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mk_0 T L_x^2}$ . Тоді Запишемо малу стат. суму та зробимо так:

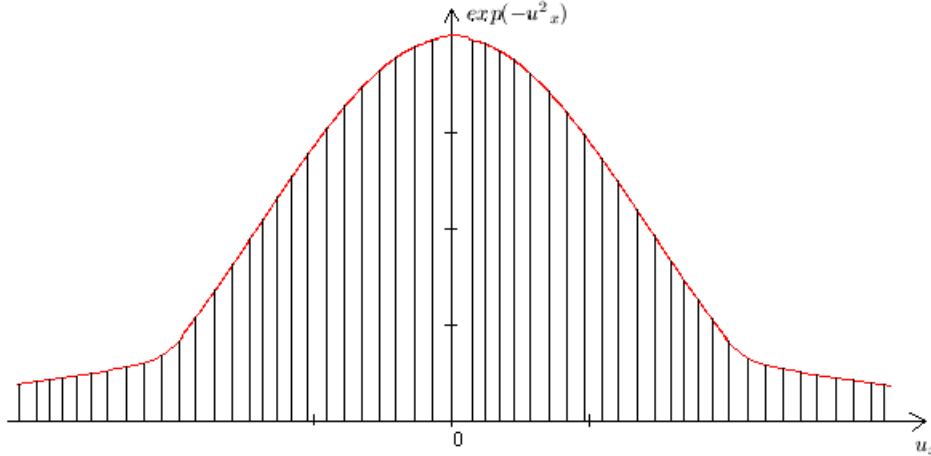
$$Z_1 = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \exp[-A_x n_x^2] \quad (19.8)$$

$$Z^{(x)}_1 = \frac{1}{\Delta n_x} \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \exp[-A_x n_x^2] \Delta n_x \quad (19.9)$$

$$u_x = \sqrt{A_x} n_x, \quad \Delta u_x = \sqrt{A_x} \Delta n_x \quad (19.10)$$

Тоді вираз для стат. суми матиме вигляд:

$$Z^{(x)}_1 = \frac{1}{\sqrt{A_x} \Delta n_x} \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \exp[-u_x^2] \Delta u_x \quad (19.11)$$



Далі розглянемо суму та добуток  $\frac{1}{\sqrt{A_x} \Delta n_x}$  окремо. Сума буде геометричною площею фігури показаної на малюнку, що дорівнює інтегралу:

$$Z^{(x)}_1 = \frac{1}{\sqrt{A_x}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-u_x^2) du_x = \sqrt{\frac{\pi}{A_x}} \quad (19.12)$$

По аналогії:

$$\begin{aligned} Z^{(y)}_1 &= \sqrt{\frac{\pi}{A_y}} \\ Z^{(z)}_1 &= \sqrt{\frac{\pi}{A_z}} \end{aligned} \quad (19.13)$$

Підставляючи отримані вирази у формулу (19.7), отримуємо:

$$Z_1 = \frac{\pi^{3/2}}{\sqrt{A_x A_y A_z}} = \frac{\pi^{3/2}}{\sqrt{\frac{\pi^6 \hbar^6}{2mk_0 T^3 L_x^2 L_y^2 L_z^2}}} = V \left( \frac{2mk_0 T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (19.14)$$

$$E = k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z) \quad (19.15)$$

Підставляючи сюди формулу (19.14) для  $Z_1$  так як нас цікавить лише одна частинка, та всі величини, що незалежать від температури позначити *const* і провівши спрощення, отримаємо:

$$E_1 = k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \text{const} + \frac{3}{2} \ln T \right) = \frac{3}{2} k_0 T \quad (19.16)$$

Неважко помітити, що повна енергія рівна:

$$E = N E_1 = \frac{3}{2} N k_0 T \quad (19.17)$$

Ідеальний класичний газ є найбільш зручною матерією, за допомогою якої можна визначити енергію. По закону Джоуля енергія незалежить від об'єму.

$$p = k_0 T \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \quad (19.18)$$

Розпишемо

$$\begin{aligned} \ln Z_1 &= \ln V + \text{const} \\ p_1 &= \frac{k_0 T}{V} \\ p &= N p_1 = N \frac{k_0 T}{V} \end{aligned} \quad (19.19)$$

Таким чином отримаємо рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$pV = N k_0 T \quad (19.20)$$

## 20 Квантовий об'єм. Парадокс Гіббса.

Скористаємось відомими розподілами:

$$\langle n_{\tilde{k}} \rangle = \frac{1}{\exp \left[ \frac{E_{\tilde{k}} - \mu}{k_0 T} \right] \pm 1} \quad (20.1)$$

При умові ,що виконана нерівність:

$$E_{\tilde{k}} - \mu \gg k_0 T \quad (20.2)$$

одержимо

$$\langle n_{\tilde{k}} \rangle = \frac{1}{\exp \left[ \frac{E_{\tilde{k}} - \mu}{k_0 T} \right]} \quad (20.3)$$

Загальна кількість частинок буде

$$N = \sum_{\tilde{k}} n_{\tilde{k}} \quad (20.4)$$

усереднена кількість частинок нам відома

$$N = \sum_{\tilde{k}} \langle n_{\tilde{k}} \rangle \quad (20.5)$$

$$\langle n_{\tilde{k}} \rangle \approx \exp \left[ \frac{E_{\tilde{k}} - \mu}{k_0 T} \right] \quad (20.6)$$

Звідки

$$N = \exp \left[ \frac{\mu}{k_0 T} \right] \underbrace{\sum_{\tilde{k}} \exp \left[ \frac{-E_{\tilde{k}}}{k_0 T} \right]}_{=Z_1} \quad (20.7)$$

Де  $Z_1$  - статсума

$$\mu = k_0 T \ln \left( \frac{N}{Z_1} \right) \quad (20.8)$$

$$Z_1 \sim V, \quad V_1 = \frac{V}{N}$$

де  $V$  - загальний об'єм,

$V_1$  - середній об'єм, що припадає на одну частинку

скористаємось формулою для класичного (ідеального газу) з попереднього параграфу, ввівши деякі позначення

$$\mu = k_0 T \ln \frac{V'_Q}{V_1}, \quad (20.9)$$

де

$$V'_Q = \left( \frac{\pi \hbar^2}{2m k_0 T} \right)^{3/2} \quad (20.10)$$

Середня довжина хвилі де-Бройля

$$\langle \lambda_B \rangle = \frac{h}{m V_0} = \left( \frac{h^2}{3m k_0 T} \right)^{1/2} \quad (20.11)$$

отже

$$V'_Q = \text{const} [\langle \lambda_B \rangle]^3 \quad (20.12)$$

$V'_Q$  - квантовий об'єм

Нехай  $a_0$  - характерний розмір (довжина пробігу) частинки Якщо  $a_0 \sim \lambda_B$  то необхідно враховувати хвильові властивості. Насправді ж у нас

$$a_0 \gg \lambda_B, \quad V_1 \gg V'_Q \quad (20.13)$$

$$\mu \sim 3k_0 T \ln \left( \frac{\langle \lambda_B \rangle}{a_0} \right) < 0 \quad (20.14)$$

Знайдемо ентропію системи:

$$\mu = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} \quad (20.15)$$

$$\frac{\mu}{T} = f(E, V, N) \quad (20.16)$$

$$S(E, V, N) - \underbrace{S(E, V, 0)}_{=0} = - \int_0^N \frac{\mu}{T} dN' \quad (20.17)$$

$$S(E, V, N) = - \int_0^N k_0 \ln \left( \frac{N'}{V} \left( \frac{\pi \hbar^2}{2mk_0T} \right)^{\frac{3}{2}} \right) dN' \quad (20.18)$$

$$E = \frac{3}{2} N k_0 T \Rightarrow k_0 T = \frac{2}{3} \frac{E}{N} \quad (20.19)$$

підставимо цю рівність в (20.18) одержимо

$$S(E, V, N) = -k_0 \int_0^N \ln \left[ \frac{N'^{\frac{5}{2}}}{V E^{\frac{3}{2}}} \left( \frac{\pi \hbar^2}{4m} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (20.20)$$

Провівши інтегрування одержимо:

$$S(E, V, N) = -k_0 N \left\{ \frac{5}{2} (\ln N - 1) + \ln \left( \frac{1}{V} \left( \frac{3\pi \hbar^2}{4mE} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right\} \quad (20.21)$$

або

$$S(E, V, N) = k_0 N \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{V_1}{V_Q} e^{\frac{5}{2}} \right) \right\} \quad (20.22)$$

Одержали формулу Сакура-Тетроде

$$S(E, V, N) = k_0 N \ln \left( \frac{V_1}{V_Q} \right) \quad (20.23)$$

де  $V_Q = \frac{V_Q'}{e^{\frac{5}{2}}}$

оскільки

$$S = k_0 \ln \Omega \quad (20.24)$$

то

$$\Omega = \left( \frac{V_1}{V_Q} \right)^N \quad (20.25)$$

$\Omega$ -кількість доступних станів

$$V_1 \gg V_Q \quad (20.26)$$

Позначимо

$\Omega_1 = \frac{V_1}{V_Q}$  - кількість доступних станів, що займає частинка в об'ємі  $V_1$

$$\Omega = \Omega_1^N \quad (20.27)$$

Теплоємність при сталому об'ємі

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (20.28)$$

Підставимо (20.23) і зваживши, що

$$V_Q \sim \left( \frac{1}{T} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (20.29)$$

одержимо

$$C_V = \frac{3}{2} k_0 N \quad (20.30)$$

## 20.1 Парадокс Гіббса.

$$S_0 - S_1 - S_2 \neq 0 = k_0 \ln 2 \quad (20.31)$$

$S_0$ -ентропія всього об'єму  
 $S_1, S_2$ -ентропія його частин

V/2, N/2	V/2, N/2
1	2

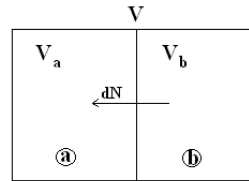
$$S_0 = k_0 N \ln \left( \frac{V}{NV_Q} \right) \quad (20.32)$$

$$S_1 = k_0 \frac{N}{2} \ln \left( \frac{V/2}{N/2V_Q} \right) = \frac{k_0 N}{2} \ln \left( \frac{V}{NV_Q} \right) \quad (20.33)$$

$$S_2 = S_1 \Rightarrow S_0 = S_1 + S_2 \quad (20.34)$$

одержали прадоксальний на перший погляд результат

$$N_a^0 = \frac{V_a}{V} N, N_b^0 = \frac{V_b}{V} N \quad (20.35)$$



$$\begin{aligned} N_a &= N_a^0 + \Delta N \\ N_b &= N_b^0 - \Delta N \end{aligned} \quad (20.36)$$

$$S_a = k_0 (N_a^0 + \Delta N) \ln \left( \frac{V_a}{(N_a^0 + \Delta N) V_Q} \right) \quad (20.37)$$

$$S_b = k_0 (N_b^0 - \Delta N) \ln \left( \frac{V_b}{(N_b^0 - \Delta N) V_Q} \right) \quad (20.38)$$

$$\begin{aligned} N_a + N_b &= N_a^0 + N_b^0 = 0 \\ V_a + V_b &= V \end{aligned} \quad (20.39)$$

$$\Delta S = S_0 - S_a - S_b \quad (20.40)$$

Підставимо сюди (20.37) (20.38) і зважимо, що

$$|\Delta N| \ll N_a, N_b \quad (20.41)$$

одержимо

$$\Delta S = \left( \frac{3}{2} N k_0 \right) \left( \frac{V^2}{V_a V_b} \right) \left( \frac{\Delta N}{N} \right)^2 \quad (20.42)$$

Отже коли  $\Delta N \neq 0$  то  $\Delta S > 0$

$$\Delta S = S_0 - S_a - S_b > 0 \Rightarrow S_0 > S_a + S_b \quad (20.43)$$

Тобто ентропія зменшилась.

## 21 Ідеальний Фермі-газ. Електрони в металі.

Розглянемо зразок металу з концентрацією атомів  $N_0$ , валентністю  $Z_0$  у об'ємі  $V$ . Концентрація вільних електронів у такому зразку -  $N_0 \cdot Z_0$ .

Звичайно більшість електронів у атомі є сильно зв'язаними, формуючи *кери* атома, який є електронною хмарою, що екранує ядро (наприклад, Na має 11 електронів, серед яких лише один є слабкозв'язаним, заекрановане таким чином ядро має заряд +1). При цьому відстань між кернами у металі має розміри порядку розміру, власне, керну.

Складність розв'язання задачі руху електрона в металі пов'язана із тим, що слабколокалізований електрон на своєму шляху перетинає велику кількість областей впливу кернів, які являють собою складний потенціальний профіль. Для розгляду цієї задачі використаємо ряд спрощень: розглядатимемо задачу як одночастинкову, використаємо поняття ефективної маси та ефективного потенціалу, який включатиме в себе як взаємодію з іншими електронами, так і з кернами атомів ґратки. Рівняння Шредінгера для такого випадку набуває вигляду:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta\psi + U_{ef}(\vec{r})\psi = E \cdot \psi. \quad (21.1)$$

Вважаємо також, що потенціальна енергія поза металом (робота виходу з нього) є дуже великою, це дозволяє накласти таку межу умову на  $\psi$ -функцію:

$$\psi|_{\Gamma} = 0, \quad (21.2)$$

де  $\Gamma$  - край розглядуваного зразка.

$V = L_x L_y L_z$  та зробивши усереднення по шляху електрона і змістивши початок відліку енергії, вважатимемо  $U_{ef} = 0$ .

Таким чином, отримуємо:

$$\psi(\vec{r}) = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z). \quad (21.3)$$

Введення граничної умови 21.2 дозволяє звести задачу до випадку нескінченного простору, зацикливши розглядуваний об'єм по кожному з напрямків. Математично така умова називається граничною умовою Борна-Кармана і має вигляд:

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L_x, y, z) = \psi(x, y + L_y, z) = \psi(x, y, z + L_z). \quad (21.4)$$

Почергово покладаючи дві з трьох компонент хвильового вектора рівними нулю, отримуємо умову на хвильові вектори, наприклад:  $k_y = k_z = 0 \Rightarrow e^{ik_x x} = e^{ik_x(x+L_x)}$ . Аналогічно одержуємо:

$$\begin{cases} k_x L_x = 2\pi m_x & m_x \in \mathfrak{R} \\ k_y L_y = 2\pi m_y & m_y \in \mathfrak{R} \\ k_z L_z = 2\pi m_z & m_z \in \mathfrak{R} \end{cases}$$

Таким чином, мінімальна можлива зміна  $\Delta k_i = \frac{2\pi}{L_i}$ .

Звичайна дисперсійна залежність з урахуванням ефективної маси має вигляд:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (21.5)$$

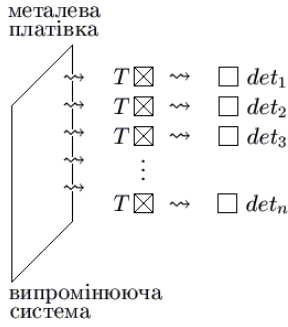
отже, знаючи розв'язки для хвильового вектора, одержуємо енергетичний спектр електронів у металі. Дозволені значення енергії виявляються дискретними через дискретність розв'язків хвильового вектора.

Границя, яка у енергетичному спектрі відокремлює заповнені рівні від незаповнених називається рівнем Фермі і позначається  $E_f$ . При цьому сфера з центром у початку координат системи хвильових векторів і радіусом такої довжини  $k_f$ , якій відповідає  $E_f$ , називається сферою Фермі.



## 22 Ідеальний Бозе-газ. Теплове випромінювання

Прикладом ідеального Бозе-газу є газ фотонів.



У системі, що зображена на малюнку буде проводити усереднення по ансамблю в кожен момент часу сигналу з усіх детекторів (позначено  $det$ ). Такий підхід не є суто теоретичним. Наприклад, той самий ефект має система реєстрації, що складається із вузькосмуговою фільтра (на частоті  $\omega_0$ ), збиральної лінзи та одного детектора, що знаходиться у фокусі лінзи.

Нехай детектори реєструють величину електричного поля. Тоді

$$E(t) = \sum_{\vec{r}_n} A_n(\vec{r}_n, t) \cos(\omega_0 t + \varphi_n) \quad (22.1)$$

$$E(t) = A(t) \cos(\omega_0 t + \varphi(t)) \quad (22.2)$$

У формулі (22.2) величини  $A(t)$  і  $\varphi(t)$  мають випадковий характер. Якщо усереднити по ансамблю, а не по часу, то

$$\langle E(t) \rangle = 0, \quad (22.3)$$

звіки впливає, що якщо  $\langle A(t) \rangle \neq 0$ , то

$$\langle \varphi(t) \rangle = 0 \quad (22.4)$$

$$\langle \cos(\varphi(t)) \rangle = 0 \quad (22.5)$$

Врахувавши це можемо записати (символом  $\hat{\phantom{a}}$  позначено величини, що флюктуують):

$$\hat{E}(t) = \hat{a}(t) \cos \omega_0 t - \hat{b}(t) \sin \omega_0 t, \quad (22.6)$$

де введено позначення *квадратурних компонент*

$$a(t) = A(t) \cos \varphi(t) \quad b(t) = A(t) \sin \varphi(t) \quad (22.7)$$

Із таких позначень впливає, що

$$\langle a(t) \rangle = \langle b(t) \rangle = 0 \quad (22.8)$$

Розглянемо корелятор другого порядку

$$B(\tau) = \langle E(t)E(t + \tau) \rangle = \langle EE_\tau \rangle \quad (22.9)$$

Оскільки випадковий процес є стаціонарним, то значення корелятора (22.9) залежить лише від різниці в часі. Розпишемо цей корелятор:

$$B(\tau) = \frac{1}{2} [\langle aa_\tau \rangle + \langle bb_\tau \rangle] \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} [\langle ba_\tau \rangle - \langle ab_\tau \rangle] \sin \omega_0 t + \\ \frac{1}{2} [\langle aa_\tau \rangle - \langle bb_\tau \rangle] \cos(2\omega_0 t - \omega_0 \tau) + \frac{1}{2} [\langle ba_\tau \rangle + \langle ab_\tau \rangle] \sin(2\omega_0 t + \omega_0 \tau) \quad (22.10)$$

Оскільки  $B$  залежить лише від  $\tau$ , то два останні доданки (ті, що містять  $t$ ) повинні дорівнювати нулю одночасно. Це буде за умов:

$$\langle aa_\tau \rangle = \langle bb_\tau \rangle \quad (22.11)$$

$$\langle ba_\tau \rangle = -\langle ab_\tau \rangle \quad (22.12)$$

Поклавши у (22.12)  $\tau = 0$ , отримаємо:

$$\langle a(t)b(t) \rangle = 0 \quad (22.13)$$

А із (22.11) при  $\tau = 0$  маємо

$$\langle a^2(t) \rangle = \langle b^2(t) \rangle = \sigma^2 \quad (22.14)$$

$a(t)$  і  $b(t)$  – незалежні. Якщо врахувати, що  $\langle a(t) \rangle \langle b(t) \rangle = 0$ , отримаємо

$$\langle a(t)b(t) \rangle = \langle A(t) \cos \varphi(t) A(t) \sin \varphi(t) \rangle = \\ \left\langle A^2(t) \frac{\sin 2\varphi(t)}{2} \right\rangle = \langle A^2(t) \rangle \left\langle \frac{\sin 2\varphi(t)}{2} \right\rangle = 0$$

Оскільки  $a$  і  $b$  – незалежні величини, для ймовірності справедлива формула:

$$w(a, b) = w(a)w(b) \quad (22.15)$$

Процес, що розглядається, є результат суми багатьох із розподілом Гауса:

$$w(a) = C_a \exp \left[ -\frac{a^2}{2a_p^2} \right] \\ w(b) = C_b \exp \left[ -\frac{b^2}{2b_p^2} \right] \quad (22.16)$$

Із (22.14), врахувавши (22.16), можемо отримати

$$\langle a^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} a^2 w(a) da = a_p^2 = \sigma^2 \quad (22.17)$$

$$\langle b^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} b^2 w(b) db = b_p^2 = \sigma^2 \quad (22.18)$$

Отже,  $a_p^2 = b_p^2 = \sigma^2$ . З умови нормування знаходимо, що  $C_a = C_b = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}$ . В результаті маємо нормальні розподіли:

$$\begin{aligned} w(a) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{a^2}{2\sigma^2}\right] \\ w(b) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{b^2}{2\sigma^2}\right] \end{aligned} \quad (22.19)$$

Підставивши (22.19) до (22.15), остаточно маємо сумарний розподіл:

$$w(a, b) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left[-\frac{a^2 + b^2}{2\sigma^2}\right] \quad (22.20)$$

Але нас цікавить ймовірність того, що детектор покаже певні значення параметрів  $A$  та  $\varphi$  (формула (22.2)), тому, користуючись розподілом  $w(a, b)$ , знайдемо розподіл  $w(A, \varphi)$ .

$$\begin{aligned} a^2 + b^2 &= A^2(t) (\cos^2 \varphi(t) + \sin^2 \varphi(t)) = A^2(t) \\ w(a, b) &= \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left[-\frac{A^2}{2\sigma^2}\right] \end{aligned}$$

Природньо припустити, що  $w(A, \varphi) \sim w(a, b)$ . Введемо коефіцієнт пропорційності  $K$ :

$$w(A, \varphi) = K \cdot w(a, b) \quad (22.21)$$

Нашою кінцевою метою є знаходження окремих залежностей  $w(A)$  і  $w(\varphi)$ . Але спочатку знайдемо коефіцієнт зв'язку  $K$ . Для цього згадаємо, що нові змінні виражаються через старі:  $a(A, \varphi)$ ,  $b(A, \varphi)$ . Запишемо умови нормування та проведемо заміну під інтегралом:

$$\iint_{-\infty}^{+\infty} w(a, b) da db = 1 \quad (22.22)$$

$$\iint_{-\infty}^{+\infty} w(A, \varphi) dA d\varphi = 1 \quad (22.23)$$

$$\iint_{-\infty}^{+\infty} w(a, b) da db = \iint w(a(A, \varphi), b(A, \varphi)) \left| \frac{\partial(a, b)}{\partial A \partial \varphi} \right| dA d\varphi \quad (22.24)$$

Перетворимо окремо *якобіан переходу*:

$$\begin{aligned} J = \left| \frac{\partial(a, b)}{\partial A \partial \varphi} \right| &= \left\| \begin{array}{cc} \frac{\partial a}{\partial A} & \frac{\partial a}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial b}{\partial A} & \frac{\partial b}{\partial \varphi} \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{cc} \cos \varphi(t) & -A(t) \sin \varphi(t) \\ \sin \varphi(t) & A(t) \cos \varphi(t) \end{array} \right\| = \\ &A(t) \cos^2 \varphi(t) + A(t) \sin^2 \varphi(t) = A(t) \quad (22.25) \end{aligned}$$

Отже,

$$\iint w(a, b) da db = \iint w(A, \varphi) A dA d\varphi,$$

звідки робимо висновок, що  $K = A$  або  $w(A, \varphi) = A \cdot w(a, b)$ . Остаточно:

$$w(A, \varphi) = \frac{A}{2\pi\sigma^2} \exp\left[-\frac{A^2}{2\sigma^2}\right] \quad (22.26)$$

Оскільки  $A$  та  $\varphi$  – незалежні, то

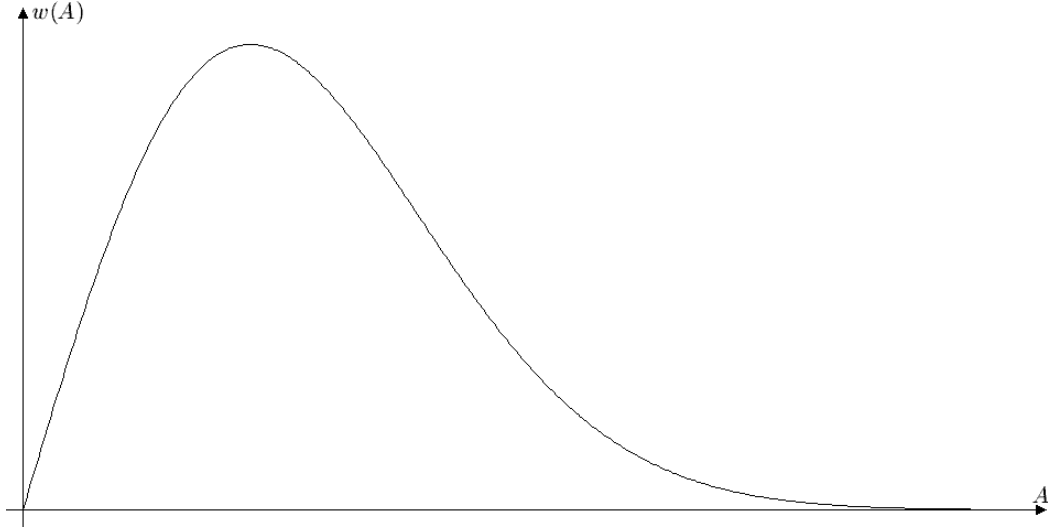
$$w(A, \varphi) = w(A)w(\varphi), \quad (22.27)$$

що одразу дає таке розщеплення:

$$w(\varphi) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} w(\varphi) d\varphi = 1 \quad (22.28)$$

$$w(A) = \frac{A}{\sigma^2} \exp\left[-\frac{A^2}{2\sigma^2}\right] \quad (22.29)$$

Отже,  $\varphi$  розподілена рівномірно, а  $A$  має розподіл Релея (22.29). Він має наступний вигляд:



Більшу значущим виміром є амплітуда, а не фаза. Фаза кожної з випромінюваних хвиль буде різнитися. Фотодетектор, наприклад, діє як усереднювач по фазі. Тому введемо до розгляду інтенсивність:

$$I = C_1 \langle E^2 \rangle_{A, \varphi} = C_1 \langle A^2(t) \rangle \langle \cos^2(\omega_0 t + \varphi(t)) \rangle = \frac{1}{2} C_1 \langle A^2(t) \rangle$$

Розглянемо *миттєву інтенсивність*:

$$I = \frac{1}{2}C_1A^2(t) \quad (22.30)$$

Тепер знайдемо ймовірність появи деякої інтенсивності  $w(I)$ . Запишемо умову нормування:

$$\int_0^{\infty} w(I)dI = \int_0^{\infty} w(I)d\left(\frac{1}{2}C_1A^2(t)\right) = C_1 \int_0^{\infty} w(I)AdA = 1 = \int_0^{\infty} w(A)dA$$

Звідки видно, що  $C_1Aw(I) = w(A)$ . Тоді остаточно

$$w(I) = w(A)\frac{1}{C_1A} = C_2 \exp\left[-\frac{A^2}{2\sigma^2}\right] \quad (22.31)$$

Покажемо, що  $\sigma^2 = \langle I \rangle$ . Переозначимо інтенсивність як

$$I = \langle \hat{I} \rangle_{\varphi} = \frac{C_1}{2}A^2 \quad (22.32)$$

Шукатимемо залежність у вигляді:

$$w(I) = f(I) \exp\left[-\frac{I}{C_1\sigma^2}\right] \quad (22.33)$$

Запишемо ще раз умови нормування, врахувавши (F.9):

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} w(A)dA = 1 & \quad \int_0^{\infty} \frac{A}{\sigma^2} \exp\left[-\frac{A^2}{2\sigma^2}\right] dA = 1 \\ \int_0^{\infty} w(I)dI = 1 & \quad \int_0^{\infty} f\left(\frac{A}{2\sigma^2}\right) \exp\left[-\frac{A^2}{2\sigma^2}\right] \frac{C_1}{2}2AdA = 1 \end{aligned} \quad (22.34)$$

Порівнюючи вирази у (22.34), робимо висновок, що  $f = const$  (не залежить від інтенсивності). Тоді із умови нормування знаходимо

$$f = \frac{1}{C_1\sigma^2} \quad (22.35)$$

Підставимо (22.35) у (F.9) та знайдемо середню інтенсивність:

$$w(I) = \frac{1}{C_1\sigma^2} \exp\left[-\frac{I}{C_1\sigma^2}\right] \quad (22.36)$$

$$\langle I \rangle = \int_0^{\infty} Iw(I)dI = C_1\sigma^2 \quad (22.37)$$

Підставивши (22.37) у (22.36), отримуємо остаточно розподіл інтенсивності теплового випромінювання:

$$w(I) = \frac{1}{\langle I \rangle} \exp \left[ -\frac{I}{\langle I \rangle} \right] \quad (22.38)$$

Визначимо дисперсію розподілу (22.38).

$$\langle (\Delta I)^2 \rangle = \langle (I - \langle I \rangle)^2 \rangle = \langle I^2 \rangle - (\langle I \rangle)^2 \quad (22.39)$$

$$\langle I^2 \rangle = \int_0^{\infty} I^2 w(I) dI = 2 (\langle I \rangle)^2 \quad (22.40)$$

Тоді *відносна дисперсія* теплового випромінювання буде

$$\delta I = \frac{\sqrt{\langle (\Delta I)^2 \rangle}}{\langle I \rangle} = 1 \quad (22.41)$$

Цей результат справедливий для будь-якого Бозе-газу.

## 23 Термодинамічні потенціали

Згадаємо основні формули термодинаміки:

$$dA = pdV, \quad dQ = TdS \quad (23.1)$$

### • Повна внутрішня енергія (термодинамічний потенціал)

$$dE = TdS - pdV \quad (23.2)$$

Як бачимо це є повний диференціал, тобто його ми можемо представити так:

$$E = E(S, V) \Rightarrow dE = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV \quad (23.3)$$

Якщо зрівняти між собою формули (23.2) та (23.3), то неважко впевнитись у тому, що вирази для тиску і температури матимуть вигляд:

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \quad p = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (23.4)$$

- Вільна енергія

$$F = E - TS \quad (23.5)$$

Відповідний диференціал, з урахуванням (23.2):

$$dF = dE - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT = f(T, V) \quad (23.6)$$

По аналогії із формулою (23.3), маємо:

$$F = F(T, V) \Rightarrow dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \quad (23.7)$$

Із порівняння (23.7) і (23.6)

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (23.8)$$

- Потенціал Гіббса

$$\Phi = F + pV = G \quad (23.9)$$

З урахуванням (23.7)

$$d\Phi = -SdT - pdV + pdV + Vdp = Vdp - SdT = f(T, p) \quad (23.10)$$

По аналогії із формулою (23.3), маємо:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad (23.11)$$

Із порівняння (23.10) і (23.11)

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad (23.12)$$

- Ентальпія

$$H = E + pV \quad (23.13)$$

З урахуванням (23.2)

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp = f(S, p) \quad (23.14)$$

По аналогії із формулою (23.3), маємо:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp \quad (23.15)$$

Із порівняння (23.14) і (23.15)

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad T = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (23.16)$$

- Всі потенціали - еквівалентні. Наприклад хіміки користуються термодинамічним потенціалом Гіббса (в якості інтегралу руху) - характеристика реакції.
- Якщо в нас є ізобарний процес, то ентальпія характеризуватиме к-сть енергії, що виділяється.
- Потенціали визначаються з точністю до константи нормування.

V, p - механічні змінні	V	S
S, T - термодинамічні змінні	p	T

*Співвідношення Ейлера*

$$df(x, y) = A_x dx + A_y dy \quad (23.17)$$

$$A_x = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}, \quad A_y = \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \quad (23.18)$$

$$\frac{\partial A_x}{\partial y} = \frac{\partial A_y}{\partial x} \quad (23.19)$$

Тобто, потенціал є повним, коли виконуються вищенаведені умови. Користуючись цими умовами, можемо отримати такі співвідношення по

приведеним вище потенціалам:

$\frac{\partial T}{\partial V} = -\frac{\partial p}{\partial S}$	$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial p}{\partial T}$
$\frac{\partial S}{\partial p} = -\frac{\partial V}{\partial T}$	$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial S}$

Вільна енергія відіграє важливу роль в статистичній фізиці.

$$F = E - TS$$



$$S = -k_0 \sum_n w_n \ln w_n, w_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{k_0 T}\right) \quad (23.20)$$

Підставляючи одне в інше, маємо  $S = -k_0 \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_0 T}} \left[-\ln Z + \frac{E_n}{k_0 T}\right]$

Звідси ми можемо остаточно отримати формулу для ентропії:

$$S = \frac{E}{T} + k_0 \ln Z \quad (23.21)$$

Підставляючи у формулу для вільної енергії (23.21), отримуємо остаточно:

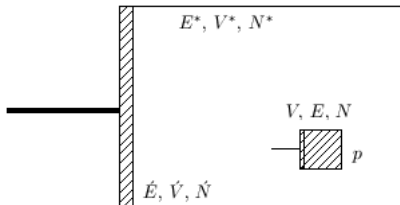
$$F = -k_0 T \ln Z \quad (23.22)$$

І наостанок - коли з формули (23.22) виразити стат. суму, то загальний вигляд для  $w_n$  буде такий:

$$w_n = \exp\left(\frac{F - E_n}{k_0 T}\right) \quad (23.23)$$

## 24 Термодинамічні флуктуації

На малюнку показано замкнену, нефлуктуючу систему  $A^*$ , для якої характерні такі залежності:



$$\begin{aligned} E^* &= E + \dot{E} = const_1 && \text{Тут па} \\ V^* &= V + \dot{V} = const_2 \\ N^* &= N + \dot{N} = const_3 \end{aligned} \quad (24.1)$$

параметри  $\dot{E}$ ,  $\dot{V}$ ,  $\dot{N}$  - описують термостат, а параметри  $E$ ,  $V$ ,  $N$  - описують флуктуючу систему (малий об'єм). Вважатимемо флуктуації малими настільки, що при зміні об'єму тиск міняється на невелику величину і значення тиску можемо усереднювати. Слід відмітити, що флуктуації по малому об'єму ( $E$ ,  $V$ ,  $N$ ) більші ніж по великому (у відносних одиницях - абсолютна величина ж неміняється). Косервативна система описується мікромканонічним розподілом Гіббса. Отже,

$$W(E^*, x) = C^* \Omega^*(E^*, x) \quad (24.2)$$

Де  $\Omega^*(E^*, x)$  - ступінь виродження, а  $x$  - параметр, що характеризує систему. Згадаємо формульне означення ентропії:

$$S^* = k \ln \Omega^* \quad (24.3)$$

Виразимо звідси ступінь виродження і підставимо у формулу (24.2). Отримаємо:

$$W(x) = C^* e^{-\frac{S^*(x)}{k}} \quad (24.4)$$

Дана формула характеризує імовірність появи параметра  $x$  в системі. Користуючись властивістю адитивності ентропій термостату та флуктуючої підсистеми, знайдемо ентропію системи:

$$S^* = S + \acute{S} \quad (24.5)$$

Розглянемо параметр  $x$  як деяке середнє значення та адитивну флуктуацію (адже ми розглядаємо наявність флуктуючої підсистеми):

$$x = \bar{x} + \Delta x \quad (24.6)$$

Підставляючи формулу (24.5) у вираз для мікроканонічного розподілу Гіббса, матимемо:

$$W(x) = C^* e^{-\frac{S(x) + \acute{S}(x)}{k}} \quad (24.7)$$

По аналогії із (24.6) і таким же поясненням можемо представити вирази для ентропій у вигляді:

$$\begin{aligned} S &= \bar{S} + \Delta S \\ \acute{S} &= \bar{\acute{S}} + \Delta \acute{S} \end{aligned} \quad (24.8)$$

Підставляючи вище записані формули до (24.7), перепишемо  $W(x) = W_0 + \Delta W$ , де

$$W_0 = C^* e^{-\frac{\bar{S}(x) + \bar{\acute{S}}(x)}{k}}, \quad \Delta W = e^{-\frac{\Delta S + \Delta \acute{S}}{k}} \quad (24.9)$$

$W_0$  - імовірність реалізації середнього значення.  $\Delta W$  - величина, що пов'язана з імовірністю флуктуації. Прийmemo  $x = E, V$  та згадаємо формули (24.1). Тоді по аналогії з формулами (24.8) (далекі частинки слабо впливають одна на одну), маємо:

$$\begin{aligned} E &= \bar{E} + \Delta E \\ \acute{E} &= \bar{\acute{E}} + \Delta \acute{E} \end{aligned} \quad (24.10)$$

Оскільки  $E, V$  - змінні, то  $S = S(E, V) = S(E, V, N = const)$ . Як вже було вище сказано - флуктуації малі, а тому потрібно було б розкласти в ряд по  $E$  та  $V$ , але ми зробимо дещо по-іншому і розкладемо  $E = E(S, V)$ :

$$E = E(\bar{S} + \Delta S, \bar{V} + \Delta V) = E_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\bar{S}} \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\bar{V}} \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_{\bar{S}} \Delta S^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{\bar{V}} \Delta V^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_{\bar{S}\bar{V}} \Delta S \Delta V + \dots \quad (24.11)$$

Коли ми проведемо усереднення та знехтуємо усіма членами, порядок яких вищий ніж другий (в силу того, що, як уже було сказано - флуктуації малі), врахуємо також рівність нулю середніх приростів об'єму та ентропії, то одержимо:

$$\bar{E} = E_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_{\bar{S}} \Delta S^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{\bar{V}} \Delta V^2 \quad (24.12)$$

Згадаємо вирази для тиску та температури:

$$T_0 = T(\bar{S}, \bar{V}) = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\bar{S}}, \quad p_0 = p(\bar{S}, \bar{V}) = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\bar{V}} \quad (24.13)$$

Як можемо помітити  $E_0 = E(\bar{S}, \bar{V}) \neq \bar{E}$ . Підставляючи формули (24.13) у (24.11) і тепер розглянемо  $\Delta E = E - \bar{E}$ , ввівши позначення  $\delta E = E_0 - \bar{E}$ :

$$\Delta E = \delta E + T_0 \Delta S - p_0 \Delta V + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_{\bar{S}} \Delta S + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_{\bar{S}\bar{V}} \Delta V \right] \Delta S + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{\bar{V}} \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_{\bar{S}\bar{V}} \Delta S \right] \Delta V \quad (24.14)$$

Скориставшись формулами (24.13) перепишемо вирази:

$$\frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_{\bar{S}} \Delta S + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_{\bar{S}\bar{V}} \Delta V \right] \Delta S = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\bar{S}} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{\bar{V}} \Delta V == \Delta T(S, V) \quad (24.15)$$

Аналогічно для виразу:

$$\frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_{\bar{S}} \Delta S + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_{\bar{S}\bar{V}} \Delta V \right] \Delta S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\bar{V}} \Delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{\bar{S}} \Delta S == -\Delta p(S, V) \quad (24.16)$$

Таким чином

$$\Delta E = \delta E + T_0 \Delta S - p_0 \Delta V + \frac{1}{2} (\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V) \quad (24.17)$$

Аналогічно для термостату:

$$\Delta \acute{E} = \delta \acute{E} + T_0 \Delta \acute{S} - p_0 \Delta \acute{V} + \frac{1}{2} (\Delta \acute{T} \Delta \acute{S} - \Delta \acute{p} \Delta \acute{V}) \quad (24.18)$$

Запишемо закономірну властивість взаємодії підсистеми з термостатом

$$\Delta \acute{E} = -\Delta E, \quad \Delta \acute{V} = -\Delta V \quad (24.19)$$

Виразимо частково  $\Delta S$ ,  $\Delta \acute{S}$  з рівностей (24.17), (24.18):

$$\Delta S = \frac{1}{T_0} \left[ \Delta E - \delta E + p_0 \Delta V - \frac{1}{2} (\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V) \right] \quad (24.20)$$

По аналогії

$$\Delta \acute{S} = \frac{1}{T_0} \left[ \Delta \acute{E} - \delta \acute{E} + p_0 \Delta \acute{V} - \frac{1}{2} (\Delta \acute{T} \Delta \acute{S} - \Delta \acute{p} \Delta \acute{V}) \right] \quad (24.21)$$

Тепер додамо (24.20), (24.21), отримаємо:

$$\begin{aligned} \Delta S + \Delta \acute{S} = -\frac{1}{T_0} \left[ (\delta E + \delta \acute{E}) + \frac{1}{2} (\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (\Delta \acute{T} \Delta \acute{S} - \Delta \acute{p} \Delta \acute{V}) \right] \end{aligned} \quad (24.22)$$

Скористаємось законом Бойля-Маріотта і для флуктуючої системи, і для термостата:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta p}{p_0} &= \frac{\Delta V}{V} \\ \frac{\Delta \acute{p}}{\acute{p}_0} &= \frac{\Delta \acute{V}}{\acute{V}} \end{aligned} \quad (24.23)$$

Поділимо почленно один на другий вирази (флуктуюча система та термостат), після спрощень, та взявши до уваги те, що  $\frac{\Delta V}{V} \ll \frac{\Delta \acute{V}}{\acute{V}}$ , побачимо, що

$$\Delta \acute{p} = \frac{\frac{\Delta V}{V}}{\frac{\Delta \acute{V}}{\acute{V}}} \Delta p \quad (24.24)$$

І  $\Delta p \ll \Delta p$ . Таким чином ми можемо знехтувати  $\Delta p$  у формулах (24.20), (24.21):

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{1}{T_0} \left[ \Delta E - \delta E + p_0 \Delta V - \frac{1}{2} (\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V) \right] \\ \Delta \dot{S} &= \frac{1}{T_0} \left[ \Delta \dot{E} - \delta \dot{E} + p_0 \Delta \dot{V} - \frac{1}{2} \Delta \dot{T} \Delta \dot{S} \right]\end{aligned}\quad (24.25)$$

В силу закономірної властивості взаємодії підсистеми з термостатом (24.19) та малих флуктуацій, можемо у першому наближенні вважати  $\Delta S \approx \Delta \dot{S}$ .

Зробимо оцінку величини флуктуацій по відношенню до флуктуючої підсистеми та термостату:

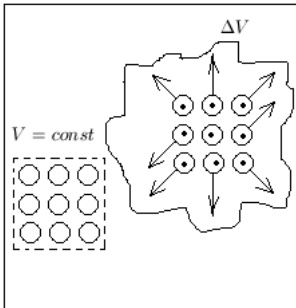
$$\begin{aligned}\frac{\Delta T}{T_0} &\sim \frac{\Delta E}{E_0} \\ \frac{\Delta \dot{T}}{T_0} &\sim \frac{\Delta \dot{E}}{E_0}\end{aligned}\quad (24.26)$$

Проробивши такі ж операції, що й у формулах (24.23), побачимо, що в силу закону Шарля при збільшенні об'єму росте температура і навпаки. Міркування аналогічні, що й у випадку (24.23) Тому  $\dot{E} \gg E$

$$\frac{\Delta \dot{T}}{\Delta T} = \frac{\Delta \dot{E}}{\Delta E} \frac{E}{\dot{E}} \quad (24.27)$$

Враховуючи все вищесказане ми можемо остаточно записати формулу:

$$\Delta W_n = C^* \exp \left[ -\frac{\Delta T \Delta S + \Delta p \Delta V}{2kT} \right] \quad (24.28)$$



Строго кажучи, неможна вважати  $E, V, N$  як незалежні змінні, якщо  $N = const$ , то флуктує об'єм, якщо  $V = const$ , то флуктує к-сть частинок. Всі вищепоказані викладки велись при  $N = const$ . Якщо б зафіксувати  $V = const$ , то отримали б

$$\Delta W_n = C^* \exp \left[ -\frac{\Delta T \Delta S + \Delta \mu \Delta N}{2kT} \right] \quad (24.29)$$

## 25 Застосування основної формули термодинамічних флуктуацій

Зробимо деякі припущення щодо фізичної системи, яка розглядається:

1. Кількість підсистем достатньо велика,  $N^* \gg 1$
2. Підсистеми є незалежними.

Тоді є застосовним розподіл Гауса:

$$\Delta w(x) \sim \exp \left[ -\frac{(\Delta x)^2}{2a_x^2} \right], \quad (25.1)$$

де  $\Delta x = x - \bar{x}$ . Характеристики системи можна поділити на дві незалежні групи величин:

- $P, V$  – механічні
- $T, S$  – термодинамічні

Нехай  $x$  та  $y$  – незалежні величини, тобто одна із групи механічних, а друга – із термодинамічних. Тоді можемо записати:

$$\Delta w(x, y) = \Delta w(x)\Delta w(y) \sim \exp \left[ -\frac{(\Delta x)^2}{2a_x^2} - \frac{(\Delta y)^2}{2a_y^2} \right], \quad (25.2)$$

де  $a_x^2$  та  $a_y^2$  – дисперсії величин  $x$  та  $y$ . Знайдемо ці показники дисперсії, скориставшись формулами (25.1) та (25.2). Оберемо  $T$  і  $V$  в якості незалежних змінних. Тоді, вважаючи кількість частинок  $N$  сталою, можемо записати *основну формулу термодинамічних флуктуацій*:

$$\Delta w_N \cong C_0 \exp \left[ \frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2k_0 T} \right] \quad (25.3)$$

Тут  $\Delta w_N = \Delta w_N(\Delta V, \Delta T)$  – функція від двох незалежних змінних. Дві інші величини – тиск та ентропія – є функціями від обраних нами незалежних величин – об'єму та температури. Тобто  $P = P(V, T)$  та  $S = S(V, T)$ . Врахувавши це, можемо записати так:

$$\left. \begin{aligned} \Delta P &= \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V \\ \Delta S &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V \end{aligned} \right\} \quad (25.4)$$

Тепер підставимо “розклади” (25.4) в основну формулу (25.3):

$$\Delta w_N = C_0 \exp \left[ \frac{1}{2k_0 T} \left( \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T \Delta V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V (\Delta T)^2 - \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta T \Delta V \right) \right] \quad (25.5)$$

Підставляючи співвідношення Максвелла

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (25.6)$$

у формулу (25.5), отримуємо:

$$\Delta w_N = C_0 \exp \left[ \frac{1}{2k_0 T} \left( \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V (\Delta T)^2 \right) \right] \quad (25.7)$$

Порівнюючи вигляд формули (25.7) із (25.2), можемо зробити висновок, що:

$$a_T^2 = -\frac{k_0 T}{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \quad a_V^2 = \frac{k_0 T}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} \quad (25.8)$$

Згадаємо, що  $a_T^2$  і  $a_V^2$  – показники дисперсії розподілу Гауса, а отже, за означенням дисперсії:

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle \equiv a_V^2 = -k_0 T \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (25.9)$$

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle \equiv a_T^2 = k_0 T \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{k_0 T^2}{T \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V} = \frac{k_0 T^2}{C_V} \quad (25.10)$$

При розгляді кореляторів слід зазначити, що корелятор двох незалежних змінних дорівнює нулю:

$$\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0 \quad (25.11)$$

Для прикладу розглянемо ідеальний газ. Для нього справедливі такі співвідношення:

$$PV = Nk_0 T \quad (25.12)$$

$$C_V = \frac{3}{2} Nk_0 \quad (25.13)$$

Тоді, підставляючи (25.12) і (25.13) у (25.10), маємо:

$$\frac{\langle (\Delta T)^2 \rangle}{T^2} = \frac{k_0 T^2}{T^2 C_V} = \frac{k_0}{\frac{3}{2} Nk_0} = \frac{2}{3} \frac{1}{N} \quad (25.14)$$

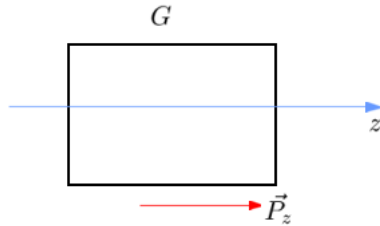
Отже, відносна флуктуація температури  $\delta T = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ . Тепер розглянемо флуктуацію об'єму. Виражаючи об'єм через тиск у (25.12) та підставляючи до (25.9), маємо:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta V)^2 \rangle &= -k_0 T \left( \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{N k_0 T}{P} \right) \right)_T = -\frac{k_0^2 T^2 N}{P^2} = -\frac{V^2}{N} \\ \frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle}{V^2} &= \frac{1}{N} \end{aligned} \quad (25.15)$$

Відносна флуктуація об'єму  $\delta V = \frac{1}{\sqrt{N}}$ .

## 26 Сегнетоелектрики (Термодинамічна теорія, фазові переходи)

### 26.1 Термодинамічна теорія



Означимо  $T$  - температура,  $p$  - тиск в системі. Будемо застосовувати термодинамічний потенціал Гіббса  $G(T, p, \xi)$ . Будемо досліджувати сегнетоелектрики на прикладі п'єзоелектриків. Так як для будь-якого процесу притаманне певне оптимальне значення, то в даному випадку ми шукатимемо оптимальне значення зміщення  $\xi$ .

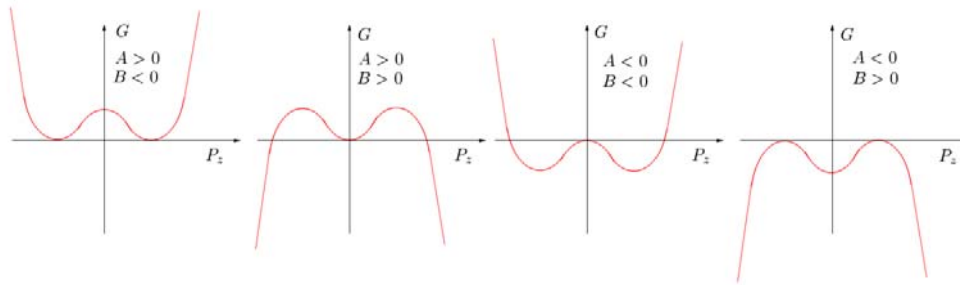
Для цього потрібно розв'язати звичайну задачу на екстремум

$$\frac{\partial G(T, p, \xi)}{\partial \xi} = 0 \quad (26.1)$$

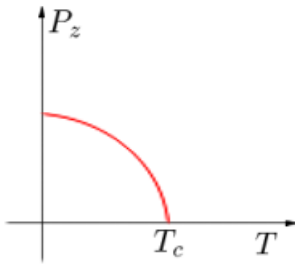
Звідси  $\xi_0 = \xi_0(T, p)$ . Як ми знаємо  $\xi \rightarrow P_z$  - поляризація вздовж осі  $z$  як величина узагальнююча, так як в кожній комірці сегнетоелектрика - своя поляризація і відповідне зміщення. Таким чином потенціал Гіббса перетворюється:

$$G \rightarrow G(T, p, P_z) = G_0(T, p) + A(T)P_z^2 + BP_z^4 + \dots \quad (26.2)$$





Ми здійснили розклад в ряд за степенями  $P_z$ . Оскільки сегнетоелектрикам притаманна ізотропія відносно напрямку прикладення зміщуючої сили, то функція  $G(T, p, P_z) = -G(T, p, -P_z)$ . Коефіцієнти розкладу і є функціями тиску та температури. Вважатимемо, що залежність від температури коефіцієнта  $B$  слабка і ми нею нехтуємо. З показаних графіків - другий та четвертий незадовільняють фізичності моделі, а перший та третій це - парафаза та сегнетофаза відповідно.



В так званій точці Кюрі, при  $A = 0$  існує перехід від сегнетофази до парафази. На малюнку показано залежність спонтанної поляризації від температури.

$$A = a_0(T - T_c), \quad a_0 > 0 \quad (26.3)$$

Виділимо окремо області сегнетофази та парафази:

$$T_{s/p} - T_c < 0, \quad A < 0$$

$$T_{p/p} - T_c > 0, \quad A > 0$$

Запишемо задачу на екстремум для  $G$

$$2AP_z + 4BP_z^3 = 0 \quad (26.4)$$

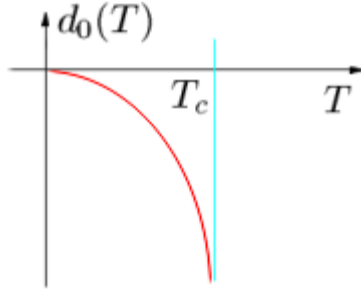
Звідси

$$P_z = \pm \sqrt{-\frac{A}{2B}} \quad (26.5)$$

Це буде вираз для спонтанної поляризації, адже таким чином досягається оптимального значення зміщення. Нас цікавить абсолютне значення спонтанної поляризації. Підставляючи формулу (26.3) в тільки що отриману формулу (26.5) та взявши модуль, матимемо:

$$|P_s| = \sqrt{\frac{a_0(T_c - T)}{2B}} \quad (26.6)$$

Якщо замість розглядати  $P_z$ , розглянути магнітний момент у теорії ферромагнетизму, то можна було б, формально з тих же положень описувати ферромагнетик.



Введемо поняття піроелектричного коефіцієнта - як відомо при підвищенні температури на поверхні піроелектрика виникає поверхневий заряд і поляризація на поверхні рівна густині цього заряду ( $|P_s|_{\Gamma} = \sigma_0$ ).

Тобто при нагріванні на величину  $\Delta T$  величина заряду прямопропорційно збільшується на  $\Delta\sigma$ . Формально це записується так:

$$\Delta\sigma = d_0\Delta T \quad (26.7)$$

Здійснивши граничний перехід у формулі (26.7), а також скориставшись вищеприведеним твердженням про поверхневу поляризацію:

$$d_0 = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta\sigma}{\Delta T} \Rightarrow d_0 = \left| \frac{dP_s}{dT} \right| \quad (26.8)$$

Підставляючи у формулу (26.8) значення поляризації (26.6), отримаємо

$$d_0(T) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{a_0}{2B(T_c - T)}} \quad (26.9)$$

Неважко помітити, що біля точки Кюрі піроелектричний ефект приймає своє максимальне значення.

Знаючи вираз для  $P_s$  (26.5), підставимо його у (26.2), отримаємо

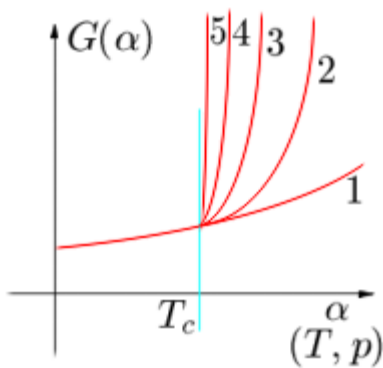
$$G(T) = \begin{cases} G_0(T) - \frac{a_0^2}{4B}(T - T_c)^2, & T < T_c \quad \text{сегнетофаза} \\ G_0(T), & T > T_c \quad \text{парафаза} \end{cases} \quad (26.10)$$

Давайте проаналізуємо отримані залежності. Ми маємо у парафазі залежність від температури лише у  $G_0(T)$  - але ця залежність є слабкою. При наближенні до точки Кюрі у виразі  $G$  для сегнетофази маємо ще одну величину, яка залежить від температури і відповідно як можна впевнитись значення  $G$  в парафазі більше ніж у сегнетофазі.

## 26.2 Фазові переходи

Спершу деякі вхідні зауваження. Перше - *фазою* - називається конкретний, однорідний стан системи. Друге - *порядок фазового переходу* - визначається порядком похідних від потенціалу Гіббса, які в точці переходу мають розрив. Для прикладу

$$\left. \begin{aligned} V &= \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \\ S &= - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \right\} \quad (26.11)$$



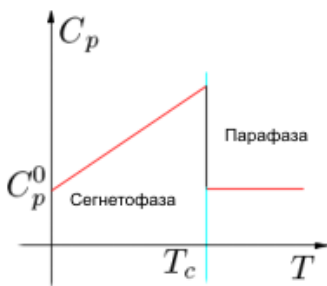
Тут показано варіанти переходів:

1. I-ша похідна немає розриву;
2. може мати
3. має розрив ...

Наведемо деякі приклади фазових переходів:

- Плавлення

$$\left. \begin{aligned} \text{теплоємність} - c_p &= -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \\ \text{стискуваність} - \beta &= \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T \\ \text{коефіцієнт теплового розширення} - \alpha &= \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right) \end{aligned} \right\} \quad (26.12)$$



Якщо згадати про означення фазового переходу другого порядку, зрозуміло, що якась із вищезаписаних величин повинна мати стрибок. Як виявилось стрибок має теплоємність.

- Електричні властивості сегнетоелектриків з фазовими переходами другого роду

Як відомо енергія взаємодії диполя з полем виражається формулою:

$$W = -(\vec{p}\vec{E}), \quad (26.13)$$

але оскільки у нас поле спрямоване уздовж осі  $z$ , то матимемо:

$$W = -p_z E_z \quad (26.14)$$

При накладенні поля, змінюється енергія системи, а отже, потрібно врахувати зміну потенціала Гіббса. Він виразиться формулою:

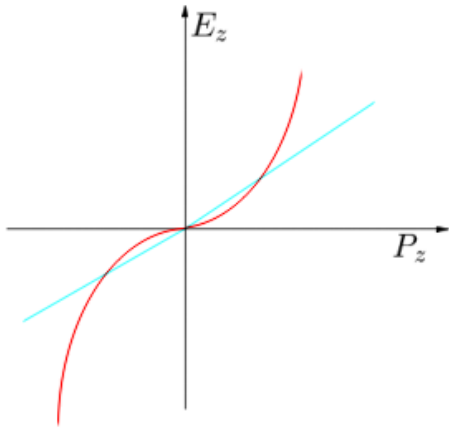
$$G(P_z) = G_0(T, p) + A(T)P_z^2 + BP_z^4 - p_z E_z \quad (26.15)$$

Запишемо умову рівноваги:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P_z} \right) = 0 \quad (26.16)$$

Підставляючи сюди (26.15), отримаємо залежність

$$E_z(P_z) = 2AP_z + 4BP_z^3 \quad (26.17)$$



Тут графічно показана формула (26.17). Це є допоміжний графік і на прикладі нього показано всі наступні переходи до координат  $(P_z; E_z)$ . Графік наведений для стану парафази при  $A > 0, B > 0$ .

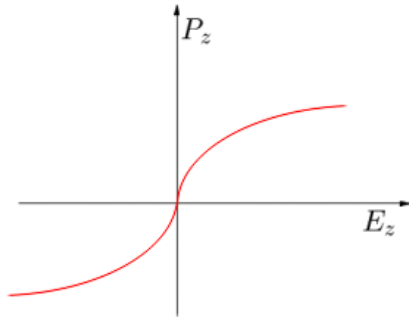
Як відомо поляризація залежить від поля, що її створює

$$P_z = \chi E_z^{loc} \quad (26.18)$$

$E_z^{loc}$  - локальне поле в діелектрику. Виразимо зміну поляризації в залежності від зовнішнього поля таким чином:

$$\Delta P_z = \zeta E_z, \quad (26.19)$$

$\zeta$  - деяка константа

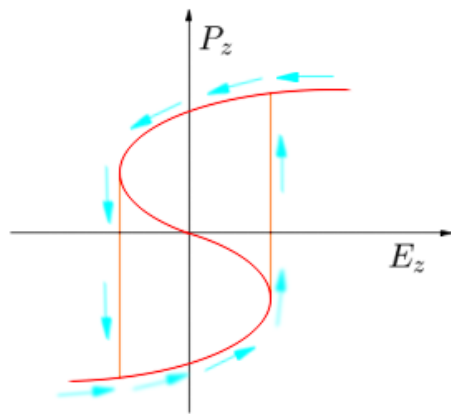


Випадок сегнетофази при  $A < 0$ . Тепер можемо переписати поляризацію таким чином - спонтанна поляризація та поляризація, що створюється зовнішнім полем:

$$P_z(E_z) = P_s^0 + \Delta P_z \quad (26.20)$$

Підставимо цей вираз у формулу (26.17):

$$2a_0(T_c - T)(P_s^0 + \Delta P_z) + 4B(P_s^0 + \Delta P_z)^3 = E_z \quad (26.21)$$



Розглянемо такі випадки

1.  $T > T_c$

Це значить, що не буде спонтанної поляризації, бо тоді по формулам (26.3) і (26.6) - потрібно буде надавати енергію в систему ціленаправлено і це вже не буде спонтанна поляризація. Там же це показується на графіку.

При малих полях кубічні члени можуть вважатися малими, а тому ми ними нехтуємо. Таким чином отримуємо з (26.21) вираз:

$$2a_0(T_c - T)\Delta P_z = E_z \quad (26.22)$$

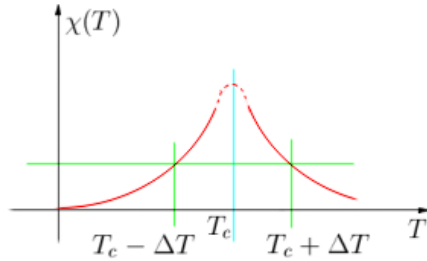
Із порівняння (26.21) та (26.19), бачимо, що

$$\zeta = \frac{1}{2a_0(T_c - T)} \quad (26.23)$$

## 2. $T < T_c$

Пророблюємо аналогічні операції, що в попередньому випадку, тільки тепер зробимо наступне спрощення:  $|\Delta P_z| \ll |P_s^0|$  Маємо

$$\zeta = \frac{1}{2a_0(T_c - T) + 12B(P_s^0)^2} \quad (26.24)$$



Остаточно при підстановці сюди виразу (26.6), отримуємо

$$\zeta = \frac{1}{8a_0(T_c - T)} \quad (26.25)$$

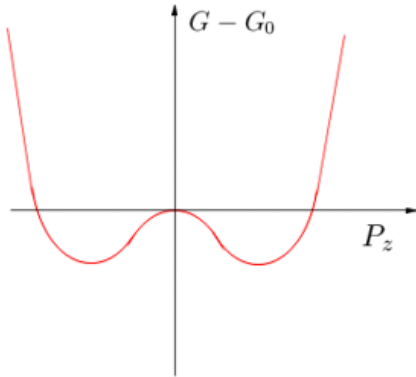
- Сегнетоелектричні фазові переходи першого роду

Запишемо потенціал Гіббса, враховуючи шостий порядок:

$$G(P_z) = G_0(T, p) + A(T)P_z^2 + BP_z^4 + AP_z^6 \quad (26.26)$$

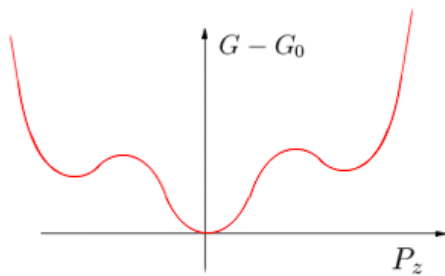
$$A(T) = a_0(T_0 - T), \quad (26.27)$$

$T_0$  - деяка температура.



Показана залежність потенціалу Гіббса (з точністю до деякої константи) від температури

$$\begin{aligned} C &> 0, \\ A &< 0, \\ B &> 0. \end{aligned}$$



Те ж саме, але для параметрів

$$\begin{aligned} C &> 0, \\ A &> 0, \\ B &> 0. \end{aligned}$$

Задача полягає в тому, щоб знайти умови стійкості системи. Стійкою система буде тоді, коли при зміні поляризації незмінюється потенціал Гіббса.

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial P_z^2} \right) > 0 \quad (26.28)$$

Це є умова мінімуму енергії системи. Коли дотримати умови рівноваги (26.24) по відношенню до (26.26), то отримаємо наступне:

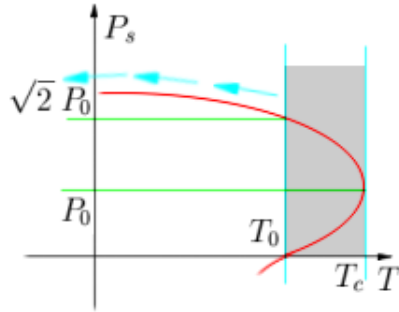
$$P_s(T) = \pm P_0 \sqrt{1 \pm \sqrt{1 - \left( \frac{T - T_0}{T_c - T_0} \right)^2}} \quad (26.29)$$

Тут  $P_0$  - деяка константа, яка рівна

$$P_0 = \sqrt{\frac{b_0}{3C_0}} \quad (26.30)$$

Слід відмітити, що у формулі (26.26) коефіцієнт  $B = const = b_0$ . Ще деякі позначення

$$\begin{aligned} T_c &= T_0 + \Delta T_0; \\ \Delta T_0 &= \frac{b_0^2}{3a_0 C_0} \end{aligned}$$



На замальованій ділянці показано два кореня (формула (26.29)). Коли значення спонтанної поляризації при зростанні температури до значення  $P_0$ . Коли ж проходити той самий шлях у зворотньому напрямку матимемо нижню гілку. І поляризація зовсім спадає до нуля при досягненні температури  $T_0$ . Далі відбувається швидкий перехід на верхню гілку. Таким чином маємо щось подібне до незавершеного гістерезису.

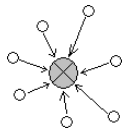
Як слідує із формули (26.11) - маємо:

$$S(T) = S_0(T) - a_0 P_s^2 \quad (26.31)$$

$$\Delta Q = T \Delta S \quad (26.32)$$

При збільшенні температури  $T > T_c$ ,  $P_s = 0$  – ентропія має певне значення. При  $T < T_c$  ентропія приймає інше значення. Тобто при переході точки Кюрі відбувається стрибок ентропії. А отже, відбувається стрибок теплоти – це і буде фазовий перехід I-го роду.

## 27 Броунівський рух



Броун 1827 року відкрив хаотичний рух спори плауна у воді. Рух завислих частинок відбувався внаслідок руху молекул. Такого ж руху зазнають частинки фарби у воді, пилинки в промені світла тощо. Молекули передають частинкам імпульс, а отже, чинять на частинки тиск. Якщо частинка має досить малі розміри, то на одну з її сторін у будь-який момент часу середнє значення тиску може бути більшим, ніж на іншу, тому частинка здійснює безладний рух в об'ємі рідини. Причиною *броунівського руху* є флуктуація імпульсу, що передається від молекул частинці.

Запишемо рівняння руху частинки наступним чином ( $\gamma$  – коефіцієнт в'язкості):

$$m \left( \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + \gamma \frac{d\vec{r}}{dt} \right) = \vec{F}(\vec{r}, t) \quad (27.1)$$

Із нього можна знайти закон руху частинки  $\vec{r}(t)$ . Позначимо початкове положення через  $\vec{r}_0 = \vec{r}(t = 0)$  і введемо у розгляд відхилення від нього



$\Delta\vec{r} = \vec{r} - \vec{r}_0$ . Оскільки рух частинки обумовлений випадковими зіткненнями із сусідніми молекулами, то природньо вважати, що

$$\langle \Delta\vec{r}(t) \rangle = 0. \quad (27.2)$$

Тому для характеристики такого руху доцільніше розглядати середнє квадратичне відхилення, або *дисперсію*:

$$D(t) = \langle (\Delta\vec{r}(t))^2 \rangle \quad (27.3)$$

А щоб отримати параметр розмірності довжини, вводять флуктуацію:

$$\Delta R(t) = \sqrt{D(t)} \quad (27.4)$$

Домножимо рівняння руху (27.1) на  $\vec{r}$  та усереднимо:

$$m \left( \left\langle \vec{r} \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} \right\rangle + \gamma \left\langle \vec{r} \frac{d\vec{r}}{dt} \right\rangle \right) = \langle \vec{r} \vec{F} \rangle \quad (27.5)$$

Застосуємо до формули (27.5) правила диференціювання

$$\frac{1}{2} \frac{d(\vec{r})^2}{dt} = \vec{r} \frac{d\vec{r}}{dt} \quad (27.6)$$

$$\frac{d^2(\vec{r})^2}{dt^2} = 2 \left( \frac{d\vec{r}}{dt} \right)^2 + 2\vec{r} \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} \quad (27.7)$$

Покладемо для зручності  $\vec{r}_0 = 0$ . Це не обмежить загальності розгляду. Тоді дисперсія визначається просто як  $D = \langle \vec{r}^2 \rangle$ . Із урахуванням цього та формул (27.6) і (27.7) рівняння (27.5) запишеться так:

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 D}{dt^2} - \left\langle \left( \frac{d\vec{r}}{dt} \right)^2 \right\rangle + \frac{\gamma}{2} \frac{dD}{dt} = \frac{1}{m} \langle \vec{r} \vec{F} \rangle \quad (27.8)$$

Оскільки сила, що діє на частинку є випадковою, то права частина формули (27.8) занулиться. А другий доданок зліва – це ніщо інше як середня квадратична швидкість частинки  $\langle (\vec{v})^2 \rangle$ , яку можна виразити із співвідношення для середньої кінетичної енергії:

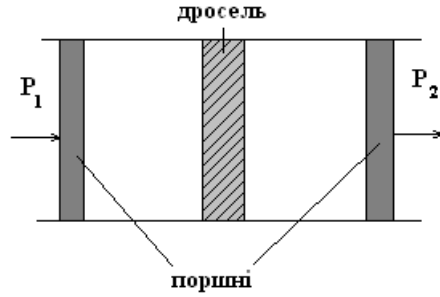
$$\frac{m \langle (\vec{v})^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_0 T \quad (27.9)$$

Із урахуванням (27.9) отримуємо кінцеву формулу у вигляді:

$$\frac{d^2 D}{dt^2} + \gamma \frac{dD}{dt} = \frac{3k_0 T}{m} \quad (27.10)$$

## 28 Реальні гази. Процес Джоуля-Томпсона.

Процес Джоуля-Томпсона-це зміна температури газу при адіабатичному дроселюванні (повільне протікання газу під дією різниці тисків через дросель)



$$\Delta E = \underbrace{\Delta Q}_{=0} - P\Delta V \quad (28.1)$$

Отже

$$d(E + PV) = 0 \quad (28.2)$$

тобто процес відбувається при сталій ентальпії

$$H = const \quad (28.3)$$

перейдемо до нових змінних

$$H(S, P) \Rightarrow H(T, P) \quad (28.4)$$

Тоді

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = 0 \quad (28.5)$$

звідки

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (28.6)$$

$$\frac{dT}{dP} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} \quad (28.7)$$

оскільки:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_p \quad (28.8)$$

то маємо

$$\frac{dT}{dP} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{C_p} \quad (28.9)$$

Розглянемо чисельник

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + \frac{VdP}{dP} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \quad (28.10)$$

оскільки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (28.11)$$

то рівняння (28.10) матиме вигляд

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad (28.12)$$

Звідси рівняння (28.9) остаточно запишемо:

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_p} \quad (28.13)$$

Для ідеального класичного газу

$$PV = RT \Rightarrow \frac{dT}{dP} = 0 \quad (28.14)$$

отже ідеальний газ не змінює температуру.

Для розгляду реальних газів використаємо рівняння Ван-Дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (28.15)$$

$$a = a_0N, b = b_0N, R = Nk_0 \quad (28.16)$$

Продиференціюємо обидві частини рівняння по  $V$  при сталому  $P$

Одержимо:

$$\left[-\frac{2a}{V^3}(V - b) + \left(P + \frac{a}{V^2}\right)\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R \quad (28.17)$$

звідки

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{\left(P + \frac{a}{V^2}\right) - \frac{2a}{V^3}(V - b)} \quad (28.18)$$

Будемо вважати  $a$  і  $b$  малими параметрами, тобто

$$a \ll PV^2, b \ll V \quad (28.19)$$

Тоді розкладаючи рівняння (28.13) за малими параметрами одержимо

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \approx \frac{V}{T} \left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{RVT}\right) \quad (28.20)$$

Підставляючи рівняння (28.20) в (28.13) маємо:

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_H \approx \frac{b}{C_p T} (T_i - T) \quad (28.21)$$

де  $T_i = \frac{2a}{Rb}$ -температура інверсії.

### Реальні гази

Рівняння стану ідеального газу часто застосовується з досить високою точністю до реальних газів. Але інколи це наближення є недостатнім і треба враховувати взаємодію молекул газу між собою.

Для цього використовують рівняння тану для неідеального газу. деякі з них:

Рівняння Дітерічі:

$$P(V - b) = RT \exp\left[-\frac{a}{RTV}\right] \quad (28.22)$$

Рівняння Бергло:

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT \quad (28.23)$$

Рівняння Бітті-Бріджлена:

$$PV^2 = (1 - \gamma) RT(V + \beta) - \alpha \quad (28.24)$$

Рівняння Редліха-Квонга:

$$\left[P + \frac{a}{\sqrt{TV}(V + b)}\right](V - b) = RT \quad (28.25)$$

Але найчастіше користуються рівнянням Ван-Дер-Ваальса (28.15) Знайдемо температуру інверсії для газу, що описується цим рівнянням

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[ \frac{RT}{\left(P + \frac{a}{V^2}\right) - \frac{2a}{V^3}(V - b)} - V \right] \quad (28.26)$$

При температурі  $T = T_i$

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_H = 0 \quad (28.27)$$

отже

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \left(\frac{V - b}{V}\right)^2 \quad (28.28)$$

При умові  $V \gg b$  одержимо наближений розв'язок, що наведений вище

Підставимо рівність (28.28) в (28.15)

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT_i = \frac{2a}{b} \left(\frac{V - b}{V}\right)^2 \quad (28.29)$$

Введемо позначення:

$$x = \frac{V - b}{V} \Rightarrow V = \frac{b}{1 - x} \quad (28.30)$$

Звідки

$$T_i = \frac{2a}{Rb} x^2 \quad (28.31)$$

тоді рівняння (28.29) перпишеться як:

$$3x^2 - 4x + \left(1 - P\frac{b^2}{a}\right) = 0 \quad (28.32)$$

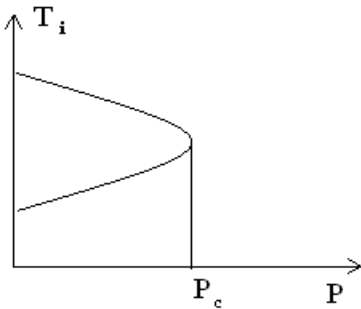
Розв'язки цього рівняння:

$$x_{1,2} = \frac{1}{3} \left(2 \pm \sqrt{1 - 3P\frac{b^2}{a}}\right) \quad (28.33)$$

Звідки

$$T_i(P) = \frac{8a}{9Rb} \left(1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - 3P\frac{b^2}{a}}\right)^2 \quad (28.34)$$

Побудуємо графік залежності  $T_i(P)$

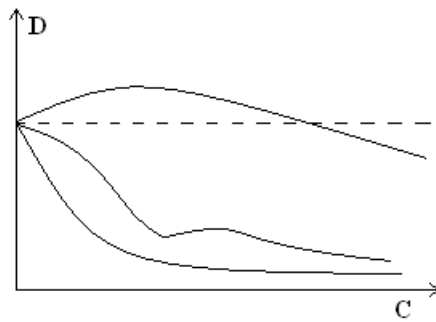


## 29 Процеси дифузії.

При описі процесів дифузії користуються законом Фіка

$$\vec{j} = -D_F \nabla C \quad (29.1)$$

вважаючи  $D_F \neq f(C) = const$   
Але в реальності



Існує закон Данкеля (зміни коефіцієнта дифузії)

$$D(C_1, C_2) = D_0(AC_1 + BC_2) \quad (29.2)$$

В загальному випадку рівняння дифузії має вигляд

$$\vec{j} = -D[\nabla C + a_T \nabla T + a_p \nabla p] \quad (29.3)$$

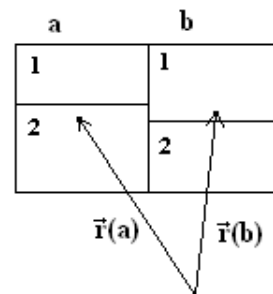
Розглянемо процес дифузії молекул двох типів.

Введемо поняття відносного об'єму молекул кожного типу

$$M_{1,2} = \frac{V_{1,2}}{V_1 + V_2} \quad (29.4)$$

1	$V_1$
2	$V_2$

Виділимо два об'єми  $a$  і  $b$   
в стані рівноваги відносні концентрації  
речовин однакові. Тобто



$$\frac{M_1(\vec{r}_a)}{M_2(\vec{r}_a)} = \frac{M_1(\vec{r}_b)}{M_2(\vec{r}_b)} \quad (29.5)$$

Це і буде умовою рівноваги

Потік речовини

$$j_1(M_1, M_2) = D_1(M_1, M_2) \nabla M_1 + D_2(M_1, M_2) \nabla M_2 \quad (29.6)$$

Для стаціонарного стану, користуючись рівнянням (29.5) запишемо:

$$\frac{M_1^0(\vec{r})}{M_2^0(\vec{r})} = \text{const} \quad (29.7)$$

Запишемо градієнт

$$\nabla \left( \frac{M_1^0}{M_2^0} \right) = \frac{M_2^0 \nabla M_1^0 - M_1^0 \nabla M_2^0}{M_1^0 M_2^0} = 0 \quad (29.8)$$

звідки

$$M_2^0 \nabla M_1^0 - M_1^0 \nabla M_2^0 = 0 \quad (29.9)$$

Отже можемо записати:

$$\begin{aligned} D_1 &= -D_0 M_2 \\ D_2 &= D_0 M_1 \end{aligned} \quad (29.10)$$

Тоді рівняння (29.6) перепишеться

$$j_1(M_1, M_2) = D_0 [M_1 \nabla M_2 - M_2 \nabla M_1] \quad (29.11)$$

$$M_1 + M_2 = 1 \Rightarrow \nabla M_1 = -\nabla M_2 \quad (29.12)$$

Тоді одержимо:

$$j_1 = -D_0 \nabla M_1 [M_1 + M_2] \quad (29.13)$$

Одержали закон Фіка:

$$j_1 = -D_0 \nabla M_1 \quad (29.14)$$

Аналізуючи викладки, ми можемо переконатись, що закон Фіка виконується тільки для бінарних сумішей. Якщо наприклад з'являється третя речовина, то

$$M_1 + M_2 + M_3 = 1 \quad (29.15)$$

і всі попередні викладки для цього випадку виявляються невірними.

## А Вироджений електронний газ

Виродженим електронним газом називається газ, що характеризується температурами близькими бо абсолютного нуля. Фемі газ при абсолютному нулі – повністю вироджений. Так як можливі 2 орієнтації спіна електрона, то кратність виродження  $g = 2$ . Число квантових станів електрона, що рухається в об'ємі  $V$  і має імпульс в вінтервалі  $[p, p + dp]$ :

$$2 \frac{4\pi p^2 dp V}{(2\pi\hbar)^3} = V \frac{p^2 dp}{\pi^2 \hbar^3} \quad (\text{A.1})$$

Електрони заповнюють всі стани з імпульсами від 0 до деякого значення  $p_F$ . Такий граничний імпульс – радіус Фермі-сфери в оберненому просторі. Повна кількість електронів в заданих станах:

$$N = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{V p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3} \quad (\text{A.2})$$

Звідки граничний імпульс

$$p_F = (3\pi^2)^{1/3} \left( \frac{N}{V} \right)^{1/3} \hbar \quad (\text{A.3})$$

та гранична енергія

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (\text{A.4})$$

Повна енергія газу може бути отримана шляхом добутку кількості станів на  $\frac{p^2}{2m}$  та інтегрування по імпульсам

$$E = \frac{V}{2m\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{V p_F^5}{10m\pi^2 \hbar^3} \quad (\text{A.5})$$

або підставляючи значення  $p_F$

$$E = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} N \quad (\text{A.6})$$

Використовуючи те, що  $PV = \frac{2}{3}E$  можемо отримати рівняння стану в асимптотичному наближенні при  $T \rightarrow 0$

$$P = \frac{1}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{N}{V} \right)^{5/3} \quad (\text{A.7})$$



## В Формула Клапейрона – Клаузіуса

Для виведення формули Клапейрона-Клаузіуса скористаємося рівнянням рівноваги :

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$

Продиференціюємо по температурі :

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \frac{dP}{dT} \quad (\text{B.1})$$

Оскільки  $(\partial \mu / \partial T)_P = -s$  і  $(\partial \mu / \partial P)_T = v$ , то

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} \quad (\text{B.2})$$

(де  $s_1, s_2, v_1, v_2$  – молекулярні ентропії і об'єми обох фаз)

Виразивши  $s_1 - s_2$  через теплоту переходу з однієї фази в іншу, отримаємо формулу *Клапейрона-Клаузіуса* :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)} \quad (\text{B.3})$$

Вона визначає зміну тиску рівноважних фаз при зміні температури. Переписана у вигляді

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_1 - v_2)}{q}$$

формула визначає зміну температури переходу між двома фазами при зміні тиску.

Розглянемо частинний випадок формули (B.3) рівноваги тіла з його паром. (B.3) визначає тоді зміну тиску насиченої пари з температурою. Нехтуючи об'ємом рідини порівняно з паром, приймаємо  $dP/dT = q/Tv_2$ . Вважаючи пар ідеальним газом, виражаємо  $v_2 = T/P$

Тоді  $dP/dT = qP/T^2$ , або

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{q}{T^2} \quad (\text{B.4})$$

Можна відмітити, що в інтервалах температури, в яких теплоту переходу можна вважати сталою, тиск насиченої пари змінюється з температурою експотенційно :  $\sim \exp(-q/T)$

## С Системи з різними частинками

Сюди відносять різного роду суміші. Якщо однієї речовини в суміші згачно більше, ніж інших, то суміш називають *розчином* інших частинок в даному розчиннику.

Число речовин, кількість яких в стані рівноваги може бути задана довільно, називається числом *незалежних компонент*. Воно може не співпадати з числом різних речовин у системі, якщо між ними може проходити хімічна реакція.

Розглянемо термодинамічні величини для тіл, що складаються з різних речовин. Вони мають бути однорідними функціями першого порядку відносно всіх адитивних змінних – чисел різних частинок і об'єму.

З'являються хімічні потенціали  $\mu_i$  кожної з компонент суміші – похідні від т/д потенціалу по числам частинок  $N_i$  цих компонент. Тому в формулах т/д потенціалів замість  $\mu dN$  слід писати  $\sum \mu_i dN_i$

$$d\Phi = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i,$$

а хімічний потенціал

$$\mu_i = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{P,T} \quad (C.1)$$

Оскільки  $\Phi$  – однорідна функція першого порядку щодо  $N_i$ , то

$$\Phi = \sum_i N_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \sum_i \mu_i N_i, \quad (C.2)$$

що є узагальненням формули  $\Phi = N\mu$

Для потенціалу  $\Omega$  маємо

$$\Omega = F - \sum_i \mu_i dN_i \quad (C.3)$$

А звідси  $\Omega = -PV$ . Остання формула втрачає чинність лише для тіл у зовнішньому полі, коли тиски в різних частинах тіла різні.

Умови рівноваги системи в зовнішньому полі потребують сталості вздовж системи поруч з температурою також і хімічних потенціалів кожної з компонент :

$$\mu_i = const \quad (C.4)$$

Розподіл Гіббса для систем з різних частинок приймає вигляд

$$\omega_{nN_1N_2\dots} = \exp \left\{ \frac{\Omega + \sum \mu_i N_i - E_{nN_1N_2\dots}}{T} \right\}, \quad (C.5)$$

що є узагальненням  $\omega_{nN} = \exp \left( \frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{T} \right)$  – формули розподілу Гіббса зі змінним числом частинок.

## D Слабкі розчини

*Слабкі розчини*—такі розчини, в яких кількість молекул розчинених речовин значно менша кількості молекул розчинника.

(Спочатку розглянемо випадок з однією розчиненою речовиною).

Нехай  $N$ —число молекул розчинника в розчині, а  $n$ —число молекул розчиненої речовини. Позначимо концентрацію розчину як

$$n/N = c \ll 1$$

Нехай  $\Phi_0(T, P, N)$  — термодинамічний потенціал чистого розчинника. Оскільки  $\Phi = N\mu$ , то

$$\Phi_0 = N\mu_0(P, T) \quad (D.1)$$

(де  $\mu_0(P, T)$ — хімічний потенціал чистого розчинника)

Позначимо через  $\alpha = \alpha(P, T, N)$  малу зміну, яку відчув би т/д потенціал при введенні в розчинник однієї молекули розчинюваної речовини. Нехтуючи взаємодією між молекулами розчиненої речовини, вважаємо загальну зміну т/д потенціалу при введенні  $n$  молекул  $n\alpha$ . Але вираз  $\Phi + n\alpha$  не враховує ідентичність молекул розчиненої речовини. Це вираз, що був би отриманий з формули  $F = -T \ln \int' \exp(-\frac{E(p,q)}{T}) d\Gamma$  за умови, що всі частинки розчиненої речовини вважались різними. Обрахований таким чином статистичний інтеграл має бути поділений на  $n!$  (кількість можливих перестановок)

Це призведе до появи вільної енергії, а отже додаткового члена :

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + n\alpha(P, T, N) + T \ln n! \quad (D.2)$$

Оскільки  $n$  — досить велике (але  $n \ll N$ ), то замінюємо  $\ln n! = n \ln(n/e)$

$$\Phi = N\mu_0 + n(\alpha + T \ln \frac{n}{e}) = N\mu_0 + nT \ln(\frac{n}{e} \exp \frac{\alpha}{T})$$

Враховуючи, що  $\Phi$  має бути однорідною функцією першого порядку щодо  $n$  і  $N$ , експонента повинна мати вигляд  $f(P, T)/N$  :

$$\Phi = N\mu_0 + nT \ln[\frac{n}{eN} f(P, T)] \quad (D.3)$$

Введемо нову функцію  $\psi(P, T) = T \ln f(P, T)$ , тоді

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + nT \ln \frac{n}{eN} + n\psi(P, T) \quad (D.4)$$

Зроблене припущення щодо додавання  $n\alpha$  до потенціалу чистого розчинника є розкладом в ряд по степеням  $n$  з врахуванням лише перших

членів. Член другого порядку, з врахуванням однорідності по  $n$  і  $N$ , має виглядати як  $n^2\beta(P, T)/2N$  (де  $\beta$ -функція лише від  $P$  і  $T$ ). Таким чином

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + nT \ln \frac{n}{eN} + n\psi(P, T) + \frac{n^2}{2N}\beta(P, T) \quad (\text{D.5})$$

Узагальнення на випадок розчину кількох речовин :

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_i n_i T \ln \frac{n_i}{eN} + \sum_i n_i \psi_i + \sum_{i,k} \frac{n_i n_k}{2N} \beta_{ik} \quad (\text{D.6})$$

(де  $n_i$  – числа молекул різних розчинених речовин)

З формули (D.4) знаходимо хімічні потенціали для розчинника ( $\mu$ ) і розчиненої речовини ( $\mu'$ ) :

$$\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial N} = \mu_0 - Tc \quad (\text{D.7})$$

$$\mu' = \frac{\partial \Phi}{\partial n} = T \ln c + \psi \quad (\text{D.8})$$

## Е Осмотичний тиск

Нехай два слабких розчини однієї речовини з концентраціями  $c_1$  і  $c_2$  розділені напівпроникною перегородкою, крізь яку можуть проникати молекули розчинника, але не розчиненої речовини. Тиски з різних боків перегородки будуть різними. Різниця цих тисків має назву *осмотичного тиску*.

Умовою рівноваги між розчинами буде (крім рівності температур) рівність хімічних потенціалів розчинника в них. При цьому хімічні потенціали розчиненої речовини не повинні бути однакові.

Позначимо тиски в розчинах  $P_1$  і  $P_2$  і скориставшись виразом (D.7), отримаємо умову рівноваги у вигляді :

$$\mu_0(P_1, T) - c_1 T = \mu_0(P_2, T) - c_2 T \quad (\text{E.1})$$

Осмотичний тиск  $\Delta P = P_2 - P_1$  для слабких розчинів відносно малий. Тому можна розкласти  $\mu_0(P_2, T)$  в ряд по степеням  $\Delta P$  і обмежитись першими двома членами.

$$\mu_0(P_2, T) = \mu_0(P_1, T) + \Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P}$$

Підставляючи в (E.1), знаходимо :

$$\Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P} = (c_2 - c_1) T$$

Але похідна  $\frac{\partial \mu_0}{\partial P}$  являє собою молекулярний об'єм  $v$  чистого розчинника. Таким чином

$$\Delta P = (c_2 - c_1) \frac{T}{v} \quad (\text{E.2})$$

Тоді, якщо з однієї сторони прегородки знаходиться чистий розчинник ( $c_1 = 0, c_2 = c$ ), то

$$\Delta P = n \frac{T}{V} \quad (\text{E.3})$$

(де  $n$  – число молекул розчиненої речовини в об'ємі  $V$  розчинника).

Формулу (E.3) називають *формулою Вант-Граффа*. Вона застосовна до слабких розчинів, незалежно від конкретного роду речовин (як розчиненої, так і розчинника).

Слід звернути увагу на подібність цієї формули з рівнянням стану ідеального газу. Замість тиску тут стоїть осмотичний тиск, замість об'єму газу – об'єм розчину, і замість кількості частинок у газі – кількість молекул розчиненої речовини.

## Г Суміш ідеальних газів

Аддитивність термодинамічних величин (енергія, ентропія, ...) має місце, оскільки можна знехтувати взаємодією окремих частин тіла. Тому для суміші кількох речовин – наприклад суміші кількох рідин – термодинамічні величини не будуть дорівнювати сумам термодинамічних величин окремих компонент суміші.

Виключення складає *суміш ідеальних газів*, оскільки взаємодією їх молекул можна знехтувати за означенням. Парціальний тиск  $i$ -го газу  $P_i$  виражається через тиск усієї суміші наступним чином:

$$P_i = \frac{N_i T}{V} = \frac{N_i}{N} P, \quad (\text{F.1})$$

де  $N$  – загальна кількість молекул суміші, а  $N_i$  – кількість молекул  $i$ -го газу. Виразимо ентропію через відомі формули:

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T) \quad (\text{F.2})$$

$$S(V, T) = -\frac{\partial F}{\partial T} = N \ln \frac{eV}{N} - Nf'(T) \quad (\text{F.3})$$

$$\Phi = NT \ln P + N\chi(T) \quad (\text{F.4})$$

$$S(P, T) = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -N \ln P - N\chi'(T) \quad (\text{F.5})$$

( $F$  – вільна енергія,  $\Phi$  – потенціал Гіббса,  $f(T)$  – деяка функція температури,  $\chi(T) = f(T) - T \ln T$ ). Тоді у нашому випадку:

$$S = N_1 \ln \frac{eV}{N_1} + N_2 \ln \frac{eV}{N_2} - N_1 f_1'(T) - N_2 f_2'(T) \quad (\text{F.6})$$

$$S = -N_1 \ln P_1 - N_2 \ln P_2 - N_1 \chi_1'(T) - N_2 \chi_2'(T) \quad (\text{F.7})$$

Із урахуванням (F.1) у (F.7) маємо:

$$S = -(N_1 + N_2) \ln P - N_1 \ln \frac{N_1}{N} - N_2 \ln \frac{N_2}{N} - N_1 \chi_1'(T) - N_2 \chi_2'(T) \quad (\text{F.8})$$

Вільна енергія суміші дорівнює

$$F = -N_1 T \ln \frac{eV}{N_1} - N_2 T \ln \frac{eV}{N_2} + N_1 f_1(T) + N_2 f_2(T) \quad (\text{F.9})$$

Потенціал  $\Phi$ :

$$\begin{aligned} \Phi &= N_1 T \ln P_1 + N_2 T \ln P_2 + N_1 \chi_1(T) + N_2 \chi_2(T) = \\ &= N_1 (T \ln P + \chi_1) + N_2 (T \ln P + \chi_2) + N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N} \end{aligned} \quad (\text{F.10})$$

Хімічні потенціали обох газів у суміші дорівнюють

$$\begin{aligned} \mu_1 &= T \ln P_1 + \chi_1 = T \ln P + \chi_1 + T \ln \frac{N_1}{N} \\ \mu_2 &= T \ln P_2 + \chi_2 = T \ln P + \chi_2 + T \ln \frac{N_2}{N} \end{aligned} \quad (\text{F.11})$$

Кожен з них має такий самий вигляд як для чистого газу із тиском  $P_1$  або  $P_2$ . Вільна енергія суміші газів (F.9) має вигляд

$$F = F_1(N_1, V, T) + F_2(N_2, V, T),$$

де  $F_1$  і  $F_2$  – вільні енергії окремих газів. Для термодинамічного потенціала  $\Phi$  аналогічна рівність не справедлива, для суміші він має вигляд

$$\Phi = \Phi_1(N_1, P, T) + \Phi_2(N_2, P, T) + N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}$$

Нехай є два різних газів із кількостями молекул  $N_1$  та  $N_2$ , що знаходяться у посудинах об'єму  $V_1$  та  $V_2$  відповідно та однаковими тисками. Потім обидві посудини з'єднують між собою і гази перемішуються – об'єм суміші становить  $V_1 + V_2$ , а тиск та температура залишаються сталими. Але при цьому змінюється ентропія. Дійсно, до змішування вона дорівнювала

$$S_0 = N_1 \ln \frac{eV_1}{N_1} + N_2 \ln \frac{eV_2}{N_2} - N_1 f_1'(T) - N_2 f_2'(T).$$

Після змішування, згідно із (F.6), ентропія дорівнює

$$S = N_1 \ln \frac{e}{N_1} (V_1 + V_2) + N_2 \ln \frac{e}{N_2} (V_1 + V_2) - N_1 f'_1 - N_2 f'_2$$

Тоді зміна ентропії

$$\Delta S = S - S_0 = N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2},$$

або, оскільки при однакових тисках та температурах об'єм газу пропорційний кількості молекул,

$$\Delta S = S - S_0 = N_1 \ln \frac{N}{N_1} + N_2 \ln \frac{N}{N_2}. \quad (\text{F.12})$$

Ця величина є додатною, тобто ентропія при змішуванні зростає, як і повинно бути через необоротність процесу. Величина  $\Delta S$  називається *ентропія змішування*. Якби два гази були однакові, то ентропія після перемішування була б

$$S = (N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - (N_1 + N_2) f',$$

і оскільки  $\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} = \frac{V_1}{N_1} + \frac{V_2}{N_2}$ , то зміна ентропії дорівнювала б нулю. Отже, зміна ентропії при перемішуванні пов'язана з відмінністю молекул газів. Це відповідає тому, що потрібно виконати певну роботу, щоб відділити назад молекули одного газу від молекул другого.

## G Умова хімічної рівноваги

Хімічна реакція, що проходить у суміші речовин, що реагують між собою, врешті рещт призводить до встановлення рівноваги, у якій кількість кожної із речовин більше не змінюється. Цей випадок термодинамічної рівноваги називають *хімічною рівновагою*. Будь-яка хімічна реакція проходить в обох напрямках. До досягнення рівноваги один із напрямків переважає над іншим, а у рівновазі обидві протилежні реакції протікають із такими швидкостями, що загальні кількості кожної з речовин залишаються сталими. Суттєво, що стан хімічної рівноваги не залежить від того, яким чином (при яких умовах) проходила реакція. Він залежить лише від умов, у яких знаходиться суміш речовин у самому стані рівноваги. Тому ми можемо робити будь-які припущення щодо того, яким чином протікала реакція.

Хімічні реакції записуються у вигляді символічних рівностей, які, якщо перенести всі члени в один бік, мають вигляд:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (\text{G.1})$$

де  $A_i$  – хімічні символи реагуючих речовин, а коефіцієнти  $\nu_i$  – цілі додатні або від'ємні числа. Припустимо, що реакція відбувалась при сталих температурі та тиску. При таких процесах мінімальним є термоінергічний потенціал системи  $\Phi$ . У стані рівноваги цей потенціал буде мати найменше можливе значення при заданих  $P$  і  $T$ . Позначимо через  $N_1, N_2, \dots$  кількості частинок різних речовин, що приймають участь у реакції. Тоді умову мінімальності  $\Phi$  можна записати у вигляді поаної похідної від  $\Phi$  (при постійних  $P$  і  $T$ ) по одному із  $N_i$ , наприклад  $N_1$ :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial N_3} \frac{\partial N_3}{\partial N_1} + \dots = 0.$$

Зміна чисел  $N_i$  при реакції пов'язані одне з одним рівнянням реакції – якщо  $N_1$  зміниться на  $\nu_1$ , то кожне із інших чисел  $N_i$  зміниться на  $\nu_i$ . Формульно це записується так:  $dN_i = \nu_i \frac{dN_1}{\nu_1}$ , або  $\frac{dN_i}{dN_1} = \frac{\nu_i}{\nu_1}$ . Тоді попередню умову можна переписати у вигляді

$$\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \frac{\nu_i}{\nu_1} = 0.$$

Отже, підставляючи  $\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \mu_i$  і скорочуючи на  $\nu_1$  отримуємо

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (\text{G.2})$$

Це і є умова хімічної рівноваги. Щоб отримати його, потрібно лише замінити у рівнянні хімічної реакції символи речовин  $A_i$  на відповідні хімічні потенціали  $\mu_i$ .

## Н Закон діючих мас

Застосуємо отриману в попередньому параграфі загальну умову хімічної рівноваги до реакцій, що відбуваються в газовій суміші, вважаючи газ ідеальним невиродженим.

$$\sum_i \nu_i \mu_i \quad (\text{H.1})$$



Тут  $\nu_i$  - урівноважуючі множники в хімічній реакції, а  $\mu_i$  - таке відношення

$$\mu_i = \frac{\Phi}{N_i},$$

що показує мінімізацію термодинамічного потенціалу  $\Phi = N\mu$  системи, який показує повний хімічний потенціал системи,  $N$  - кількість частинок в системі (в нашому випадку - кількість молекул в газі), а  $\mu_i$  - хім. потенціал однієї молекули.

Посилаючись на параграф, в якому йде мова про суміш ідеальних газів, хімічний потенціал кожного газу в суміші буде рівний:

$$\mu_i = T \ln p_i + \chi_i(T), \quad (\text{H.2})$$

де  $p_i$  - парціальний тиск  $i$ -го газу в суміші;  $p_i = c_i p$ . Тут  $p$  - загальний тиск суміші, а  $c_i = \frac{N_i}{N}$  - концентрація даного газу, яку ми визначаємо як відношення числа молекул  $N_i$  до повного числа  $N = \sum N_i$  молекул в суміші,  $\chi_i(T)$  - деяка функція температури. Підставляючи (H.2) у (H.1), отримаємо

$$\sum_i \nu_i \mu_i = T \sum_i \nu_i \ln p_{0i} + \sum_i \nu_i \chi_i(T) = 0,$$

де  $p_{0i}$  - парціальні тиски газів у стані хімічної рівноваги. Вводячи позначення

$$K_p(T) = e^{-\frac{\sum_i \nu_i \chi_i(T)}{T}}, \quad (\text{H.3})$$

отримуємо звідси

$$\prod_i p_{0i}^{\nu_i} = K_p(T) \quad (\text{H.4})$$

Якщо замість  $p_{0i}$  підставити  $p c_{0i}$ , де  $c_{0i}$  - концентрація газів при хімічній рівновазі; тоді отримаємо

$$\boxed{\prod_i c_{0i}^{\nu_i} = p^{-\sum \nu_i} K_p(T) = K_c(p, T)} \quad (\text{H.5})$$

Величина, що стоїть справа, яка є функцією лише тиску і температури, і незалежить від кількості реагентів - називається *константою хімічної рівноваги*, сама формула (H.5) - **закон діючих мас**. Як бачимо з закону ми знаємо залежність від тиску константи  $K_c(p, T)$ , залишилось знайти залежність від температури. Для цього необхідно знати властивості газів. Випишемо явний вигляд вищезгаданого потенціалу  $\Phi$ :

$$\Phi = N\epsilon_0 + NT \ln p - N c_p T \ln T - N \zeta T, \quad (\text{H.6})$$

де  $\epsilon_0$  - константа, а  $\zeta$  - хімічна константа газу. Так, якщо газу мають сталу теплоємність, то домноживши формулу (Н.2) на повну кількість частинок, та згадавши про співвідношення між загальним хімічним потенціалом та хімічним потенціалом однієї молекули, прирівняємо (Н.2) до (Н.6)  $\Downarrow$

$$\chi_i(T) = \epsilon_{0i} - c_{pi} T \ln T - T \zeta_i \quad (\text{Н.7})$$

Тут  $c_{pi}$  - теплоємність газу. Підставляючи цю формулу у (Н.3), отримаємо наступну формулу для константи рівноваги:

$$K_p(T) = e \sum \nu_i \zeta_i T \sum c_{pi} \nu_i e^{-\frac{\sum \nu_i \epsilon_{0i}}{T}} \quad (\text{Н.8})$$

Закон діючих мас справедливий і для слабких розчинів (для реакцій між розчиненими речовинами). Для розчинених речовин хімічний потенціал має вигляд:

$$\mu = T \ln c_i + \psi(p, T) \quad (\text{Н.9})$$

Тут  $c_i$  - визначається як відношення числа частинок даної розчиненої речовини до числа частинок розчинника ( $c_i = \frac{n_i}{N}$ ). Підставляючи (Н) в умову рівноваги (Н.1), тим же способом знайдемо

$$\prod_i c_{0i}^{\nu_i} = K(p, T), \quad (\text{Н.10})$$

де константа рівноваги

$$K(p, T) = \exp\left(-\frac{\sum \nu_i \psi_i}{T}\right) \quad (\text{Н.11})$$

Слід відмітити, що закон діючих мас справедливий і для взаємодії типу тверде тіло-газ і для реакцій у яких бере участь і розчинник. Це можна показати таким чином, щоб не вдаватися в довгі розмірковування: коли ми маємо тверде тіло, ми немає перемішування його молекул з молекулами газу, а також тиск створюваний буде лише тиском газу, а тому в константі хімічної рівноваги буде знову ж таки залежність від тиску і температури, а не від к-сті частинок реагуючих речовин. Аналогічні коментарі можна навести по поводу взаємодії ще й розчинника. Тут лише буде справа з великою його концентрацією, але коли підставляти всі величини до загального хімічного потенціалу, ми зможемо знехтувати малими доданками і все зведеться до концентрацій розчинених речовин.

## I Тепло реакції

Хімічна реакція, що супроводжується поглинанням тепла, називається *ендотермічною*, виділенням – *екзотермічною*.

Визначимо максимальну роботу, що може бути отримана за допомогою хімічної реакції. Назвемо "елементарною" реакцію між одним набором молекул, що визначається рівнянням реакції, і визначимо зміну термодинамічного потенціалу суміші реагуючих речовин при протіканні малого числа  $\delta\Phi$  елементарних реакцій ( $P, T = const$ ).

$$\delta\Phi = \sum_i \frac{\partial\Phi}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \mu_i \delta N_i$$

Оскільки зміна числа молекул  $i$ -ї речовини при  $\delta n$  елементарних реакціях  $\delta N_i = -v_i \delta n$ , то

$$\delta\Phi = -\delta n \sum_i v_i \mu_i \quad (I.1)$$

Зрозуміло, що в рівновазі  $\delta\Phi/\delta n$  обертається в 0.

Величина (I) виражає мінімальну роботу, необхідну для проведення  $\delta n$  елементарних реакцій і одночасно є максимальною роботою, яку можна отримати за рахунок того ж числа обернених реакцій. З виразу для хімічного потенціалу  $\mu_i = T \ln P_i + \chi_i(T)$  знаходимо

$$\delta\Phi = -\delta n \left( T \sum_i v_i \ln P_i + \sum_i v_i \chi_i \right) \quad (I.2)$$

Або, вводячи константу рівноваги :

$$\delta\Phi = T \delta n \left[ - \sum_i v_i \ln P_i + \ln K_p(T) \right] = T \delta n \left[ - \sum_i v_i \ln c_i + \ln K_c(P, T) \right] \quad (I.3)$$

Для реакцій у розчинах знаходимо аналогічно з допомогою формул  $\mu = T \ln c_i + \psi_i(P, T)$  і  $K(P, T) = \exp\left(-\frac{\sum v_i \psi_i}{T}\right)$

$$\delta\Phi = T \delta n \left[ - \sum_i v_i \ln c_i + \ln K(P, T) \right] \quad (I.4)$$

Знак  $\delta\Phi$  визначає напрям протікання реакції:  $\Phi$  прямує до мінімуму, отже при  $\delta\Phi < 0$  реакція протікає в прямому напрямі і навпаки.

Кількість теплоти, що поглинається (виділяється) при сталому тиску і температурі :

$$\delta Q_p = -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta\Phi}{T} \right)_p$$

Для реакцій між газами :

$$\delta Q_p = -T^2 \delta n \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} \quad (\text{I.5})$$

Аналогічно для розчинів :

$$\delta Q_p = -T^2 \delta n \frac{\partial \ln K(P, T)}{\partial T} \quad (\text{I.6})$$

Ці формули прийнятні для будь-якого не малого  $\delta n$

Можна сформулювати правило :

*нагрівання створює зсув рівноваги в бік ендотермічного, а охолодження - в бік екзотермічного процесу.*

Кількість тепла  $\delta Q_v$ , що поглинається при сталому об'ємі і температурі, дорівнює зміні енергії системи, в той час, як  $\delta Q_p$ - зміні теплової функції.  $E = W - PV$ , тому

$$\delta Q_v = \delta Q_p - \delta(PV) \quad (\text{I.7})$$

$PV = T \sum_i N_i$ ,  $\delta N_i = -v_i \delta n$ , тому

$$\delta Q_v = \delta Q_p + T \delta n \sum_i v_i \quad (\text{I.8})$$

Зміна об'єму суміші реагуючих речовин в результаті реакції ( $P, T - const$ ) для газів :

$$\delta V = \frac{T}{P} \delta N = -\frac{T}{P} \delta n \sum_i v_i \quad (\text{I.9})$$

При  $\sum_i v_i = 0$  зміни об'єму немає (стала кількість частинок).

Підставляючи  $V = \frac{\partial}{\partial P} \delta \Phi$  в (I.4) для слабких розчинів отримуємо :

$$\delta V = T \delta n \frac{\partial \ln K(P, T)}{\partial P} \quad (\text{I.10})$$

Таким чином, зміна об'єму при реакції пов'язана з залежністю константи рівноваги від тиску. Збільшення тиску сприяє реакціям, що супроводжуються зменшенням об'єму і навпаки.

## Ж Поверхневий натяг

Нехай маємо два тіла, площу поверхні розділу між якими похзначимо  $\xi$ . Робота при зміні її на нескінченно малу  $d\xi$  :

$$dR = \alpha d\xi \quad (\text{J.1})$$

$\alpha$  – характеристика поверхні розділу, називається *коефіцієнтом поверхневого натягу*.

Інтерпретація: на одиницю довжини контура, що обмежує будь-який проміжок поверхні розділу, діє сила, по величині рівна  $\alpha$  і напрямлена по дотичній до поверхні по внутрішній нормалі до контуру ( $\alpha > 0$ ).

Розглянемо випадок поверхневого натягу на межі розділу двох ізо-тропних фаз - рідини і пари однієї речовини.

Без врахування поверхневих ефектів при заданому  $V$  маємо  $dE = TdS + \mu dN$  (в рівновазі  $T$  і  $\mu$  обох фаз однакові, тому записуємо для всієї системи одразу). З врахуванням отримуємо ще один доданок :

$$dE = TdS + \mu dN + \alpha d\xi \quad (\text{J.2})$$

Зручно обирати термодинамічний потенціал по відношенню до незалежних змінних  $T$  і  $\mu$  (і  $V$ ), його диференціал (при  $V = const$ ):

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu + \alpha d\xi \quad (\text{J.3})$$

Розділимо термодинамічні змінні на об'ємні і поверхневі. Нехай об'єми  $V_1$  і  $V_2$  обох фаз визначаються так, щоб поруч з рівністю  $V_1 + V_2 = V$  (де  $V$  – повний об'єм системи), мала місце рівність

$$n_1 V_1 + n_2 V_2 = N,$$

де  $N$  – повна кількість частинок в системі,

$n_1 = n_1(\mu, T), n_2 = n_2(\mu, T)$  – об'ємні густини числа частинок кожної з фаз (розглядаємо необмеженими).

Введемо позначення об'ємних частин термодинамічних величин індексом 0, а поверхневих -  $S$ . Таким чином  $N_S = 0$ .

З (J.3) маємо при  $T, \mu - const$   $d\Omega = \alpha d\xi$ , тому  $\Omega_\xi = \alpha\xi$ . Таким чином

$$\Omega = \Omega_0 + \alpha\xi \quad (\text{J.4})$$

Оскільки ентропія  $S = -(\frac{\partial\Omega}{\partial T})_{\mu, \xi}$ , то

$$S_S = -\frac{\partial\Omega_\xi}{\partial T} = -\xi \frac{d\alpha}{dT} \quad (\text{J.5})$$

Вільна енергія  $F = \Omega + M\mu$ ;  $N_S = 0$ , тому поверхнева вільна енергія

$$F_S = \alpha\xi \quad (\text{J.6})$$

Поверхнева енергія

$$E_S = F_S + TS_S = (\alpha - T \frac{d\alpha}{dT})\xi \quad (\text{J.7})$$

Кількість тепла, що поглинається при оборотній ізотермічній зміні площі поверхні від  $\xi_1$  до  $\xi_2$ :

$$Q = T(S_{S2} - S_{S1}) = -T \frac{d\alpha}{dT} (\xi_2 - \xi_1) \quad (\text{J.8})$$

Сума тепла  $Q$  і роботи  $R = \alpha(\xi_2 - \xi_1)$  рівна зміні енергії  $E_{S2} - E_{S1}$

Застосувавши до поверхневого натягу між рідиною і її паром закон відповідних станів, отримуємо універсальну функцію від приведеної температури ( $T/T_{kp}$ )

$$\frac{\alpha}{(T_{kp} P_{kp}^2)^{1/3}} = f\left(\frac{T}{T_{kp}}\right) \quad (\text{J.9})$$

(при  $T \ll T_{kp}$  маємо  $f\left(\frac{T}{T_{kp}}\right) \approx 4$ )

В критичній точці поверхня розділу між рідкою і газоподібною фазами зникає,  $\alpha = 0$ .

При наближенні до критичної точки ширина перехідного шару між обома фазами набирає макроскопічних параметрів, стає порядку впливни кореляційного радіусу флуктуацій  $r_c$ . Характерна величина густини термодинамічного потенціалу  $\sim (-t)^{2-\alpha}$ . Тоді коефіцієнт поверхневого натягу  $\sim r_c (-t)^{2-\alpha}$ . Оскільки  $r_c \sim (-t)^{-\nu}$  і  $2 - \alpha = \nu d = 3\nu$ , отримуємо

$$\alpha \sim (T_{kp} - T)^{2\nu} \quad (\text{J.10})$$

(фактично  $2\nu \approx 1,3$ )

## Зміст

1	Ймовірності та середні величини	3
2	Флуктуації і моменти вищих порядків	4
3	Ергодичні та не ергодичні процеси.	6
4	Біноміальний розподіл. Розподіли Гауса та Пуассона	8
4.1	Біноміальний розподіл . . . . .	9
4.2	Розподіл Гауса . . . . .	9
4.3	Розподіл Пуассона . . . . .	10
5	Основний постулат статистичної фізики.	11
6	Мікроканонічний розподіл Гіббса	12
7	Канонічний розподіл Гіббса	13
8	Великий канонічний розподіл Гіббса	16
8.1	Розподіл Гауса . . . . .	18
9	Ферміони та бозони	19
10	Розподіл Фермі-Дірака	21
11	Розподіл Бозе-Ейнштейна	24
12	Розподіл Планка	25
13	Канонічний розподіл в класичному наближенні	27
14	Перше начало термодинаміки	29
15	Робота й теплота	30
16	Ентропія	32
16.1	Виведення ентропії за Больцманом . . . . .	34
17	Ентропія та інформація	35
18	Флуктуації в квантових системах	37
19	Ідеальні класичні гази	40

---

20	Квантовий об'єм. Парадокс Гіббса.	43
20.1	Парадокс Гіббса. . . . .	46
21	Ідеальний Фермі-газ. Електрони в металі.	47
22	Ідеальний Бозе-газ. Теплове випромінювання	49
23	Термодинамічні потенціали	54
24	Термодинамічні флуктуації	57
25	Застосування формули термодинамічних флуктуацій	62
26	Сегнетоелектрики	64
26.1	Термодинамічна теорія . . . . .	64
26.2	Фазові переходи . . . . .	67
27	Броунівський рух	72
28	Реальні гази. Процес Джоуля-Томпсона.	74
29	Процеси дифузії.	77
A	Вироджений електронний газ	80
B	Формула Клапейрона – Клаузіуса	81
C	Системи з різними частинками	82
D	Слабкі розчини	83
E	Осмотичний тиск	84
F	Суміш ідеальних газів	85
G	Умова хімічної рівноваги	87
H	Закон діючих мас	88
I	Теплота реакції	91
J	Поверхневий натяг	92