

1. Імовірність і середні величини. (стр2)
2. Флуктуації і моменти вищих порядків. (стр 6)
3. Ергодичні та неергодичні процеси. (стр8)
4. Біноміальний розподіл. (стр10)
5. Стани системи. (стр12)
6. Основний постулат статистичної фізики. (стр13)
7. Мікροканонічний розподіл Гібса. (стр15)
8. Модель багатьох однакових осциляторів. (стр16)
9. Канонічний розподіл Гібса. (стр18)
10. Великий канонічний розподіл Гібса . (стр21)
11. Розподіл Гауса. (стр23)
12. Статистична сума(стр25)
13. Ферміони та бозони(стр26)
14. Розподіл Фермі-Дірака. (стр29)
15. Розподіл Бозе – Ейнштейна(стр32)
16. Розподіл Планка(стр34)
17. Канонічний розподіл в класичному наближенні(стр36)
18. Перший принцип термодинаміки (СРС) (стр38)
19. Робота і теплота. (стр40)
20. Ентропія. Формула Больцмана. (стр43)
21. Ентропія і інформація. Демон Максвелла. (стр48)
22. Термодинамічні потенціали.(СРС) (стр53)
23. Ідеальний класичний газ. Рівняння стану.(СРС) (стр57)
24. Ідеальний класичний газ. Квантовий об'єм.(СРС) (стр61)
25. Ідеальний Фермі-газ. Електрони в металі. (стр65)
26. Ідеальний Бозе-газ. Теплове випромінювання.(СРС) (стр67)
27. Теплоємність виродженого електронного газу. (стр72)
28. Розподіл Максвелла. (стр77)
29. Розподіл Больцмана. (стр79)
30. Формула Клайперона – Клаузіуса (СРС). (стр80)
31. Хімічні реакції. Умова хімічної рівноваги (СРС). (стр81)
32. Теплота реакції (СРС). (стр83)
33. Виділення тепла і зміна об'єму при розчиненні (СРС). (стр85)

1. Імовірність і середні величини.

Детермінований процес – реалізується, коли є однозначна функціональна відповідність $U = f(t)$.

Випадковий процес – реалізується, коли немає однозначної відповідності між часом t і результатами вимірів $U(t)$ (час змінюється неперервно), тобто $U(t)$ - випадкова змінна.

Випадкова послідовність – реалізується, коли час t змінюється дискретно, тобто t_1, t_2, \dots, t_n і задано випадкові значення $U(t_1), U(t_2), \dots, U(t_n)$.

Різні стани m фізичної величини U будемо характеризувати множиною U_m . При цьому вимірюючи одну і ту ж характеристику системи декілька разів, ми отримуємо різні результати. Позначимо $n(m)$ кількість вимірів, коли систему було знайдено у стані “ m ”.

Відносна частота знаходження системи в стані m при N випробуваннях

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

де величину P_m можна вважати імовірністю стану, існування якої вводить аксіоматично.

При дуже великих N величина P_m практично перестає залежати від N . Опис системи, при якому визначається тільки імовірність появи того чи іншого стану, називається **статистичним описом**.

Замість того, щоб багато разів розглядати одну систему і врешті визначити імовірність P_m знаходження її в стані m , можна розглянути ансамбль систем. За означенням **статистичним ансамблем** називається сукупність великої кількості невзаємодіючих між собою систем, кожна з яких задовольняє однаковим умовам існування.

Нагадаємо основні властивості ймовірностей. Оскільки в будь який момент часу система обов'язково знаходиться в якомусь із станів m , то

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

Це – *умова нормування* (сума береться по усім можливим станам).

Існують два найважливіші типи подій: взаємовиключні та взаємонезалежні. Для *взаємовиключних* подій імовірність реалізації випадку $A \cup B$ (тобто “ A або B ”) ¹ дорівнює сумі

$$P_{A \cup B} = P_A + P_B. \quad (1.3)$$

Якщо події A і B *взаємонезалежні*, то імовірність одночасної реалізації цих подій дорівнює добутку:

$$P_{AB} = P_{A \cap B} = P_A \cdot P_B. \quad (1.4)$$

Припустимо, що змінна “ U ”, що характеризує деяку систему, приймає q значень $U_1, U_2, U_3, \dots, U_m, \dots, U_q$, яким відповідають імовірності $P_1, P_2, P_3, \dots, P_m, \dots, P_q$. Вказаний набір ймовірностей спостереження P_m для усіх можливих m в межах статистичного опису є найбільш повною характеристикою системи.

Середнє значення величини U , яка змінюється дискретним чином:

$$\langle U \rangle = \sum_m P_m U_m. \quad (1.5)$$

Якщо $f(U)$ є будь-яка функція від змінної “ U ”, то її середнє значення визначається виразом

$$\langle f \rangle = \sum_m P_m f(U_m). \quad (1.6)$$

З цього визначення витікають деякі прості властивості усереднення, наприклад

$$\langle f + g \rangle = \langle f \rangle + \langle g \rangle, \quad \langle cf \rangle = c \langle f \rangle \quad (1.7)$$

де c - константа. У випадку **статистично незалежних величин**, сумісна імовірність знайти систему в стані з параметрами (U_i, V_j) дорівнює

$$P(U_i, V_j) = P(U_i) \cdot P(V_j), \quad (1.8)$$

де $P(U_i)$ – імовірність того, що змінна U приймає значення U_i , а $P(V_j)$ – імовірність того, що змінна V приймає значення V_j . Для статистично незалежних функцій f і g

$$\langle fg \rangle = \langle f \rangle \langle g \rangle. \quad (1.9)$$

Для систем, стан яких змінюється неперервним чином, імовірність ΔP перебування в інтервалі $[U, U + \Delta U]$ буде пропорційна величині інтервалу ΔU :

$$\Delta P(U) \equiv \Delta P(U, \Delta U) = \rho(U) \Delta U. \quad (1.10)$$

Величина $\rho(U)$ – зветься **густиною імовірності** (остання строго визначена при $\Delta U \rightarrow 0$).

Середнє значення будь якої неперервної функції $F(U)$ знаходиться за правилом:

$$\langle F \rangle = \int F(U) \rho(U) dU, \quad (1.11)$$

де інтегрування проводиться по всіх можливих значеннях параметру U . Для часткового випадку $F(U)=1$ одержуємо з (1.11) **умову нормування** для неперервного розподілу

Можна ввести такі типи усереднення:

а) усереднення по часу

$$\overline{U} = \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} U(t) dt \quad (1.27)$$

б) усереднення по ансамблю

$$\langle U(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(U; t) U dU, \quad (1.28)$$

в) релаксаційне усереднення:

$$\overline{\overline{U(t)}} = \int_{-\infty}^t F(t-t') U(t') dt'. \quad (1.29)$$

($F(t-t')$ - ядро усереднення, що визначається характеристиками приладу для вимірювань). Кожне з цих усереднень має свою область застосування. Релаксаційне усереднення найбільш близьке до опису реальних процесів вимірів багатьох фізичних величин. Але при розгляді основних статистичних закономірностей воно застосовується більш рідко, ніж два попередні. Це пов'язано із неможливістю введення універсального “ядра пам'яті” $F(t-t')$, яке можна було б застосовувати для опису довільних вимірювальних пристроїв.

2. Флуктуації і моменти вищих порядків.

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:

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

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

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

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

Нехай

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

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

Позначимо $\mu_i - \mu_0 \equiv \Delta\mu_i$, за означенням μ_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 Ергоди́чні та не ергоди́чні 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 назовемо 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:

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

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 τ - 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 (різниці 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.

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:

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

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

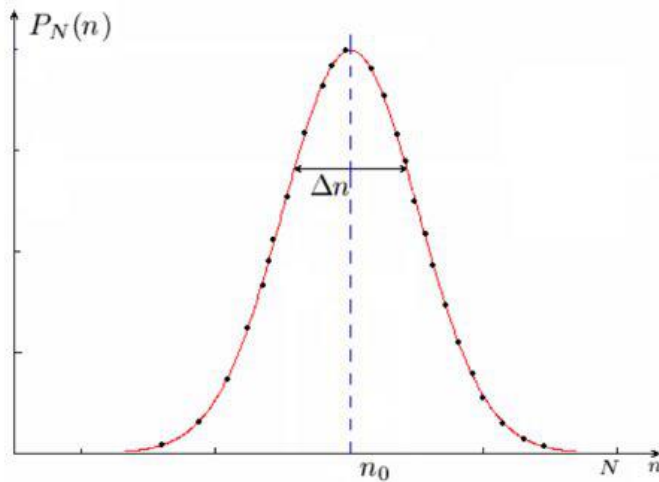
Біноміальний розподіл має таку назву через свою математичну ідентичність коефіцієнтам бінома Ньютона, а саме:

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

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 $N = 50$.



5. Стани системи.

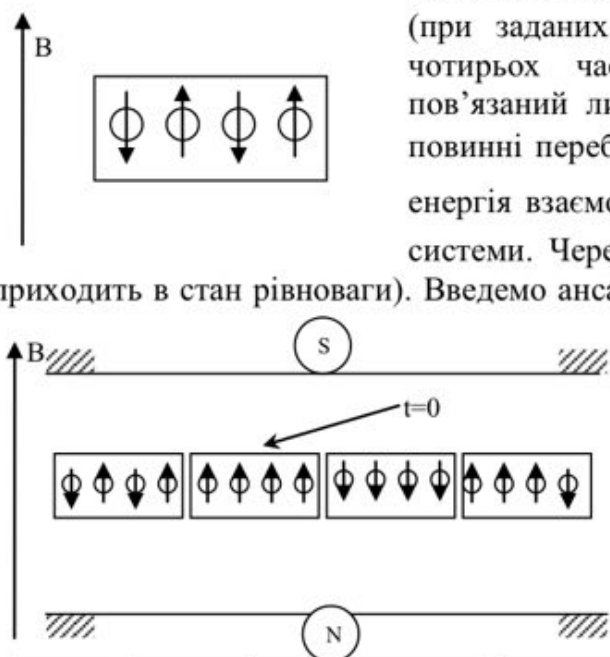
6. Стани системи. Основний постулат статистичної фізики.

Нехай є велика система частинок N . Щоб описати її мікроскопічно треба хвильова функція ψ . Мікро стан система задається за допомогою ψ або повного набору квантових чисел системи. **Макропараметр** – характеристика системи, яка може бути одержана за допомогою вимірів, масштаб яких \gg значень відповідних атомних параметрів. Введемо **повний набір макропараметрів** – набір мінімальної кількості таких величин, що \forall виміри інших макровеличин можуть бути заздалегідь передбачені (в межах поставленої задачі). Прикладами макропараметрів є розміри, теплоємність. **Зовнішній параметр** – макроскопічна характеристика впливу зовнішніх об'єктів на стан частинок в системі, що розглядається. **Макростан** – стан системи, що визначається за допомогою макропараметрів. Приклад: $P=P(V,T)$. **Доступний стан** – ті мікро стани системи, в

яких вона може перебувати без порушення заданих умов існування (при заданих зовнішніх параметрах). Приклад: Нехай є ансамбль чотирьох частинок. Вимірюємо магнітний момент (нехай він пов'язаний лише зі спінами). Всі частинки незалежні, всі частинки повинні перебувати в стані рівноваги (тобто, є мала взаємодія). $\Delta E_{\text{вз}}$ – енергія взаємодії. $\Delta E_{\text{вз}} \ll \bar{E}$. Вона призводить до \exists часу релаксації τ системи. Через час $t \gg \tau$ настає вирівнювання станів (вся система

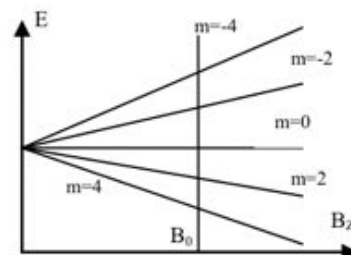
приходить в стан рівноваги). Введемо ансамбль (для розгляду системи зі статистичної точки зору).

Залишаємо систему у стані спокою на час $t \gg \tau$. Енергія взаємодії системи з магнітним полем: $W = -(\vec{M}\vec{B})$ (1), де \vec{M} – магнітний момент. Нехай \vec{M} має лише z -компоненту. $M_z = \mu_0 m$ (2), де m – ефективне число, що визначає M_z . n – кількість спінів, які направлені вздовж \vec{B} ; n' – проти поля \vec{B} . Будуємо таблицю:



n	n'	Конфігурація	T	Кількість строчок Ω
4	0	↑↑↑↑	4	1
3	1	↑↑↑↓	2	4
2	3	↑↑↓↓	0	6
1	3	↓↓↓↑	-2	4
0	4	↓↓↓↓	-4	-1

Коли ми робимо виміри, то фактично вимірюємо m . **Макростан** – те, що ми визначаємо експериментально. Маємо 5 макростанів ($n=4;3;2;1;0$). Кожна строчка конфігурації описує мікро стан системи.



Кожному макростану відповідає дост. стан.

Фактично остання колонка – ступінь виродженості. Потім виключаємо зовнішнє поле \vec{B} . Без поля ймовірність $\uparrow p = \frac{1}{2}$ – ймовірність реалізації одного мікростану. Всі мікро стани можуть зустрічатися з однаковою ймовірністю. **Основний постулат:** Якщо ізольована система знаходиться в рівновазі, то її можна виявити з рівною ймовірністю у \forall з доступних станів. В момент $t=0$ систему приготували у даному стані без поля (див. малюнок). З часом t спіни можуть приймати інший напрямок при $t \gg \tau$.

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)

Ψ_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	$-4\mu_B$	$(1-p)^4$

Основний постулат стат.фізики: Якщо ізольована система знаходиться в рівновазі, то її можна виявити з рівною ймовірністю в будь-якому з доступних станів.

7. Мікроканонічний розподіл Гібса.

Для прикладу розглянемо систему, що складається з чотирьох частинок, кожна з яких має магнітний момент μ_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); Ω^* - 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:

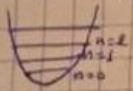
$$\rho(E^*, m) = C_0 \cdot \Omega^*(E^*, m) \delta(E^* - E),$$

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

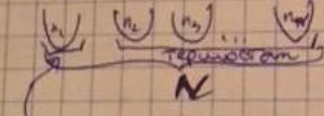
8. Модель багатьох однакових осциляторів

Відтема 3. N осциляторів.

Кванто-мех. осц. - частина, що рухається в потенціалі $E_n = \hbar \omega (n + \frac{1}{2})$
 $u(x) = \frac{E_n}{2}$, Вирішення еб.-мех. задачі



(Не мене суми значення енергії атомів 0 0 0 0 0 0 - there time)



додатковий осцилятор

$P(n_1) = ?$

$$P(n_1) = \frac{Q(n_1)}{\sum_{n=0}^M Q(n_1)}$$

M -к-то виванів в системі

$$\sum_{i=1}^N n_i = M \quad \times \hbar \omega$$

$$\sum_{i=1}^N E_i = E$$

1 мікростан-мабір n_i
 Путає чужий V - приймає
 К-то, квантів в даному
 заповнених станок

новий осцилятора.
 осцилятор - квантів

3, 4, 5
 2-й осцилятор
 3-й осцилятор
 на перекрестках
 вращаются, что
 можно на
 Зарана. Силы
 приращивать
 k -м
 $= (M - n_2) + (N - 1) - 1 = M + N - n_2 - 2$
 и перекрестки
 и, опре, с, опре к тем
 "минус один", до
 перекрестки, не
 не 3-й осцилятор.

$$P(n_2) = \frac{C_{M-n_2}^{M+N-n_2-2}}{(M-n_2)!(N-2)!}$$

$$P(n_2) = \frac{P(n_2)}{\sum P(n_2)} = C \frac{(M+N-n_2-2)!}{(M-n_2)!(N-2)!}$$

константа нормировки
 $C = \frac{1}{\sum P(n_2)}$

Спростим выражение
 для $N \gg 1$
 Сер. к-во осцилляторов
 $\langle n_2 \rangle = \frac{M}{N} \ll N$ (N велика)
 Размещаем в рег. Теория

Трансформировано

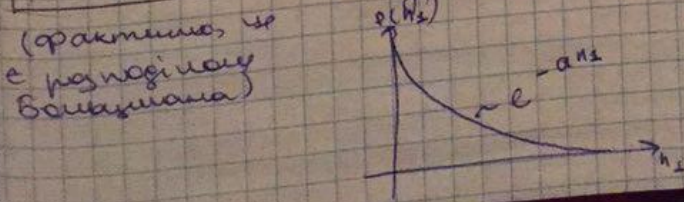
$$\ln P(n_2) = \ln C + \ln(M+N-n_2-2)! - \ln(M-n_2)! - \ln(N-2)!$$

$$\frac{d \ln P}{d n_2} \approx \ln \frac{(M+N-n_2-2)!}{(M+N-n_2+1)!} - \ln \frac{(M-n_2)!}{(M-n_2+1)!} = \ln \frac{1}{M+N-n_2}$$

$$= \ln \frac{1}{M-n_2+1} = \ln \frac{M-n_2+1}{M+N-n_2+1}$$

Оцениваем величину
 $n_2 = 0$
 $\frac{d \ln P}{d n_2} \Big|_{n_2=0} \approx \ln \frac{M}{M+N}$
 $\ln P(n_2) = \ln P(0) - a \cdot n_2$
 $P(n_2) = P(0) e^{-a n_2}$

где $a = - \frac{d \ln P}{d n_2} \Big|_{n_2=0} = - \ln \frac{M}{M+N}$
 имов. того, что
 осцилятор
 3-й осцилятор
 имов. того, что



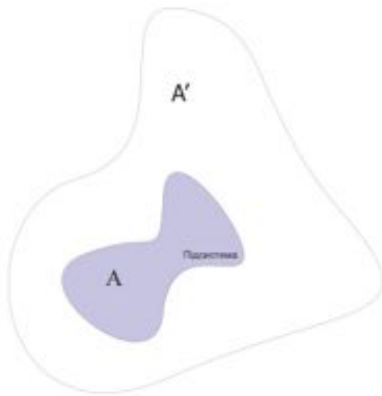
(фактически, что
 с ростом энергии
 возмущения)

$$P(n_2) = \frac{P(n_2)}{\sum_{n_2=0}^{\infty} P(n_2)}$$

Среднее значение
 и вероятность
 возмущения
 с ростом энергии
 $\langle n_2 \rangle = e^{k \ln \langle n_2 \rangle}$

9. Канонічний розподіл Гібса.

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 $E' > E$

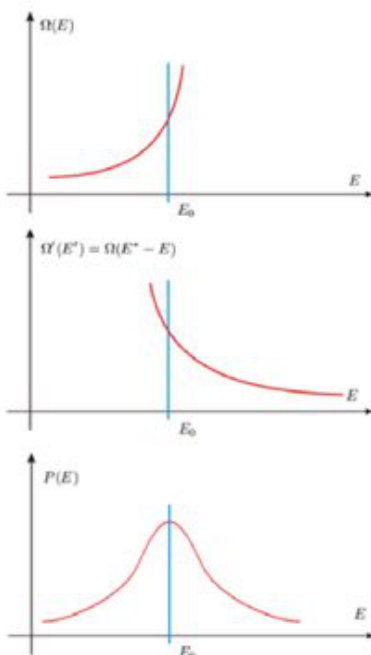
$P_A(E)$ – ? (яка ймовірність того, що підсистема A має енергію E ?)

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

($E^* = \text{const}$)

(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)

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \Omega'(E') &= \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} \Omega(E) \\ \frac{1}{\Omega(E)} \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} &= \frac{1}{\Omega'(E')} \frac{\partial \Omega'(E')}{\partial E'} \end{aligned} \quad (7.7)$$

(подальші 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)

(розклали S' в околі точки E_0)

Замінімо в розкладі $\frac{\partial S'}{\partial E} = -\frac{\partial S'}{\partial E'} = -\frac{1}{T'} = -\frac{1}{T}$ – 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 :

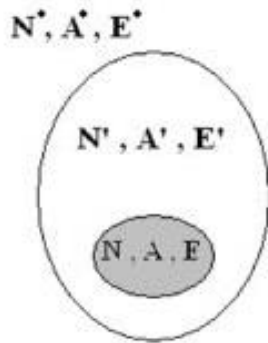
$$P_n = C_0 \exp\left(-\frac{E_n}{k_0 T}\right) \Omega_n \quad (7.18)$$

Ω_n – ступінь виродження

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

10. Великий канонічний розподіл Гібса

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 мікроканонічний розподіл Гіббса:

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

Оскільки $E^* = \text{const}$, 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:

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

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:

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

μ -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

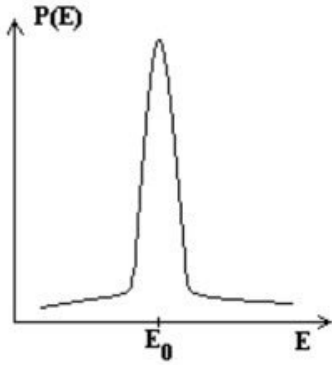
$$C_0 = \frac{1}{\sum_E \sum_N \exp \left[\frac{\mu N - E}{k_0 T} \right] \Omega(E, N)} \quad (8.17)$$

11. . Розподіл Гауса.

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

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

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

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

звідки

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

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

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

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

Ми одержали розподіл Гауса.

12. Статистична сума

$\Delta E \ll kT$
 Переходимо до неперервної розподілу.

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \Omega(E_i)$$
 - введемо статистичну суму
 у стат. сумі міститься вся інформація
 системи в стані термодинамічної рівноваги.
 Серед. стат. суму можна виразити БУАБ-ЯКЕ(1)
 середнє значення системи у стані термодин.
 рівноваги

$$z = \int e^{-\frac{E}{kT}} \Omega(E) dE$$

Імовірності появи k -того (багаточастинкового) стану записується у вигляді:

$$P(k) = C_0 \exp \left[\frac{n_k \mu - E_k}{k_0 T} \right], \quad C_0 = \frac{1}{Z(\mu, T)}. \quad (3.14)$$

(для скорочення запису перепозначено: $n_k \equiv n(\tilde{k})$). В (3.14) введено так звану **велику статистичну суму** (ВСС):

$$Z(\mu, T) = \sum_p \exp \left[\frac{n_p \mu - E_p}{k_0 T} \right], \quad (3.15)$$

де індекс p перебігає усі можливі стани системи A і включає в себе повний набір квантових чисел $p = \{p_1, p_2, p_3, \dots\}$. Стани термостату враховуються в (3.14) тільки через параметри μ і T . Розподіл (3.14) називається **великим канонічним розподілом Гібса**.

13. Ферміони та бозони

Ферміонами - називаються частинки, які мають напівцілий спі́н, описуються антисиметричною ψ -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 спі́н та які мають симетричну ψ -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 станах, 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 α підсумовної експоненти. Таким чином можемо виписати:

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

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

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

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:

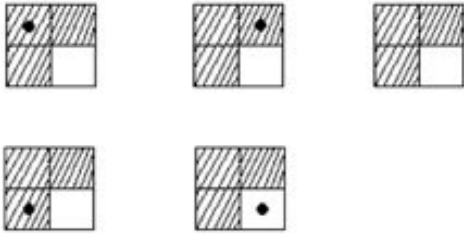
$$E_k e^{\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T}} = k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\exp \left(\frac{\mu n_k - E_k}{k_0 T} \right) \right] + \mu n_k e^{[\alpha n_k - \beta E_k]} \quad (9.11)$$

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:

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

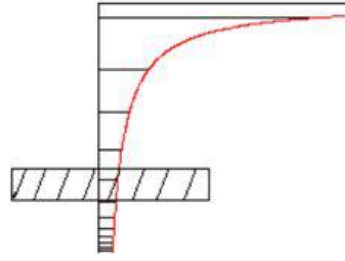
10 Розподіл Фермі-Дірака

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 темперетурі, для якого не справджується статистика Больцмана. Дляцього 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 ψ -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
$\frac{\uparrow, 0}{0, \downarrow}$	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) тотожною рівна середній кількості частинок, що знаходяться на рівні. Знаючи статистичну суму, можемо обрахувати 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.

16. Розподіл Планка

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

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 газу. 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 ω 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 α – індекс, що відповідає певній компоненті базису. Отже дискретність з якою розташовані моди $\Delta k = \frac{\pi}{L}$, а одиничний об'єм к оберненому просторі

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

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

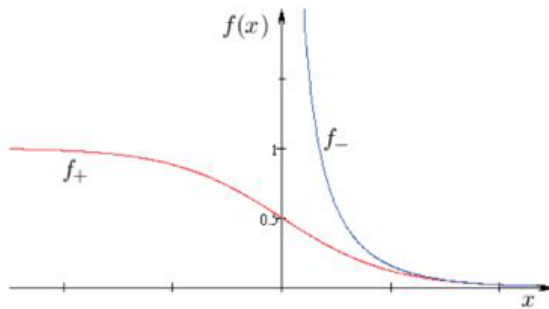
$$\rho(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{\exp \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right) - 1} \quad (12.8)$$

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

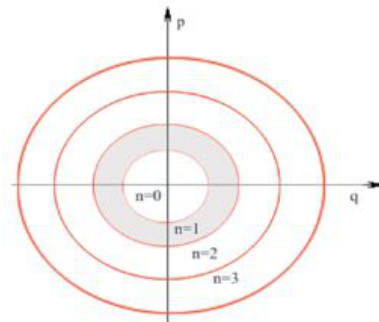
$$f_+ = f_- \approx \frac{1}{e^x}, \quad x \gg 1 \quad \Rightarrow \quad (E_k - \mu) \gg kT \quad (13.2)$$

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

18. Перший принцип термодинаміки

- відсутній ступінь виродження

14 Перше начало термодинаміки

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

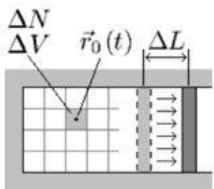
Робота – передача енергії, що пов'язана лише із зміною механічних параметрів системи.

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 невзаємодіючих 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 Δt :

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

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 Δl об'єму ΔV малий ($\Delta V = (\Delta l)^3$), то потенціал $u(\vec{r}_n)$ в межах цього об'єму можна вважати повільнозмінним:

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

Врахувавши 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 $\langle \Delta r_n^C \rangle = 0$, 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*.

19. Робота і теплота.

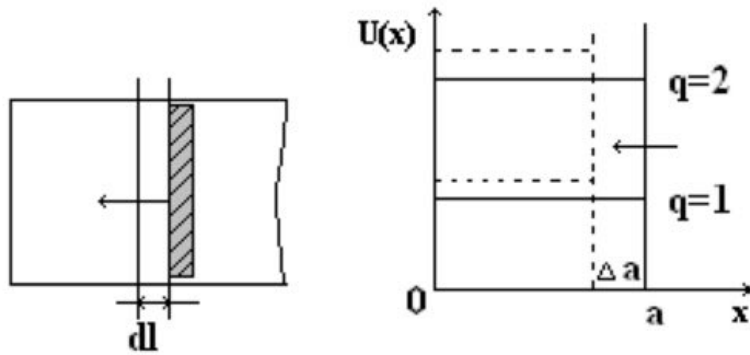
15 Робота й теплота

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

де ω_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

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

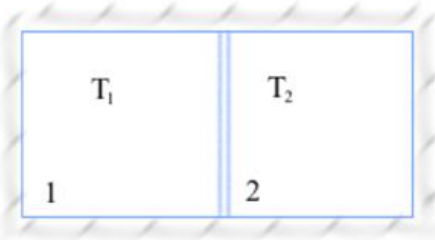
Остаточно одержимо:

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

16 Ентропія

Розглянемо I 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

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

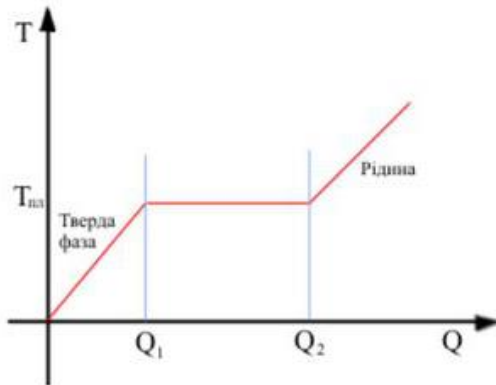
Нехай T – середнє значення температури між T_1 та T_2 . Тоді відповідно до канонічного розподілу Гіббса $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$, і обмежившись першим членом в розкладі ентропії отримаємо

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

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 $R_c \rightarrow V$.



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 невинродженому 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 отримаємо означення **ентропії за Больцманом**

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

Виразимо значення ентропії через статсуму

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

Підставляючи вираз для середньої енергії

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

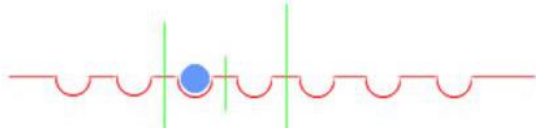
остаточно маємо

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

21. Ентропія і інформація. Демон Максвелла.

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 справа 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:

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

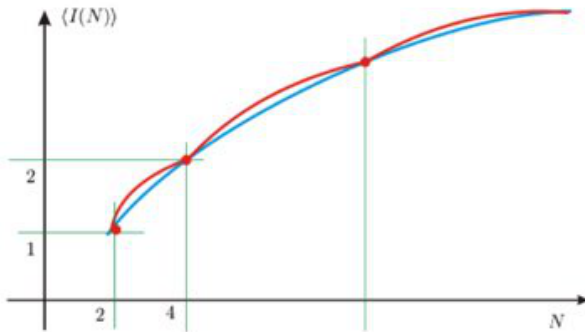
Отже, як ми побачили, при зміні алгоритму зросло $\langle I \rangle$, а отже можна казати про погіршення оптимальності алгоритму.

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 інформації 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.

Демон Максвелла



Демон Максвелла — уявний

експеримент, запропонований 1867 року,

а також його головний персонаж —

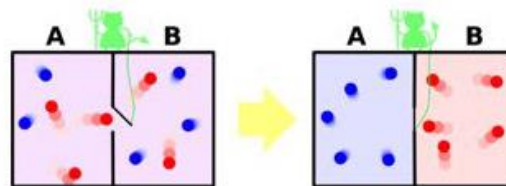
гіпотетична розумна істота

мікроскопічного розміру, придумана

Джеймсом Максвеллом з метою

проілюструвати удаваний парадокс

другого закону термодинаміки.



Схематичне зображення демону Максвелла

≡ Зміст ▼

^ Суть парадоксу



Уявний експеримент полягає в наступному: припустимо, що посудину з газом розділено непроникною перегородкою на дві частини: праву і ліву. У перегородці отвір з пристроєм (демоном Максвелла), який дозволяє пролітати швидким (гарячим) молекулам газу тільки з лівої частини посудини в праву, а повільним (холодним) молекулам — тільки з правої частини посудини в ліву. Тоді, через великий проміжок часу, гарячі молекули опиняться в правій частині посудини, а холодні — в лівій.

Таким чином, виходить, що демон Максвелла дозволяє нагріти праву частину посудини і охолодити ліву без додаткового підведення енергії до системи. Ентропія для системи, що складається з правої і лівої частини посудини, в початковому стані більша, ніж у кінцевому, що суперечить термодинамічному принципу незнижуваності ентропії в замкнутих системах (див. Другий закон термодинаміки)

[Парадокс](#) вирішується, якщо розглянути замкнуту систему, що включає в себе демона Максвелла і посудину. Для функціонування демона Максвелла необхідна передача йому енергії від стороннього джерела. За рахунок цієї енергії й проводиться поділ гарячих і холодних молекул у посудині, тобто перехід у стан з меншою ентропією. Детальний розгляд парадоксу для механічної реалізації демона (*храповик і собачка*) наведено в [фейнманівських лекціях з фізики](#), вип. 4, а також в популярних лекціях [Фейнмана](#) «Характер фізичних законів»^[1].

З розвитком теорії інформації було встановлено, що процес вимірювання може не приводити до збільшення ентропії за умови, що він є термодинамічно зворотним. Однак у цьому випадку демон повинен запам'ятовувати результати вимірювання швидкостей (стирання їх з пам'яті демона робить процес незворотним). Оскільки пам'ять скінченна, в певний момент демон змушений стерти старі результати, що й приводить в остаточному підсумку до збільшення ентропії всієї системи в цілому^[2].

23 Термодинамічні потенціали

Згадаємо основні формули термодинаміки:

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

- **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:

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

- 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.

$$F = E - TS$$

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

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:

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

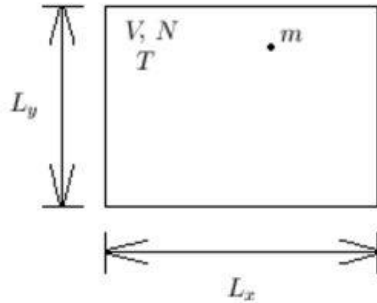
Підставляючи у формулу для вільної енергії (23.21), отримаємо остаточно:

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

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

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

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:

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

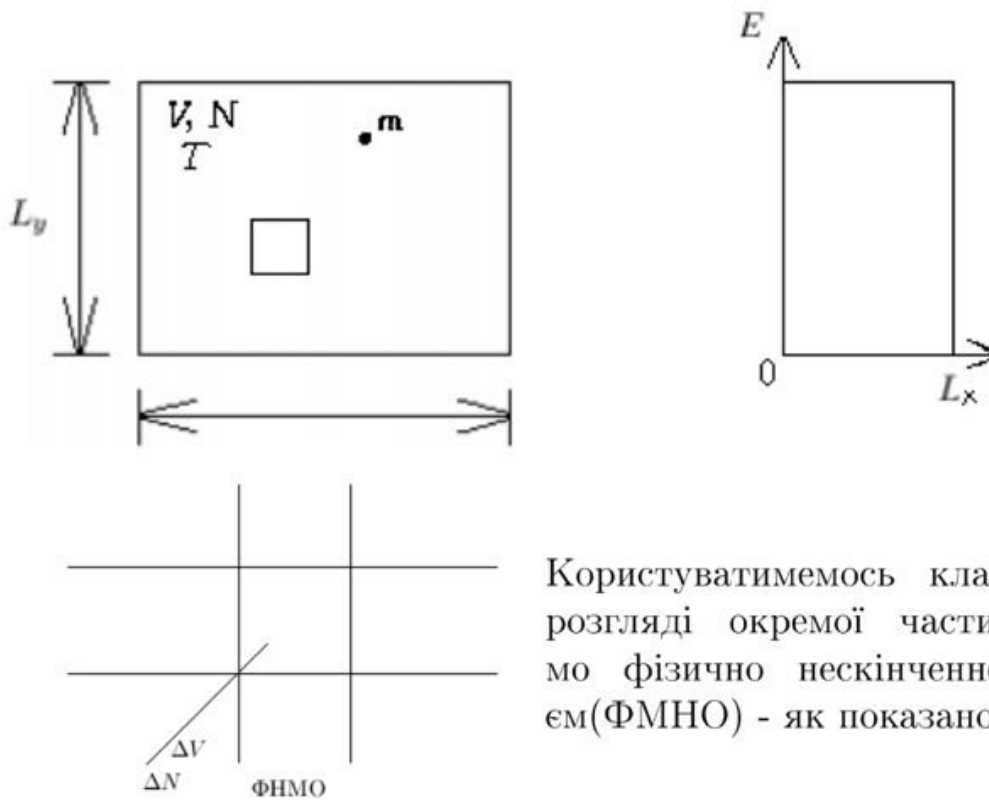
Тут $m = m_1, \dots, m_n$ Розглянемо систему - потенціальний ящик і проквантуємо частинку по рівням енергії. Це звичайна задача квантової механіки. Отримаємо рівні енергії:

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

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

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

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



Користуватимемось класичністю при розгляді окремої частинки. Виділимо фізично нескінченно малий об'єм(ФНМО) - 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:

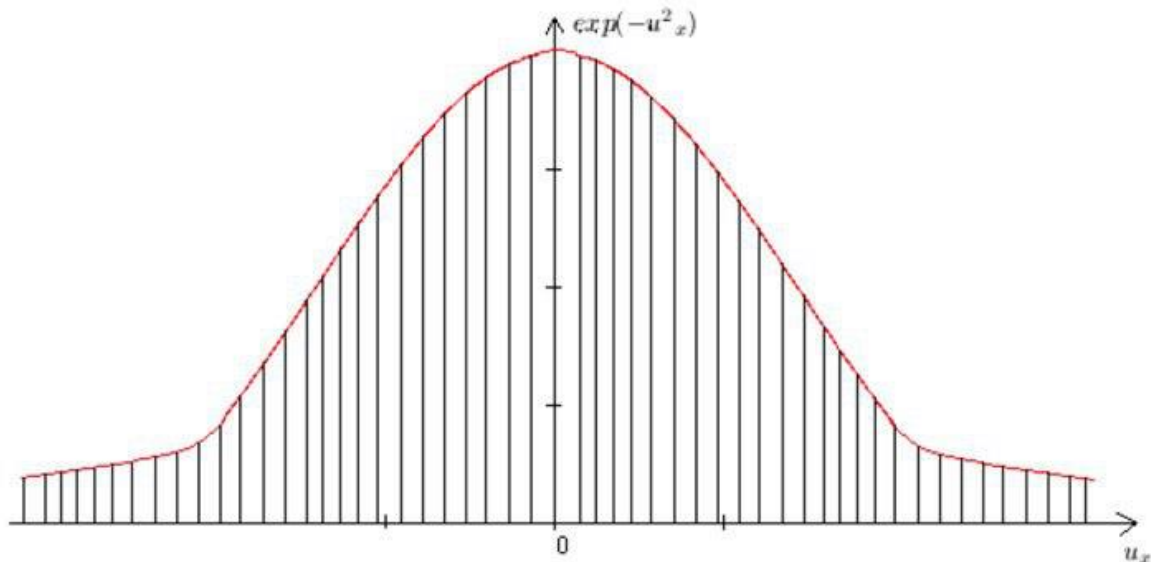
$$Z_1 = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \exp [-A_x n_x^2] \quad (19.8)$$

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

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

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:

$$Z_1 = \frac{\pi^{3/2}}{\sqrt{A_x A_y A_z}} = \frac{\pi^{3/2}}{\sqrt{\frac{\pi^6 \hbar^6}{2mk_0 T^3} \frac{1}{L_x^2 L_y^2 L_z^2}}} = V \left(\frac{2mk_0 T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (19.14)$$

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

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

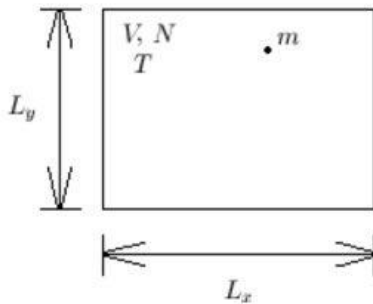
$$\begin{aligned} \ln Z_1 &= \ln V + \text{const} \\ p_1 &= \frac{k_0 T}{V} \\ p &= N p_1 = N \frac{k_0 T}{V} \end{aligned} \quad (19.19)$$

Таким чином отримаємо рівняння Менделєєва-Клапейрона:

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

Рівняння стану – рівняння Менделєєва-Клапейрона

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

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

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

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

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

Звідки

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

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

$$V'_Q = \left(\frac{\pi \hbar^2}{2mk_0 T} \right)^{3/2} \quad (20.10)$$

Середня довжина хвилі де-Бройля

$$\langle \lambda_B \rangle = \frac{h}{mV_0} = \left(\frac{h^2}{3mk_0 T} \right)^{1/2} \quad (20.11)$$

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:

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

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

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

$$S(E, V, N) = - \int_0^N k_0 \ln \left(\frac{N'}{V} \left(\frac{\pi \hbar^2}{2mk_0 T} \right)^{\frac{3}{2}} \right) dN' \quad (20.18)$$

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

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

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

Ω -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

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

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 ψ -функцію:

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

де Γ - 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:

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

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

Звичайна дисперсійна залежність з урахуванням ефективної маси має вигляд:

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

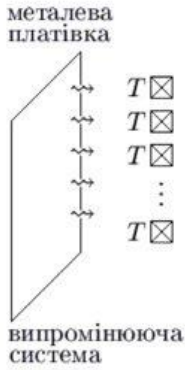
отже, знаючи розв'язки для хвильового вектора, одержуємо енергетичний спектр електронів у металі. Дозволені значення енергії виявляються дискретними через дискретність розв'язків хвильового вектора.

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.

26. Ідеальний Бозе-газ. Теплове випромінювання.(CPC)

22 Ідеальний Бозе-газ. Теплове випромінювання

Прикладом ідеального Бозе-газу є газ фотонів.



У системі, що зображена на малюнку будемо 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 вузькосмуговоо фільтра (на частоті ω_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 випливає, 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 $\hat{}$ 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 випливає, 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 τ , 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 φ (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:

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

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

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

Перетворимо окремо *якобіан переходу*:

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

Отже,

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

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

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

Оскільки A та φ – незалежні, то

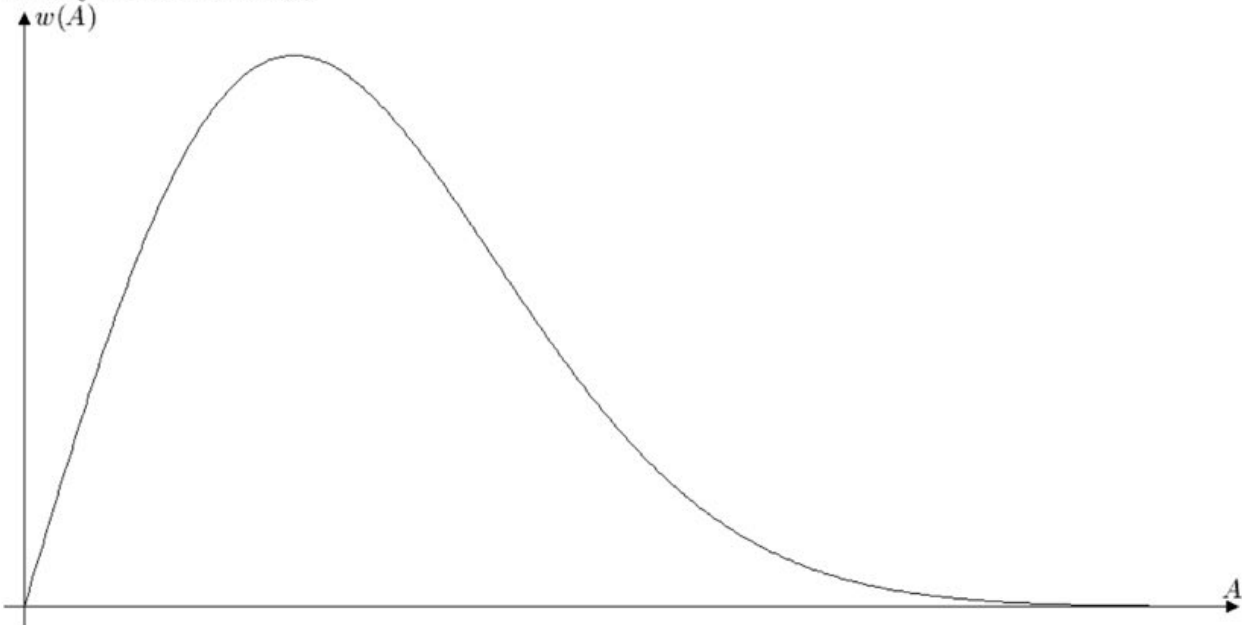
$$w(A, \varphi) = w(A)w(\varphi), \quad (22.27)$$

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, φ 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:

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):

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

Порівнюючи вирази у (22.34), робимо висновок, що $f = \text{const}$ (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.

§ 58. Теплоемкость вырожденного электронного газа

При температурах, низких по сравнению с температурой вырождения T_F , функция распределения (57,4) имеет вид, изображенный на рис. 6 пунктирной линией: она заметно отлична от единицы или нуля лишь в узком интервале значений энергии ϵ , близких к граничной энергии ϵ_F . Ширина этой, как говорят, *зоны размытости* распределения Ферми — порядка величины T .

Выражения (57,6—7) представляют собой первые члены разложения соответствующих величин по степеням малого отношения T/T_F . Определим следующие члены этого разложения.

В формулу (56,6) входит интеграл вида

$$I = \int_0^{\infty} \frac{f(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu)/T} + 1},$$

где $f(\epsilon)$ — некоторая функция (такая, что интеграл сходится); в (56,6) $f(\epsilon) = \epsilon^{3/2}$. Преобразуем этот интеграл, сделав подстановку $\epsilon - \mu = Tz$:

$$I = \int_{-\mu/T}^{\infty} \frac{f(\mu + Tz)}{e^z + 1} T dz = T \int_0^{\mu/T} \frac{f(\mu - Tz) dz}{e^{-z} + 1} + T \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + Tz) dz}{e^z + 1}.$$

В первом интеграле пишем

$$\frac{1}{e^{-z} + 1} = 1 - \frac{1}{e^z + 1}$$

и находим

$$I = \int_0^{\mu} f(\epsilon) d\epsilon - T \int_0^{\mu/T} \frac{f(\mu - Tz) dz}{e^z + 1} + T \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + Tz) dz}{e^z + 1}.$$

Во втором интеграле заменяем верхний предел бесконечностью, имея в виду, что $\mu/T \gg 1$, а интеграл быстро сходится¹⁾. Таким образом, получим

$$I = \int_0^{\mu} f(\epsilon) d\epsilon + T \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + Tz) - f(\mu - Tz)}{e^z + 1} dz.$$

Разлагаем теперь числитель подынтегрального выражения во втором интеграле в ряд Тэйлора по степеням z и интегрируем почленно:

$$I = \int_0^{\mu} f(\epsilon) d\epsilon + 2T^2 f'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{z dz}{e^z + 1} + \frac{1}{3} T^4 f'''(\mu) \int_0^{\infty} \frac{z^3 dz}{e^z + 1} + \dots$$

Подставляя значения интегралов²⁾, имеем окончательно

$$I = \int_0^{\mu} f(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} T^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} T^4 f'''(\mu) + \dots \quad (58,1)$$

¹⁾ Эта замечка означает пренебрежение экспоненциально малыми членами. Надо иметь в виду, что получающееся ниже разложение (58,1) представляет собой асимптотический (а не сходящийся) ряд

²⁾ Интегралы такого типа вычисляются следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{z^{x-1} dz}{e^z + 1} &= \int_0^{\infty} z^{x-1} e^{-z} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{-nz} dz = \\ &= \Gamma(x) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{1}{n^x} = (1 - 2^{1-x}) \Gamma(x) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x}, \end{aligned}$$

или

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{x-1} dz}{e^z + 1} = (1 - 2^{1-x}) \Gamma(x) \zeta(x) \quad (x > 0),$$

где $\zeta(x)$ — ζ -функция Римана. При $x=1$ это выражение дает неопределенность; значение интеграла

$$\int_0^{\infty} \frac{dz}{e^z + 1} = \ln 2.$$

При целом четном x ($x=2n$) ζ -функция выражается через так называемые числа Бернулли B_n , и получается

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{2n-1} dz}{e^z + 1} = \frac{2^{2n-1} - 1}{2n} \pi^{2n} B_n.$$

Аналогичным образом вычисляются следующие интегралы:

Третий член разложения приведен для справок; здесь он нам не понадобится.

Полагая в формуле (58,1) $f = \epsilon^{3/2}$ и подставляя в (56,6), получим искомый следующий член разложения потенциала Ω при низких температурах:

$$\Omega = \Omega_0 - VT^2 \frac{V\sqrt{2\mu} m^{3/2}}{6\hbar^3}. \quad (58,2)$$

Посредством Ω_0 обозначена величина Ω при абсолютном нуле температуры.

Рассматривая второй член как малую добавку к Ω_0 и выражая в нем μ через T и V с помощью «нулевого приближения» (57,5), мы можем непосредственно написать выражение для свободной энергии (согласно теореме о малых добавках (24,16)):

$$F = F_0 - \frac{\beta}{2} NT^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}, \quad (58,3)$$

где мы ввели для краткости обозначение

$$\beta = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{m}{\hbar^2}. \quad (58,4)$$

Отсюда находим энтропию газа

$$S = \beta NT \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}, \quad (58,5)$$

его теплоемкость ¹⁾

$$C = \beta NT \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}, \quad (58,6)$$

$$\int_0^\infty \frac{z^{x-1} dz}{e^z - 1} = \Gamma(x) \zeta(x) \quad (x > 1).$$

При целом четном $x = 2n$ имеем

$$\int_0^\infty \frac{z^{2n-1} dz}{e^z - 1} = \frac{(2\pi)^{2n} B_n}{4n}.$$

Приведем для справок несколько первых чисел Бернулли и несколько значений ζ -функций:

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30};$$

$$\zeta(3/2) = 2,612, \quad \zeta(5/2) = 1,341, \quad \zeta(3) = 1,202, \quad \zeta(5) = 1,037;$$

$$\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2, \quad \Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4.$$

¹⁾ Мы не пишем индекса v или p у теплоемкости, так как в этом приближении C_v и C_p совпадают. Действительно, мы видели в § 23, что если S стремится при $T \rightarrow 0$ к нулю, как T^n , то разность $C_p - C_v$ обращается в нуль, как T^{2n+1} ; в данном случае, следовательно,

$$C_p - C_v \propto T^3.$$

и энергию

$$E = E_0 + \frac{\beta}{2} NT^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} = E_0 \left[1 + 0,18 \left(\frac{mT}{\hbar^2}\right)^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{4/3}\right]. \quad (58,7)$$

Таким образом, теплоемкость вырожденного ферми-газа при низких температурах пропорциональна первой степени температуры.

$$\bar{n}_p = \frac{1}{e^{(\varepsilon - u)/T} + 1} \quad (57,4)$$

$$E = \frac{3 (3\pi^2)^{2/3}}{10} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} N. \quad (57,6)$$

По общему соотношению (56,8) находим, наконец, уравнение состояния газа

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}. \quad (57,7)$$

2.1 Распределение Максвелла–Больцмана

Рассмотрим классический одноатомный идеальный газ (масса каждой молекулы m), находящийся в объеме V при температуре T в поле действия внешних сил. Вид потенциальной энергии $U(\mathbf{r})$ предполагается известным. Одночастичное каноническое распределение дается выражением (1.2). Перепишем его в несколько иной форме для нерелятивистского случая:

$$W(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \tilde{C} \exp\left(-\frac{\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r})}{kT}\right). \quad (2.1)$$

Нормировочная константа \tilde{C} определяется из условия нормировки: $\int W(\mathbf{p}, \mathbf{r}) d^3p d^3r = 1$. Формула (2.1) выражает так называемое *распределение Максвелла–Больцмана*. Далее мы познакомимся с различными его формами.

2.2 Распределение Максвелла

Интегрируя распределение Максвелла–Больцмана (2.1) по объему, получим *распределение Максвелла* по импульсам:

$$W(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT}\right). \quad (2.2)$$

Предлагаем самостоятельно убедиться в том, что оно изотропно и нормировано на единицу. Обратим внимание на пригодность распределения Максвелла даже для неидеального газа — в него не входят координаты. С математической точки зрения выражение (2.2) является распределением Гаусса. Очевидно, что в равновесном газе распределение Максвелла не меняется при переходе от точки к точке.

Вспоминая нерелятивистскую связь скорости с импульсом $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$,

можно на основе (2.2) получить распределение Максвелла по скоростям:

$$W(\boldsymbol{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m\boldsymbol{v}^2}{2kT} \right). \quad (2.3)$$

Распределение Максвелла используется в отсутствие внешнего силового поля, а также если его влиянием можно пренебречь (размеры системы достаточно малы).

2.1 Распределение Максвелла–Больцмана

Рассмотрим классический одноатомный идеальный газ (масса каждой молекулы m), находящийся в объеме V при температуре T в поле действия внешних сил. Вид потенциальной энергии $U(\mathbf{r})$ предполагается известным. Одночастичное каноническое распределение дается выражением (1.2). Перепишем его в несколько иной форме для нерелятивистского случая:

$$W(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \tilde{C} \exp\left(-\frac{\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r})}{kT}\right). \quad (2.1)$$

Нормировочная константа \tilde{C} определяется из условия нормировки: $\int W(\mathbf{p}, \mathbf{r}) d^3p d^3r = 1$. Формула (2.1) выражает так называемое *распределение Максвелла–Больцмана*. Далее мы познакомимся с различными его формами.

2.3 Распределение Больцмана

Если распределение Максвелла–Больцмана (2.1) проинтегрировать по импульсам (или скоростям), то получим распределение по координатам в заданном поле $U(\mathbf{r})$ — *распределение Больцмана*:

$$W_B(\mathbf{r}) = C \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right). \quad (2.20)$$

24

Нормировочная константа C вычисляется из условия $\int W_B(\mathbf{r}) d^3r = 1$:

$$C = \left[\int \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right) d^3r \right]^{-1}. \quad (2.21)$$

Интегрирование ведется по всему объему, занимаемому газом. Универсальное аналитическое выражение для константы C отсутствует. Распределение Больцмана является одночастичным и поэтому пригодно только для идеального газа.

Если газ находится во внешнем силовом поле в достаточно большом объеме, распределением по координатам пренебречь уже нельзя. Поэтому приходится использовать распределение Максвелла–Больцмана.

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 : $\sim \exp(-q/T)$

G Умова хімічної рівноваги

Хімічна реакція, що проходить у суміші речовин, що реагують між собою, врешті решт 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 ν_i – цілі додатні або від’ємні числа. Припустимо, що реакція відбувалась при сталих температурі та тиску. При таких процесах мінімальним є термоінамічний потенціал системи Φ . 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 Φ можна записати у вигляді поаної похідної від Φ (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 ν_1 , то кожне із інших чисел N_i зміниться на ν_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 ν_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 μ_i .

I Тепло́та 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 ($P, T = \text{const}$).

$$\delta\Phi = \sum_i \frac{\partial\Phi}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \mu_i \delta N_i$$

Оскільки зміна числа молекул i -ї речовини при δn елементарних реакціях $\delta N_i = -v_i \delta n$, то

$$\delta\Phi = -\delta n \sum_i v_i \mu_i \quad (\text{I.1})$$

Зрозуміло, що в рівновазі $\delta\Phi/\delta n$ обертається в 0.

Величина (I) виражає мінімальну роботу, необхідну для проведення δn 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

$$\delta\Phi = -\delta n \left(T \sum_i v_i \ln P_i + \sum_i v_i \chi_i \right) \quad (\text{I.2})$$

Або, вводячи константу рівноваги :

$$\delta\Phi = T \delta n \left[- \sum_i v_i \ln P_i + \ln K_p(T) \right] = T \delta n \left[- \sum_i v_i \ln c_i + \ln K_c(P, T) \right] \quad (\text{I.3})$$

Для реакцій у розчинах знаходимо аналогічно з допомогою формул $\mu = T \ln c_i + \psi_i(P, T)$ і $K(P, T) = \exp\left(-\frac{\sum v_i \psi_i}{T}\right)$

$$\delta\Phi = T \delta n \left[- \sum_i v_i \ln c_i + \ln K(P, T) \right] \quad (\text{I.4})$$

Знак $\delta\Phi$ визначає напрям протікання реакції: Φ 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 :

$$\delta Q_p = -T^2 \delta n \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} \quad (I.5)$$

Аналогічно для розчинів :

$$\delta Q_p = -T^2 \delta n \frac{\partial \ln K(P, T)}{\partial T} \quad (I.6)$$

Ці формули прийнятні для будь-якого не малого δn

Можна сформулювати правило :

нагрівання створює зсув рівноваги в бік ендотермічного, а охолодження - в бік екзотермічного процесу.

Кількість тепла δQ_v , що поглинається при сталому об'ємі і температурі, дорівнює зміні енергії системи, в той час, як δQ_p - зміні теплової функції. $E = W - PV$, тому

$$\delta Q_v = \delta Q_p - \delta(PV) \quad (I.7)$$

$PV = T \sum_i N_i$, $\delta N_i = -v_i \delta n$, тому

$$\delta Q_v = \delta Q_p + T \delta n \sum_i v_i \quad (I.8)$$

Зміна об'єму суміші реагуючих речовин в результаті реакції ($P, T = const$) для газів :

$$\delta V = \frac{T}{P} \delta N = -\frac{T}{P} \delta n \sum_i v_i \quad (I.9)$$

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 :

$$\delta V = T \delta n \frac{\partial \ln K(P, T)}{\partial P} \quad (I.10)$$

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.

33. Виділення тепла і зміна об'єму при розчиненні (СРС).

§ 91. Выделение тепла и изменение объема при растворении

Процесс растворения сопровождается выделением или поглощением тепла; мы займемся теперь вычислением этого теплового эффекта. Предварительно определим максимальную работу, которая может быть совершена за счет процесса растворения.

Предположим, что процесс растворения производится при постоянных давлении и температуре. В таком случае максимальная работа определяется изменением термодинамического потенциала. Вычислим ее для процесса, при котором в растворе концентрации c растворяется еще некоторое небольшое число δn молекул растворяемого вещества. Изменение полного термодинамического потенциала всей системы $\delta\Phi$ равно сумме изменений потенциала раствора и чистого растворяемого вещества. Поскольку к раствору добавляется δn молекул растворенного вещества, то изменение его термодинамического потенциала есть

$$\delta\Phi_{\text{раст}} = \frac{\partial\Phi_{\text{раст}}}{\partial n} \delta n = \mu' \delta n,$$

где μ' — химический потенциал растворенного вещества в растворе. Изменение потенциала Φ'_0 чистого растворяемого вещества равно

$$\delta\Phi'_0 = - \frac{\partial\Phi'_0}{\partial n} \delta n = - \mu'_0 \delta n,$$

так как число его молекул уменьшается на δn (μ'_0 — химический потенциал чистого растворяемого вещества). Следовательно, полное изменение термодинамического потенциала при рассматриваемом процессе равно

$$\delta\Phi = \delta n (\mu' - \mu'_0). \quad (91,1)$$

Подставив сюда μ' из (87,5), получим

$$\delta\Phi = -T \delta n \ln \frac{c_0(P, T)}{c}, \quad (91,2)$$

где величина

$$c_0(P, T) = e^{\frac{\mu'_0 - \psi}{T}} \quad (91,3)$$

есть растворимость, т. е. концентрация насыщенного раствора (раствора, находящегося в равновесии с чистым растворяемым веществом). Это ясно из того, что в равновесии Φ должно иметь минимум, т. е. должно быть $\delta\Phi = 0$. Формулу (91,3) можно получить и непосредственно из условия равновесия раствора с чистым растворяемым веществом, т. е. из равенства химических потенциалов растворяемого вещества — чистого и в растворе (следует, однако, заметить, что c_0 может быть отождествлено с концентрацией насыщенного раствора только в том случае, если c_0 мало, так как все формулы последних параграфов применимы только к малым концентрациям).

Полученное выражение определяет искомую работу: величина $|\delta\Phi|$ есть максимальная работа, которая может быть совершена за счет растворения δn молекул; эта же величина есть минимальная работа, которую необходимо затратить для того, чтобы

из раствора концентрации c выделить δn молекул растворенного вещества.

Теперь уже не представляет труда вычислить поглощение тепла δQ_P при растворении при постоянном давлении (если $\delta Q_P < 0$, то это значит, что тепло выделяется). Количество тепла, поглощающееся при процессе, происходящем при постоянном давлении, равно изменению тепловой функции (§ 14). Поскольку, с другой стороны,

$$W = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi}{T} \right)_P,$$

то имеем¹⁾

$$\delta Q_P = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta \Phi}{T} \right)_P. \quad (91,4)$$

Подставляя в эту формулу выражение (91,2), найдем искомое количество тепла

$$\delta Q_P = T^2 \delta n \frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \quad (91,5)$$

Таким образом, тепловой эффект растворения связан с зависимостью растворимости от температуры. Мы видим, что δQ_P просто пропорционально δn ; поэтому эта формула применима и к растворению любого конечного количества вещества (до тех пор, разумеется, пока раствор слабый). Количество тепла, поглощающееся при растворении n молекул, равно

$$Q_P = n T^2 \frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \quad (91,6)$$

Определим еще изменение объема при растворении, т. е. разность между объемом раствора и суммой объемов чистого растворяемого вещества и растворителя, в котором оно растворяется. Вычислим это изменение δV для растворения δn молекул. Объем есть производная от термодинамического потенциала по давлению. Поэтому изменение объема равно производной по давлению от изменения термодинамического потенциала:

$$\delta V = \frac{\partial}{\partial P} \delta \Phi. \quad (91,7)$$

Подставляя $\delta \Phi$ из (91,2), находим

$$\delta V = -T \delta n \frac{\partial}{\partial P} \ln c_0. \quad (91,8)$$

В заключение заметим, что формула (91,6) находится в соответствии с принципом Ле-Шателье. Предположим, например, что

¹⁾ Аналогичная формула для количества тепла при процессе, происходящем при постоянном объеме:

$$\delta Q_V = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta F}{T} \right)_V. \quad (91,4a)$$

Q_p отрицательно, т. е. при растворении тепло выделяется. Рассмотрим насыщенный раствор; если его охладить, то, согласно принципу Ле-Шателье, растворимость должна повыситься так, чтобы произошло дальнейшее растворение. При этом выделится тепло, т. е. система как бы противодействует выводящему ее из равновесия охлаждению. То же самое следует и из (91,6), так как в данном случае $\partial c_0 / \partial T$ отрицательно. Аналогичные рассуждения доказывают согласие с принципом Ле-Шателье и формулы (91,8).