

ВАЛЕНТИН ПОПОВ

ТЕРМОДИНАМИКА

И

СТАТИСТИЧЕСКА ФИЗИКА

УЧЕБНО ПОМАГАЛО

СОФИЯ 2009

Учебното помагало е съставено по програмата на курса "Термодинамика и статистическа физика" за специалност инженерна физика (степен на обучение бакалавър) на Физическия факултет на Софийския университет. За курса е предвиден хорариум от 60 часа лекции и 30 часа семинарни занятия в рамките на един семестър.

СЪДЪРЖАНИЕ

УВОД.....	7
ТЕРМОДИНАМИКА.....	8
I. Основни понятия и първи принцип на термодинамиката.....	8
1. Основни понятия на термодинамиката.....	8
2. Термодинамично равновесие (нулев принцип на термодинамиката).....	10
3. Термодинамични параметри. Процес.....	12
4. Първи принцип на термодинамиката.....	14
5. Уравнения на състоянието.....	16
6. Основни калорични свойства.....	18
7. Основни термични свойства.....	20
8. Основни процеси и уравненията им.....	22
II. Втори принцип на термодинамиката.....	24
9. Обратими и необратими процеси. Цикъл на Карно. Втори принцип на термодинамиката.....	24
10. Теорема на Карно. Термодинамична температура.....	26
11. Неравенство на Клаузиус. Ентропия.....	28
12. Основно неравенство на термодинамиката. Посока на реалните процеси.....	30
13. Трети принцип на термодинамиката. Термодинамични свойства при $T \rightarrow 0$	32
14. Ентропия на смесване на идеални газове. Парадокс на Гибс.....	34
15. Процес на Джаул – Томсън.....	36
III. Термодинамични потенциали и условия за равновесие.....	38
16. Термодинамични потенциали. Вътрешна енергия.....	38

17. Енталпия	40
18. Свободна енергия на Хелмхолц	42
19. Термодинамичен потенциал на Гибс	44
20. Термодинамични потенциали за системи с променлив брой частици	46
21. Условия за равновесие на хомогенни системи. Термодинамични неравенства	48
22. Принцип на Льо Шателие – Браун	50
IV. Равновесие на фази и химично равновесие	52
23. Условия за равновесие в хетерогенни еднокомпонентни системи	52
24. Фазови диаграми на еднокомпонентни системи	54
25. Фазови преходи от първи род. Уравнение на Клапейрон – Клаузиус	56
26. Фазови преходи от втори род. Уравнения на Еренфест. Критични преходи	58
27. Условия за равновесие в хетерогенни двукомпонентни системи	60
28. Равновесие в бинарни разтвори. Осмотично налягане	62
29. Условия за равновесие в хетерогенни многокомпонентни системи	64
30. Химични реакции. Закон за действие на масите	66
СТАТИСТИЧЕСКА ФИЗИКА	68
I. Класическа статистическа физика	68
1. Основни понятия на класическата статистическа физика	68
2. Средни по ансамбъл	70
3. Уравнение на Лиувил. Теорема на Лиувил	72
4. Микроканонично разпределение	74
5. Обобщена теорема за равномерното разпределение	76
6. Канонично разпределение на Гибс	78
7. Термодинамичен смисъл на величините в каноничното разпределение	80
8. Леми на Гибс. Връзка на каноничното с микроканоничното разпределение	82

9. Разпределение на Максвел – Болцман.....	84
10. Термодинамични функции на класически идеален газ.....	86
11. Уравнение на състоянието на класически неидеален газ	88
12. Разпределение на Гибс за системи с променлив брой на частиците	90
II. Квантова статистическа физика.....	92
13. Основни понятия на квантовата статистическа физика.....	92
14. Квантово канонично разпределение.....	94
15. Разпределение на Бозе – Айнщайн	96
16. Разпределение на Ферми – Дирак.....	98
17. Термодинамични величини за нерелативистки идеален газ.....	100
18. Изроден електронен газ в метали.....	102
19. Кондензация на идеален бозе-газ.....	104
20. Термодинамични величини за релативистки идеален газ.....	106
21. Формула на Планк за излъчването на черно тяло	108
22. Термодинамични величини за излъчването на черно тяло.....	110
23. Топлинен капацитет на твърди тела	112
Литература	114

УВОД

Термодинамиката и статистическата физика имат като общ предмет изучаването на физичните свойства на макроскопичните системи. Характерна особеност на такива системи е, че поради огромния брой на частиците в тях механичното им състояние не зависи от началните условия. По такъв начин с нарастване на броя на частиците в системите, механичното им движение прераства в качествено нов вид движение – *топлинно движение*. Термодинамиката подхожда към изучаване на закономерностите на топлинното движение, като се опира на основни принципи, без да се интересува от микроскопичния строеж на системите. Статистическата физика допълва резултатите на термодинамиката, като изхожда от конкретни представи за микроскопичния строеж на системите.

Учебното помагало съдържа две части. Частта "Термодинамика" се състои от четири глави, посветени на принципите на термодинамиката, метода на термодинамичните потенциали, както и на условията за равновесие и стабилност на равновесието на термодинамични системи. Приведени са и някои приложения на принципите на термодинамиката и метода на термодинамичните потенциали.

Частта "Статистическа физика" е разделена на две глави, съдържащи класическа и квантова статистическа физика. Последователно е изложен методът на Гибс и основните функции на статистическо разпределение. Дадени са и конкретни приложения на този метод.

Основните цели на учебното помагало е да се придобият умения за пресмятания на величини и свойства на макроскопични системи, както и да се моделират явления в тях, като се използва математичният апарат на термодинамиката и статистическата физика.

ТЕРМОДИНАМИКА

I. Основни понятия и първи принцип на термодинамиката

1. Основни понятия на термодинамиката

Термодинамиката изучава закономерностите на топлинното движение на термодинамичните системи в състояние на термодинамично равновесие, като изхожда от основни принципи и не се опира на представа за строежа им.

Термодинамичните системи са макроскопични системи, чиито пространствени размери и време на съществуване са достатъчно големи за провеждане на нормални процеси на измерване. Такива системи се състоят от огромен брой частици (напр. атоми, молекули, електрони и т.н.) и/или полета (напр. електромагнитно поле). Във всички случаи това са динамични системи с огромен брой степени на свобода. Системи с малък брой степени на свобода не се разглеждат в термодинамиката.

Всяка система може да се разглежда като част от много по-голяма система, като допълнението на дадената система често наричат *околна среда*. По-абстрактно околната среда се разглежда като система, която налага определени условия на дадената система (напр. постоянство на температурата, налягането и т.н.). Ако околната среда има постоянна температура, тя се нарича термостат.

Термодинамичен контакт се нарича такава връзка между системите, при която е налице поне едно от следните взаимодействия между тях.

A. *Механично взаимодействие*. То се осъществява с механични и електромагнитни сили, действащи между системите, и може да има за резултат извършване на работа.

Б. *Топлинно взаимодействие*. То се осъществява при топлинен контакт между системите и може да има за резултат обмен на енергия (*топлообмен*) между тях. Обменената енергия се нарича *количество топлина*.

В. *Материално взаимодействие*. То се осъществява чрез полупроницаеми прегради между системите и може да има за резултат обмен на вещество между тях.

В зависимост от вида на взаимодействието системите се делят на:

А. *Изолирани системи*. Това са системи, които не взаимодействат с другите системи (напр. газ в топлоизолиран съд).

Б. *Адиабатни системи*. Това са системи, които не извършват топлообмен с другите системи (напр. газ в топлоизолиран цилиндър с бутало).

В. *Затворени (отворени) системи*. Това са системи, които не обменят (обменят) вещество помежду си.

Компонента се нарича независима съставна част на системата. Например водата е еднокомпонентна система. Понятието "компонента" не е тъждествено на понятието "вещество". Например, ако в системата има N различни вещества, между които протичат n химични реакции, то броят на компонентите (независимите вещества) е $N - n$. Система с две компоненти се нарича бинарна, система с три компоненти – тернарна и т.н.

Фаза се нарича хомогенна част на системата. Самата система се нарича хомогенна, ако се състои от единствена фаза, и хетерогенна, ако се състои от повече от една фаза. Хомогенната система може да е многокомпонентна (напр. *разтвори* на газове, течности или твърди тела). Хетерогенната система може да е еднокомпонентна, напр. система, състояща се от вода в две или три от агрегатните ѝ състояния – вода, лед и пара, представляващи отделни фази. Понятието "фаза" обаче не трябва да се отъждествява с понятието "агрегатно състояние". Докато агрегатните състояния са само четири, броят на фазите е неограничен, напр. ледът сам по себе си има голям брой фази.

2. Термодинамично равновесие (нулев принцип на термодинамиката)

Опитите показват, че всяка изолирана система независимо от началното ѝ състояние с течение на времето преминава в състояние, от което не може да излезе самопроизволно. Това крайно състояние се нарича състояние на термодинамично равновесие или *термодинамично равновесно състояние*.

Отбелязваме, че в реалните макроскопични системи са възможни спонтанни отклонения (флуктуации) от равновесното състояние, които намаляват с увеличаването на размера на системата. Ето защо флуктуациите обикновено се пренебрегват, освен в случаите на явления, дължащи се на тях (напр. разсейване на светлина от флуктуации на плътността). В някои случаи флуктуациите не са малки и не могат да се пренебрегнат (напр. за системи с галактически размери с гравитационни сили). Такива системи не се разглеждат в термодинамиката.

Ако две първоначално изолирани равновесни системи A и B се приведат в топлинен контакт една с друга, то изолираната система $A + B$ след достатъчно дълго време ще премине в равновесно състояние. В този случай казваме, че A и B се намират в равновесие една с друга. Всяка от системите поотделно също се намира в равновесно състояние. Равновесието не се нарушава, ако контактът се премахне и след някакво време се възстанови. Следователно, ако установяването на контакт между две първоначално изолирани системи A и B не води до никакви изменения, то може да се смята, че *тези системи се намират в равновесие една с друга*.

Ако системите A и B се намират в равновесие помежду си, а системите B и C се намират в равновесие помежду си, то системите A и C също се намират в равновесие помежду си. Този емпирически закон се нарича *нулев принцип на термодинамиката* (принцип на транзитивност на термодинамичното равновесие).

Както видяхме, топлинният контакт на две първоначално изолирани системи може да доведе до топлообмен между системите с изменение на равновесните им състояния. Оттук следва, че равновесното състояние се характеризира с една скаларна величина t – такава, че при топлинен контакт стойностите на t на двете системи се изравняват и остават еднакви и след премахване на топлинния контакт. Величината t се нарича *температура*. *Приема се, че при получаване на топлина от системата при квазистатичен процес на топлообмен температурата ѝ се повишава.*

Принципът на транзитивност позволява да се сравняват стойностите на t на две системи чрез привеждането им в топлинен контакт с трета система, наречена *термометър*. Практически температурата се определя по изменението на някаква величина, напр. налягането, обема и т.н., характеризираща някакво вещество. За дефиниране на *емпирична температурна скала* се избират подходящи реперни точки. Например скалата на Целзий използва изменението на обема, а като реперни точки се избират температурите на топящ се лед, $t = 0^\circ\text{C}$, и на кипяща вода, $t = 100^\circ\text{C}$, при нормално атмосферно налягане; изменението на обема между двете точки се разделя на 100 равни части, всяка от които отговаря на 1°C . Всяка скала зависи от веществото, като показанията на термометрите съвпадат точно само в реперните точки. Келвин премахва тази неопределеност с помощта на газовия термометър, основан на топлинното разширение на достатъчно разреждени газове и използващ формулата $V = V_0(1 + \alpha t)$, където V и V_0 е обема на газа при температура съответно t и 0°C , а $\alpha = 1/273.15^\circ\text{C}^{-1}$ е коефициентът на топлинно разширение на газа при 0°C . За нула на своята скала Келвин избира температурата, при която обемът на газа "изчезва": $t = -273.15^\circ\text{C}$. Единицата на скалата на Келвин е келвин (К), като $1\text{ K} = 1^\circ\text{C}$. Следователно температурата по скалата на Келвин T е свързана с температурата по скалата на Целзий t така: $T = 1/\alpha + t$. С помощта на втория принцип на термодинамиката се показва, че скалата на Келвин не зависи от величината и веществото, т.е. тя е *абсолютна температурна скала*.

3. Термодинамични параметри. Процес

Физични величини, които имат определена стойност за всяко равновесно състояние на системата, се наричат *термодинамични параметри* или *функции на състоянието* (напр. температура, налягане, вътрешна енергия, енталпия, ентропия и т.н.). Равновесното състояние на системата се определя от съвкупност от *независими параметри*. Останалите параметри са функции на независимите параметри. Броят на независимите параметри, описващи равновесното състояние на системата, се определя емпирично.

Ако система, намираща се в равновесно състояние, разделим с непроницаеми прегради, то всяка нейна част ще остане в равновесно състояние. Следователно равновесното състояние на една система е нейно вътрешно свойство и се определя от термодинамични параметри, независещи от размера на системата. Такива параметри се наричат *интензивни* (напр. температура, налягане и т.н.).

От друга страна, параметрите, чиито стойности са пропорционални на размерите или на масата на системата при разделянето ѝ на части, ненарушаващо равновесното състояние, се наричат *екстензивни* (напр. обем, маса, енергия, ентропия и др.). Това е възможно само ако взаимодействието между отделните части на системата една с друга е пренебрежимо. Това не се изпълнява при галактичните системи и те не са обект на термодинамиката.

В някои случаи термодинамичните параметри могат да се разделят на *вътрешни* и *външни*. Външните параметри се определят от състоянието на другите системи (околната среда), а вътрешните – от движението и положенията на частиците на системата. Разделянето на параметрите на вътрешни и външни зависи от условията, в които се намира системата. Например за газ в цилиндър с бутало при неподвижно бутало налягането е вътрешен параметър, а обемът – външен; при подвижно бутало налягането е външен параметър, а обемът – вътрешен. Различието между вътрешни и външни параметри зависи и от това, къде слагаме границата между системата и околната среда. Например интензитетът на

електричното поле и магнитната индукция на поле, действащо върху системата, са външни параметри; ако обаче източниците на тези полета се включат в системата, тези параметри стават вътрешни.

Когато състоянието на системата се изменя, казваме, че в нея протича *процес*.

Термодинамиката разглежда само такива процеси (протичащи или сами по себе си, или при взаимодействие с други системи), при които началното и крайното състояние на системата са термодинамично равновесни. Обаче междинните състояния, през които тя преминава, могат и да не бъдат такива.

Процес, при който началното и крайното състояние на системата съвпадат, се нарича *цикличен*. Процес, за който разликата между началното и крайното състояние на системата е безкрайно малка, се нарича *безкрайно малък*.

Процес, в течение на който системата и околната среда остават в термодинамично равновесни състояния, се нарича *квазистатичен*. Той може да се опише с определен брой независими термодинамични параметри. Такъв процес приближено се осъществява, когато измененията стават достатъчно бавно. Например за свиване на газ в цилиндър с бутало външното налягане трябва да бъде малко по-голямо от налягането на газа, а за да се разшири газът, външното налягане трябва да бъде малко по-малко от налягането на газа. В граничния случай на много малки изменения двата процеса стават по една и съща траектория в противоположни посоки. Следователно квазистатичният процес е *обратим*.

4. Първи принцип на термодинамиката

Първият принцип на термодинамиката е математичен израз на закона за запазване и изменение на енергията на термодинамични системи. Съгласно него *при преход на системата от състояние 1 до състояние 2 сумата от извършената върху нея работа W и полученото от нея количество топлина Q се определя само от състоянията 1 и 2 и не зависи от начина, по който се осъществява преходът между тях*. Това означава, че *съществува функция на състоянието U – такава, че разликата на стойностите ѝ в състояние 2 и 1 се дава с уравнението*

$$U_2 - U_1 = W + Q.$$

Отбелязваме, че всяка една от величините W и Q , изобщо казано, зависи от начина на осъществяване на прехода. В някои случаи е възможно преходът от състояние 1 до състояние 2 да се осъществи или само с извършване на работа, или само чрез топлообмен. Това показва, че дадено количество топлина е еквивалентно на определена работа. По-точно връзката между единиците на количество топлина (калория, cal) и работа (джаул, J), определена експериментално от Джаул, е $1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J}$.

Функцията U се нарича *вътрешна енергия* на системата. Тя е енергията на системата с изключване на кинетичната енергия на движението ѝ като цяло. Тя е дефинирана с точност до адитивна константа. В термодинамиката не се разглежда въпросът за природата на вътрешната енергия.

За цикличен процес уравнението на първия принцип на термодинамиката става

$$W + Q = 0.$$

Следователно системата извършва работа $-W$ над околната среда, като получава от нея количество топлина Q . Да дефинираме *вечен двигател от първи род* като такава машина, която би извършвала циклично работа над околната среда, без да получава топлина от нея.

Съгласно първия принцип на термодинамиката такава машина е невъзможна и затова този принцип наричат също *принцип за невъзможност на вечен двигател от първи род*.

Отбелязваме, че от горното равенство следва, че при цикличен процес дадена работа може изцяло да се превърне в топлина, както и обратното – че дадено количество топлина може изцяло да се превърне в работа. Както ще видим по-нататък, върху втория процес има ограничения, наложени от втория принцип на термодинамиката.

За безкрайно малки процеси уравнението на първия принцип може да се запише така

$$dU = d'W + d'Q.$$

Означението d' е въведено, за да се подчертае, че количеството топлина и работата зависят от характера на процеса, и следователно $d'W$ и $d'Q$ не са пълни диференциали. Ето защо тези величини се наричат съответно елементарна работа и елементарно количество топлина.

Да означим с P^e и A_i^e съответно налягането на околната среда и i -тата външна обобщена сила (различна от налягането), действаща на системата от страна на околната страна, а с V и a_i – съответно обема на системата и обобщената координата (различна от обема), съответстваща на A_i^e . Тогава елементарната работа можем да запишем във вида

$$d'W = -P^e dV + \sum_i A_i^e da_i,$$

а общата работа – във вида

$$W = -\int_1^2 P^e dV + \sum_i \int_1^2 A_i^e da_i.$$

В случая на *квазистатичен процес* налягането на системата P е равно на налягането на околната среда: $P = P^e$, а вътрешните обобщени сили A_i са равни на външните обобщени сили A_i^e : $A_i = A_i^e$. Тогава елементарната работа и общата работа са съответно

$$d'W = -PdV + \sum_i A_i da_i,$$

$$W = -\int_1^2 PdV + \sum_i \int_1^2 A_i da_i.$$

5. Уравнения на състоянието

Уравнение, което изразява връзка между зависими и независими параметри, се нарича *уравнение на състоянието*.

В случая на т.нар. *проста система* състоянието на системата се описва от два независими параметъра. Като такива обикновено избира два от следните три параметъра: двойка спрегнати параметъра от тип обобщена сила A и обобщена координата a , и температурата T . Нататък под проста система ще подразбираме такава с $A = -P$ и $a = V$.

Термично уравнение на състоянието на проста система наричаме функцията

$$P = P(V, T).$$

В общия случай на система с n обобщени сили и n обобщени координати съществуват n независими термични уравнения.

В случая на проста система *калорично уравнение на състоянието* се нарича връзката на вътрешната енергия U с обема V и температурата T

$$U = U(V, T).$$

Както показва вторият принцип на термодинамиката, горните две уравнения на състоянието не са независими. Ако тези уравнения са известни, с помощта на принципите на термодинамиката могат да се намерят всички термодинамични свойства на простата система. Това може да се извърши и в общия случай на система с n обобщени сили и n обобщени координати.

За идеален газ термичното уравнение на състоянието е *уравнението на Клапейрон – Менделеев*

$$PV = \nu RT,$$

Тук $\nu = m/M$, m е масата на газа, M е моларната маса на газа, ν е количеството вещество на газа, а R е газовата константа ($R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$).

За идеален газ калоричното уравнение на състоянието се извежда с използване на закона на Джаул, според който вътрешната енергия на газа не зависи от обема при постоянна температура: $(\partial U/\partial V)_T = 0$. Оттук следва калоричното уравнение

$$U = \int C_V T + U_0.$$

За едноатомен идеален газ, както показват опитите, топлинният капацитет при постоянен обем C_V не зависи от температурата и затова $U = C_V T + U_0$.

От опита е известно, че реалните газове се подчиняват не на уравнението на Клапейрон – Менделеев, а на по-сложно уравнение. Добра емпирична формула, описваща състоянието на реалния газ, се дава с *уравнението на Ван дер Ваалс*

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = \nu RT.$$

Това уравнение се отличава от уравнението на Клапейрон – Менделеев по следните две поправки: обема b на молекулите и вътрешното налягане a/V^2 (a и b са константи, различни за различните газове). Уравнението на Ван дер Ваалс остава качествено вярно и при преход от газ към течност.

Широко се използва и следната по-обща форма на термичното уравнение на реалните газове (т.нар. *вириално разложение*)

$$PV = \nu RT \left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots \right).$$

Коефициентите B , C , D и т.н. се наричат втори, трети, четвърти и т.н. вириални коефициенти. В статистическата физика се показва, че тази форма на термичното уравнение отговаря на разложение на налягането в ред по степените на малкия параметър – отношението на радиуса на действие на междумолекулните сили и средното междумолекулно разстояние. Всеки реален газ клони към идеалния газ при високи температури и малки плътности.

6. Основни калорични свойства

Термодинамични свойства, които се определят или само от калоричното уравнение, или съвместно от термични уравнения и калоричното уравнение, се наричат *калорични*. Към тези свойства се отнасят топлинните капацитети и скритите топлини.

Топлинният капацитет се дефинира като количеството топлина, необходимо за изменение на температурата на системата с единица при определен процес

$$C = \frac{d'Q}{dT}.$$

Тъй като $d'Q$ зависи от характера на процеса, то от него зависи и C .

За проста система, като използваме уравнението на първия принцип за квазистатични процеси, $d'Q = dU + PdV$, намираме топлинните капацитети съответно при постоянен обем и постоянно налягане

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$
$$C_P = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial (U + PV)}{\partial T} \right)_P.$$

Съгласно приетото понятие за по-висока температура имаме $C_V > 0$ и $C_P > 0$.

Отношението на топлинните капацитети C_P и C_V се означава с γ

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma.$$

Експериментално е установено, че $\gamma > 1$.

За едноатомен идеален газ $U = C_V T + U_0$, откъдето следва съотношението на Майер

$$C_P - C_V = \nu R.$$

В статистическата физика се показва, че $C_V = 3\nu R/2$. Тогава $C_P = 5\nu R/2$ и $\gamma = 5/3$.

Скритата топлина $l_V (l_P)$ на проста система се дефинира като количеството топлина, необходимо за изменение на обема (налягането) с единица при постоянна температура

$$l_V = \left(\frac{d'Q}{dV} \right)_T,$$

$$l_P = \left(\frac{d'Q}{dP} \right)_T.$$

Като използваме уравнението на първия принцип за квазистатични процеси, намираме

$$l_V = \left(\frac{d'Q}{dV} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P,$$

$$l_P = \left(\frac{d'Q}{dP} \right)_T = \left(\frac{\partial (U + PV)}{\partial P} \right)_T - V.$$

От дефинициите на топлинните капацитети и скритите топлини очевидно следва, че

$$d'Q = C_V dT + l_V dV = C_P dT + l_P dP.$$

За едноатомен идеален газ $U = C_V T + U_0$, откъдето следва, че $l_V = P$. Също така

$$U + PV = C_V T + U_0 + \nu RT, \text{ откъдето следва, че } l_P = -V.$$

Отбелязваме, че съгласно първия принцип на термодинамиката полученото количество топлина при постоянен обем е равно на изменението на U : $d'Q = dU + PdV = dU$.

Аналогично, полученото количество топлина при постоянно налягане е равно на изменението на друга величина H : $d'Q = dU + PdV = d(U + PV) \equiv dH$; H се нарича *енталпия*.

Тогава можем да напишем C_P и l_P така

$$C_P = (\partial H / \partial T)_P,$$

$$l_P = (\partial H / \partial P)_T - V.$$

За едноатомен идеален газ $H = U + PV = C_V T + U_0 + \nu RT$, откъдето достигаме отново до съотношението на Майер $C_P = C_V + \nu R$. Аналогично, отново намираме, че $l_P = -V$.

7. Основни термични свойства

Термодинамични свойства, които се определят само от термичните уравнения на състоянието, се наричат *термични*. Към тях се отнасят термичните коефициенти и модулът на всестранно свиване. При представянето на основните термични свойства ще се ограничим със случая на проста система.

Коефициентът на термично разширение α_V се дефинира като относителното изменение на обема на системата на единица изменение на температурата при постоянно налягане

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

За едноатомен идеален газ $PV = \nu RT$, откъдето следва $\alpha_V = 1/T$.

Изотермичния (адиабатния) коефициент на свиваемост α_T (α_S) се дефинира като относителното изменение на обема на единица изменение на налягането при изотермични (адиабатни) процеси

$$\alpha_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T,$$

$$\alpha_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S.$$

За едноатомен идеален газ $\alpha_T = 1/P$.

Изотермичния (адиабатния) модул на всестранно свиване K_T (K_S) се дефинира като изменението на налягането на единица изменение на относителния обем при изотермични (адиабатни) процеси

$$K_T = \frac{1}{\alpha_T} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T,$$

$$K_S = \frac{1}{\alpha_S} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S.$$

За едноатомен идеален газ $K_T = P$.

Термичният коефициент на налягането α_P се дефинира като относителното изменение на налягането на единица изменение на температурата при постоянен обем

$$\alpha_P = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

За едноатомен идеален газ $\alpha_P = 1/T$.

Термичните свойства са свързани помежду си чрез съотношенията

$$\alpha_V = P \alpha_T \alpha_P = P \frac{\alpha_P}{K_T}.$$

Наистина, от дефинициите на термичните коефициенти и съотношението

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1,$$

следва

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Накрая в дясната страна на горното уравнение въвеждаме термичните коефициенти и получаваме

$$\alpha_V = P \left[\frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] \left[-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] = P \alpha_T \alpha_P = P \frac{\alpha_P}{K_T}.$$

8. Основни процеси и уравненията им

Основните термодинамични процеси в проста система са изобарен ($P = \text{const}$), изохорен ($V = \text{const}$), изотермичен ($T = \text{const}$), адиабатен ($d'Q = 0$, т.е. $C = 0$) и политропен ($C = \text{const}$). Последните два процеса могат да се осъществят и в произволна система, но тук ще се ограничим само със случая на проста система.

Уравненията на изотермичния, изохорния и изобарния процес в произволна система се получават директно от термичното уравнение $P = P(V, T)$.

За идеален газ уравненията на тези три процеса се намират директно с използване на уравнението на Клапейрон – Менделеев: $V/T = \text{const}$ за изобарен процес, $P/T = \text{const}$ за изохорен процес и $PV = \text{const}$ за изотермичен процес.

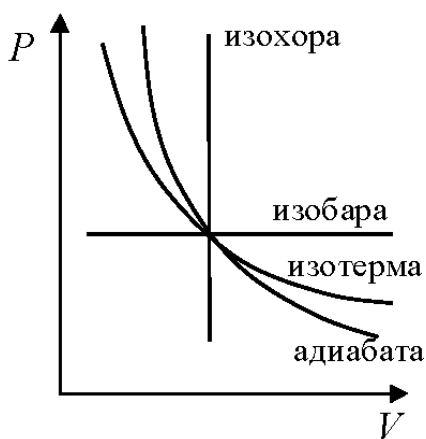
Уравнението на произволен процес в проста система може да се изведе с използване на термичното уравнение $P = P(V, T)$, калоричното уравнение $U = U(V, T)$ и първия принцип на термодинамиката $d'Q = dU + PdV$. В резултат се получава диференциалното уравнение на процеса

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + n \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0,$$

където $n = (C_P - C)/(C_V - C)$. Това уравнение може да се интегрира лесно при $n = \text{const}$.

За едноатомен идеален газ C_V и C_P са константи. Тогава за адиабатен процес $n = C_P/C_V \equiv \gamma = \text{const}$ и директното интегриране на уравнението на процеса дава $PV^\gamma = \text{const}$ (уравнение на Поасон). С използване на уравнението на Клапейрон – Менделеев можем да напишем уравнението на процеса чрез параметри (V, T) и (P, T) : $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ и $TP^{-(\gamma-1)/\gamma} = \text{const}$. Накрая за политропен процес получаваме по аналогичен начин $PV^n = \text{const}$, $TV^{n-1} = \text{const}$ и $TP^{-(n-1)/n} = \text{const}$.

За изобразяване на уравненията на процесите се използват двумерни (и по-рядко



Фиг. 1

тримерни) координатни системи с координатни оси – два (или три) от параметрите на системата. Такива координатни системи се наричат *диаграми*. Често се използват PV диаграми (вж. фиг. 1). Имената на самите криви на процесите са производни от имената на процесите, напр. изобара, изохора, адиабата, изотерма, политропа и т.н.

Като пример да разгледаме кривите на основните процеси за проста система върху PV диаграма. През всяка точка на диаграмата може да се начертаят по една изобара, изохора, адиабата и изотерма. Изобарата е хоризонтална права, а изохората – вертикална права. Адиабатата и изотермата имат наклони, които се определят съответно от производните $(\partial P/\partial V)_S$ и $(\partial P/\partial V)_T$, които, от своя страна, се пресмятат от уравнението на адиабатата и термичното уравнение за даденото вещество.

За едноатомен идеален газ $(\partial P/\partial V)_T = -P/V$ и $(\partial P/\partial V)_S = -\gamma P/V$ и следователно $(\partial P/\partial V)_S / (\partial P/\partial V)_T = \gamma$. Тъй като $\gamma = C_p / C_v > 1$, то диаграмата на адиабатата е по-стръмна от тази на изотермата. Може да се покаже, че това е вярно и за всяка друга система.

II. Втори принцип на термодинамиката

9. Обратими и необратими процеси. Цикъл на Карно. Втори принцип на термодинамиката

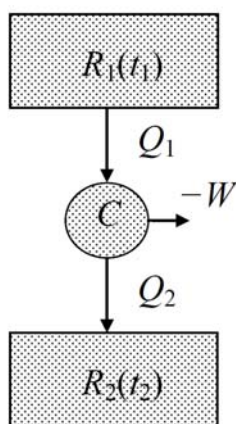
Даден процес се нарича *обратим*, ако може да се извърши в обратна посока без промяна в околната среда. Ако това е невъзможно, процесът се нарича *необратим*.

Обратимият процес е квазистатичен. Наистина при квазистатичния процес системата преминава през точно определени състояния и чрез подходящи изменения на външните условия тя може да се накара да премине в обратен ред през същите състояния.

Обратимият процес е идеализация. На практика всички процеси протичат с крайна скорост, т.е. са неравновесни и следователно са необратими. Например необратими са процесите с триене, защото те се извършват с крайна скорост.

Един цикъл е обратим, ако всяка част от него е обратим процес. В противен случай цикълът е необратим.

Топлинна машина се нарича устройство, позволяващо да се извършва работа при цикличен процес с извършване на топлообмен. Такава машина е обратима (или необратима) в зависимост от това, дали цикълът е обратим (или необратим).



Фиг. 2

Откритието на втория принцип на термодинамиката е свързано с анализа на работата на топлинните машини от Карно в книгата му "Размишления върху движещата сила на огъня" (1824). От своите наблюдения Карно заключава, че *парните топлинни машини* могат да извършват циклично работа $-W > 0$, като получават топлина $Q_1 > 0$ от термостат с температура t_1 и отдават топлина $Q_2 < 0$ на термостат с температура $t_2 < t_1$ (вж. фиг. 2). Такъв цикличен процес Карно

моделира с помощта на два адиабатни процеса и два изотермични процеса с температури t_1 и t_2 (цикъл на Карно). Цикълът на Карно може да бъде обратим или необратим.

Отбелязваме, че съществуват и други топлинни машини, чийто цикли се моделират наред с тези два типа процеса и с други процеси, напр. изобарни и изохорни. Това обаче не променя факта, че част от полученото количество топлина се връща на околната среда.

Коефициентът на полезно действие (к.п.д.) на една топлинна машина е равен на отношението на извършената работа $-W$ и полученото количество топлина Q_1

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}.$$

Анализът на топлинните машини от Карно подчертава различието между превръщането на работата в топлина и на топлината в работа. Например една система може да се нагрее, като получи чрез триене или електронагриване топлина, точно равна на извършената работа. Обратно, дадено количество топлина може да се превърне изцяло в работа, но само при нециклически процес; например идеален газ може да превърне изцяло в работа топлината, получена от термостат, като се разшири изотермично (вътрешната енергия на идеалния газ не се изменя, защото тя не зависи от обема при изотермични процеси). Обаче при циклически процес само част от получената топлина може да се превърне в работа, а останалата част се предава на околната среда. Наистина, ако при циклически процес дадено количество топлина можеше изцяло да се превърне в работа, това би позволило да се построи топлинна машина, която да извършва работа вечно, поглъщайки топлина от околната среда. Такава машина се нарича *вечен двигател от втори род*.

Тези наблюдения са обобщени във формулировката на *втория принцип на термодинамиката* на Томсън (лорд Келвин) (1851) – *невъзможно е построяването на циклично работеща машина, която би извършвала работа само за сметка на получаване на топлина от един източник*. С други думи, *невъзможен е вечен двигател от втори род*.

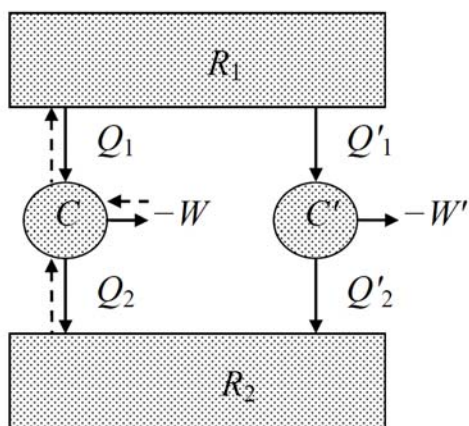
10. Теорема на Карно. Термодинамична температура

Теоремата на Карно включва следните две твърдения.

К.п.д. η на обратимия цикъл на Карно, действащ между термостати R_1 и R_2 , еднозначно се определя от температурите t_1 и t_2 на термостатите и не зависи от работното вещество, т.е. $\eta = \eta(t_1, t_2)$.

К.п.д. η' на всеки необратим цикъл на Карно не надвишава к.п.д. η на обратимия цикъл на Карно, действащ между същите термостати, т.е. $\eta > \eta'$.

Доказателство. Да разгледаме два цикъла на Карно – обратим цикъл C и, изобщо



Фиг. 3

казано, необратим цикъл C' , работещи между два

термостата R_1 и R_2 с температури съответно t_1 и t_2 (вж.

фиг. 3). Цикълът C получава от R_1 количество топлина

Q_1 и отдава на R_2 количество топлина Q_2 , като

извършва работа $-W = Q_1 + Q_2$. Цикълът C' получава от

R_1 количество топлина Q'_1 и отдава на R_2 количество

топлина $Q'_2 = Q_2$, като извършва работа $-W' = Q'_1 + Q'_2$.

Ако цикълът C се осъществи в обратна посока,

то $Q'_2 = -Q_2$ и в резултат на двата цикъла с термостата R_1 се обменя количество топлина

$Q'_1 + Q_1$ и се извършва работа $-W' - W = Q'_1 + Q'_2 + Q_1 + Q_2 = Q'_1 + Q_1$.

Ако $-W' - W > 0$, то цялото получено количество топлина се превръща в работа, което е невъзможно съгласно втория принцип. Следователно $-W' - W \leq 0$, $Q'_1 + Q_1 \leq 0$ и

$\eta' = 1 - |Q_2|/Q'_1 \leq 1 - |Q_2|/Q_1 = \eta$, т.е. к.п.д. на всеки цикъл на Карно не надвишава к.п.д. на

обратимия цикъл на Карно. Ако C' е обратим, то C и C' могат да се обърнат, откъдето следва

$\eta' \geq \eta$ и затова $\eta' = \eta$. Следователно всички обратими цикли на Карно имат един и същ к.п.д.,

зависещ само от t_1 и t_2 : $\eta = \eta(t_1, t_2)$.

Томсън използва теоремата на Карно, за да въведе *термодинамичната температура*.

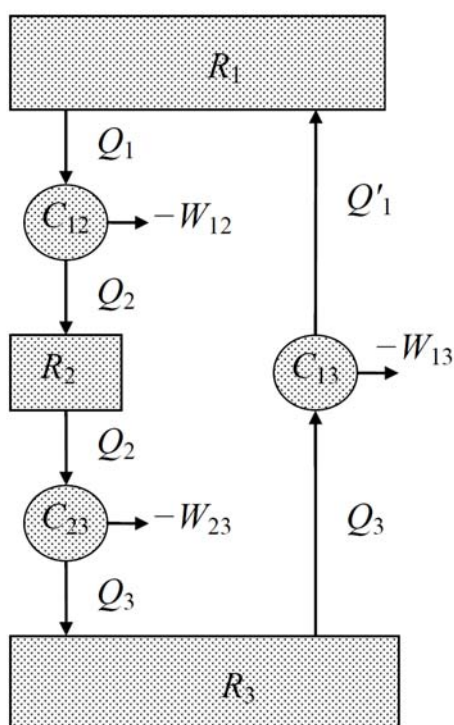
Да разгледаме три обратими цикъла на Карно между термостати R_1 , R_2 и R_3 с температури съответно t_1 , t_2 и t_3 (вж. фиг. 4). От първия принцип на термодинамиката следва, че

$$-W_{12} = Q_1 + Q_2, \quad -W_{23} = Q_2 + Q_3 \quad \text{и} \quad -W_{13} = Q_3 + Q'_1.$$

Сумираме тези три уравнения и получаваме

$$-W_{12} - W_{23} - W_{13} = Q_1 + Q'_1.$$

Ако $Q_1 + Q'_1 > 0$, то ще се извършва положителна работа само за сметка на охлаждане на термостат R_1 , което е невъзможно съгласно втория принцип. Оттук следва, че $Q_1 + Q'_1 \leq 0$.



Фиг. 4

Ако обърнем трите цикъла и разсъждаваме

аналогично, получаваме, че $Q_1 + Q'_1 \geq 0$. Следователно

$Q'_1 = -Q_1$. От израза за к.п.д. на обратимия цикъл на

Карно за температури t_1 и t_2 : $|Q_2|/Q_1 = 1 - \eta \equiv f(t_1, t_2)$

следва, че $|Q_2|/Q_1 = f(t_1, t_2)$, $|Q_3|/Q_2 = f(t_2, t_3)$ и

$|Q_3|/Q_1 = f(t_1, t_3)$, откъдето получаваме, че

$f(t_1, t_2)f(t_2, t_3) = f(t_1, t_3)$. Решението на това уравнение има

вида $f(t_1, t_2) = g(t_2)/g(t_1)$.

Следователно функциите $g(t)$ за различни

емпирични температури t се отличават една от друга

само с константен множител. Използваме този резултат,

за да въведем *термодинамична (абсолютна)*

температура T с израза $T = Cg(t)$, където C е константа.

Като следствие можем да запишем, че $|Q_2|/Q_1 = T_2/T_1$.

Този резултат може да се получи за идеален газ, извършващ цикъл на Карно, с използване на уравнението на Клапейрон – Менделеев. Следователно абсолютната температура е еквивалентна на температурата на газовия термометър, а абсолютната температурна скала с единица келвин съвпада с температурната скала на Келвин.

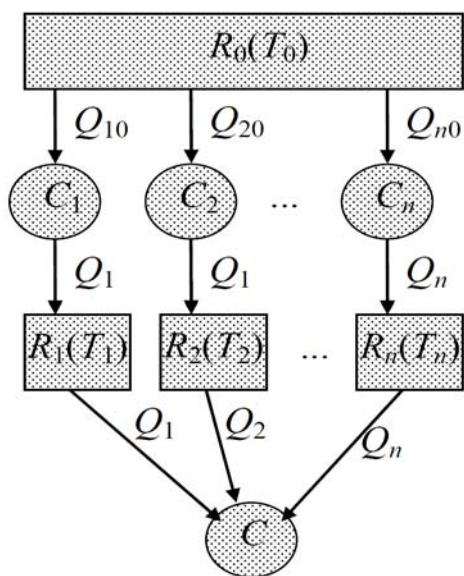
11. Неравенство на Клаузиус. Ентропия

Клаузиус също използва теоремата на Карно, като отива по-далеч от Томсън и въвежда величината *ентропия*. Следвайки Клаузиус, да разгледаме система, която извършва цикличен процес C , като получава топлини Q_i от n термостата R_i с температури T_i . Ще докажем, че е в сила неравенството (т.нар. *неравенство на Клаузиус*)

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0,$$

където равенството е за обратим цикъл, а неравенството е за необратим цикъл.

Доказателство. Да въведем спомагателни термостат R_0 с температура T_0 и обратими цикли на Карно C_1, C_2, \dots, C_n , където цикълът C_i действа между двойки термостата R_0 и R_i



Фиг. 5

(вж. фиг. 5). Нека Q_{i0} е топлината, получена от термостат R_0 , а Q_i са топлините, отдадени на термостати R_i . Тогава $Q_{i0}/Q_i = -T_0/T_i$.

Да разгледаме съвместното действие на всичките $n + 1$ цикъла. Очевидно системата ще получава количество топлина $Q_0 \equiv \sum_i Q_{i0} = T_0 \sum_i (Q_i/T_i)$ и ще извършва работа (знакът минус е изпуснат, защото в това равенство Q_i се разглеждат от гледна точка на цикъла C). Ако $Q_0 > 0$, то ще се извършва работа само за сметка на полученото количество топлина Q_0 в

противоречие с втория принцип. Следователно $Q_0 \leq 0$.

За обратим цикъл C с обръщане на всички цикли стигаме до $Q_0 \geq 0$, откъдето $Q_0 = 0$.

С това неравенството на Клаузиус е доказано.

Да разгледаме цикличен процес, състоящ се от много голям брой термостати с много малки разлики в температурите. Тогава горното неравенство може да се запише във вида

$$\int \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq 0.$$

Тук $T^{(e)}$ е температурата на термостата. За обратими цикли неравенството се свежда до равенство, а температурата на системата е равна на температурата на термостата, $T = T^{(e)}$.

Равенството на Клаузиус може да се използва за въвеждане на *ентропията*. Да разгледаме обратим цикличен процес и нека I и 2 са две състояния от него, разделящи го на две части I и II . Тогава равенството на Клаузиус можем да препишем във вида

$$\int \frac{d'Q}{T} = \left(\int_I^2 \frac{d'Q}{T} \right) + \left(\int_2^I \frac{d'Q}{T} \right) = \left(\int_I^2 \frac{d'Q}{T} \right) - \left(\int_I^2 \frac{d'Q}{T} \right) = 0.$$

Следователно за обратим процес между две състояния интегралът от $d'Q/T$ зависи само от тези две състояния и не зависи от самия процес. Тогава този интеграл може да се представи като изменение на някаква функция на състоянието S между състояние I и 2

$$S_2 - S_1 = \int_I^2 \frac{d'Q}{T},$$

Функцията S се нарича *ентропия*. За безкрайно малък обратим процес имаме

$$dS = \frac{d'Q}{T}.$$

Този израз показва, че T е интегриращ делител на $d'Q$. Това равенство изразява математически *втория принцип на термодинамиката за обратими процеси*.

Комбиниране това равенство с уравнението на първия принцип на термодинамиката $d'Q = dU + PdV$ и получаваме т.нар. *основно уравнение на термодинамиката*

$$TdS = dU + PdV.$$

Ентропията е екстензивна величина. Наистина, да разделим системата на две части и да напишем полученото от нея количество топлина като сума от количествата топлини, получени от всяка от двете части. Тогава от горната дефиниция следва, че ентропията на системата е сума от ентропиите на двете части.

12. Основно неравенство на термодинамиката. Посока на реалните процеси

Ще докажем, че за произволен процес между две състояния I и 2 е в сила неравенството

$$\int_I^2 \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq S_2 - S_1.$$

Доказателство. Да разгледаме цикличен процес, състоящ се от, изобщо казано, необратим процес $I-I-2$ и обратим процес $2-II-I$. От неравенството на Клаузиус имаме

$$\int \frac{d'Q}{T^{(e)}} = \left(\int_I^2 \frac{d'Q}{T^{(e)}} \right)_I + \left(\int_2^I \frac{d'Q}{T} \right)_{II} = \left(\int_I^2 \frac{d'Q}{T^{(e)}} \right)_I - \left(\int_I^2 \frac{d'Q}{T} \right)_{II} = \left(\int_I^2 \frac{d'Q}{T^{(e)}} \right)_I - (S_2 - S_1) \leq 0.$$

С това доказателството на горното неравенство е направено.

За безкрайно малък процес можем да препишем неравенството във вида

$$\frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq dS.$$

Това равенство изразява математически *втория принцип на термодинамиката за произволни процеси*.

Комбиниране горното неравенство с уравнението на първия принцип на термодинамиката $d'Q = dU + P^{(e)}dV$ и получаваме следното неравенство

$$T^{(e)}dS \geq dU + P^{(e)}dV$$

Това неравенство се нарича *основно неравенство на термодинамиката*.

Ако на дадена система има наложени някакви ограничения, то състоянието ѝ може да се изменя само по такъв начин, че при дадените ограничения да не се нарушава неравенството $T^{(e)}dS \geq d'Q$. С други думи, ако никое от възможните изменения на състоянието не удовлетворява това неравенство, то никакво изменение на състоянието не може да се осъществи и системата ще остане в равновесното си състояние. Следователно това неравенство е условие за възможност за изменение на състоянието или условие за равновесие при наличие на различни ограничения.

Например за адиабатна система неравенството $dS \geq 0$ показва, че реалните процеси ще протичат само в посока на нарастване на ентропията, докато системата достигне състояние с максимална ентропия, $S = \max$, след което в системата не могат да стават никакви други процеси. Така състоянието с максимална ентропия е най-стабилното състояние на адиабатната система.

Например за проста система с наложени условия на постоянство на обема и ентропията от $T^{(e)}dS \geq dU + P^{(e)}dV$ следва, че реалните процеси ще протичат в посока на намаляване на вътрешната енергия U на системата, т.е. $dU \leq 0$, докато тя достигне състояние с минимална вътрешна енергия, $U = \min$.

Като друг пример за система с наложени условия на постоянство на налягането и ентропията от горното неравенство следва, че реалните процеси ще протичат в посока на намаляване на енталпията H на системата ($H = U + PV$), т.е. $dH \leq 0$, докато тя достигне състояние с минимална енталпия, $H = \min$.

Основното неравенство на термодинамиката може да се използва при анализа на стабилността на термодинамичните системи и при различни други ограничения, наложени върху тях.

13. Трети принцип на термодинамиката. Термодинамични свойства при

$$T \rightarrow 0$$

В резултат на експерименти с вещества при ниски температури Нернст (1906) формулира *третия принцип на термодинамиката*. Той гласи: *при $T \rightarrow 0$ ентропията на всяка равновесна система при изотермични процеси престава да зависи от термодинамичните параметри и приема една и съща за всички системи постоянна стойност, която може да се приема за нула.*

Третият принцип на термодинамиката може да се запише математически така

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = 0.$$

Охлаждането на една система може да се осъществи чрез повторение на следващи един след друг процеси на адиабатно разширение (при което се понижава температурата) и изотермично свиване (при което се намалява ентропията). Съгласно третия принцип, когато температурата клони към абсолютната нула, съседните изотерми и адиабати стават все по-близки една до друга и при абсолютната нула изотермата съвпада с адиабатата. Затова абсолютната нула е недостижима за краен брой процеси; възможно е само асимптотично приближаване към тази температура. Това следствие – *недостижимостта на абсолютната нула* – е еквивалентно на третия принцип на термодинамиката. Именно в тази форма той е бил формулиран от Нернст.

Ще покажем, че при $T \rightarrow 0$ термичните коефициенти клонят към нула. Наистина, от $d(U - TS) = -SdT - PdV$ следва

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

Производната в дясната страна изчезва при $T \rightarrow 0$, защото $S \rightarrow 0$.

Аналогично, от $d(U - TS + PV) = -SdT + VdP$ следва

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T.$$

Производната в дясната страна изчезва при $T \rightarrow 0$, защото $S \rightarrow 0$.

Третият принцип на термодинамиката позволява опростяване на пресмятането на термодинамичните функции. Така при пресмятането на ентропията е нужна само температурната зависимост на топлинните капацитети, но не и термичното уравнение, което често е неизвестно. Наистина, от изразите за C_V и C_P с интегриране намираме

$$S(V, T) = \int_0^T \frac{C_V}{T'} dT' + f(V), \quad S(P, T) = \int_0^T \frac{C_P}{T'} dT' + g(P).$$

Съгласно третия принцип на термодинамиката при $T \rightarrow 0$ $(\partial S / \partial V)_T = (\partial f / \partial V)_T = 0$ и $(\partial S / \partial P)_T = (\partial g / \partial P)_T = 0$ и следователно $f = 0$ и $g = 0$. Така задачата за пресмятане на ентропията се свежда до задачата за намиране на топлинните капацитети.

Тъй като ентропията е крайна, то интегралите по-горе трябва да са сходящи. Това се изпълнява, ако при $T \rightarrow 0$ $C_V \sim T^{1-\alpha}$ и $C_P \sim T^{1-\alpha}$ с $\alpha < 1$. В тази граница очевидно $C_V \rightarrow 0$ и $C_P \rightarrow 0$. Също така $(\partial S / \partial T)_V \sim T^{-\alpha}$ и тази производна може да е нула, крайна или безкрайна при $T \rightarrow 0$. Така третият принцип не определя границата на такива производни.

За идеален газ от

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV,$$

с използване на уравнението на Клапейрон – Менделеев и интегриране получаваме

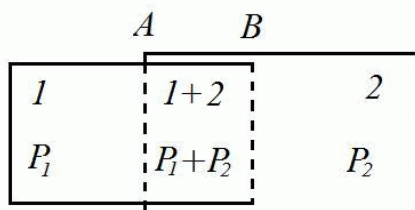
$$S = \int \frac{C_V}{T} dT + \int \frac{\nu R}{V} dV + S_0 = C_V \ln T + \nu R \ln V + S_0.$$

Очевидно $(\Delta S)_T = \nu R \ln(V_2 / V_1)$ не клони към нула при $T \rightarrow 0$ и $S \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow 0$ в

противоречие с третия принцип. Този резултат се нарича *израждане на идеалния газ*.

14. Ентропия на смесване на идеални газове. Парадокс на Гибс

Да разгледаме смес от два различни идеални газа. С помощта на полупроницаеми прегради е възможно тази смес да се раздели на съставлящите газове обратимо и без



Фиг. 6

предаване на топлина и извършване на работа, като всеки от газовете заеме обем, равен на обема на сместа.

Като пример за такъв обратим процес, да разгледаме два вмъкнати един в друг цилиндъра с еднакъв обем и с полупроницаеми дъна A и B ,

проницаеми съответно само за газ 1 и 2 (вж. фиг. 6). При пълно вмъкване на цилиндрите един в друг в тях се намира смес от двата газа. При раздвижени цилиндри обемът между дъно A и B е зает от частици и на двата газа, отляво на A – на газ 1 , а отдясно на B – на газ 2 . Налягането върху лявата стена на левия цилиндър е P_1 ; налягането отляво на B е $P_1 + P_2$, а налягането отдясно на B е P_2 , т.е. резултантното налягане върху B е P_1 . Така на целия ляв цилиндър действа сила, равна на нула, и затова работата за измъкването му от десния цилиндър е нула.

Нека освен това двата цилиндъра са в термостат. Тогава разглежданият процес е адиабатен. Наистина, вътрешната енергия на идеалния газ при постоянна температура не зависи от обема му, т.е. при процеса вътрешната енергия се запазва, откъдето $Q = \Delta U - W = 0$. Следователно разглежданият процес на разделяне на двата газа е обратим и ентропията на системата се запазва. Така, ако газове 1 и 2 преди смесването са заемали еднакъв обем и са имали ентропия съответно S_1 и S_2 , то след обратимото смесване на газовете в същия обем ентропията на сместа е $S = S_1 + S_2$.

Този резултат представлява *теоремата на Гибс* за ентропията на газовата смес – *ентропията на смес от идеални газове е равна на сумата от ентропиите на тези газове, когато всеки от тях поотделно заема обем, равен на обема на сместа.*

Да използваме тази теорема, за да пресметнем изменението на ентропията при смесване на два различни идеални газа с количество вещество съответно ν_1 и ν_2 , заемащи първоначално обем съответно V_1 и V_2 при температура T и разделени с преграда. Ентропията преди смесването е

$$S_I = S_1(V_1) + S_2(V_2) = C_{\nu_1} \ln T + \nu_1 R \ln V_1 + S_{01} + C_{\nu_2} \ln T + \nu_2 R \ln V_2 + S_{02}.$$

Ентропията на сместа от двата газа намираме с използване на теоремата на Гибс

$$S_{II} = S_1(V_1 + V_2) + S_2(V_1 + V_2) = C_{\nu_1} \ln T + \nu_1 R \ln(V_1 + V_2) + S_{01} + C_{\nu_2} \ln T + \nu_2 R \ln(V_1 + V_2) + S_{02}.$$

Изменението на ентропията е равно на

$$S_{II} - S_I = \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Оттук се вижда, че изменението на ентропията се определя само от частта, зависеща от обема. В частния случай на равни количества на газовете ($\nu_1 = \nu_2 = \nu$), заемащи преди смесването един и същ обем ($V_1 = V_2 = V$), намираме

$$S_{II} - S_I = 2\nu R \ln 2.$$

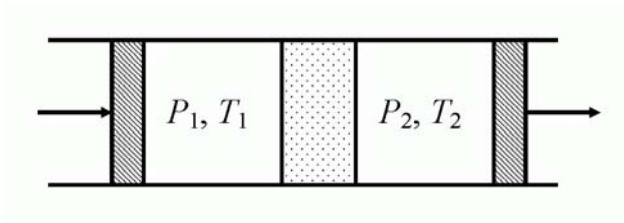
От това равенство следва, че нарастването на ентропията при смесване на два идеални газа в равни количества зависи само от количеството на газовете, но не и от природата им.

Горното съотношение показва, че ентропията на смесване е различна от нула дори в граничния случай на смесване на два *идентични* газа (т.е. газове от еднакви частици). Обаче при смесване на такива газове не би трябвало да има изменение на ентропията, защото не се извършва никакъв термодинамичен процес. Това противоречие се нарича *парадокс на Гибс*.

За да обясним причините за възникването на парадокса на Гибс, прибягваме до квантовата механика, съгласно която частиците на един газ са не само еднакви, но и са напълно неразличими, т.е. *тъждествени*. Поради тази причина е невъзможно обратимото разделяне на смес от идентични газове на първоначалните части и следователно теоремата на Гибс не е в сила. Ще се върнем към парадокса на Гибс в статистическата физика.

15. Процес на Джаул – Томсън

Да разгледаме процес, при който в адиабатно изолиран цилиндър газ при налягане P_1 стационарно се превежда през пореста преграда в област с по-ниско налягане P_2 (вж. фиг. 7).



Фиг. 7

Стационарността означава, че в течение на процеса налягането от двете страни на преградата остава постоянно. Такъв процес се нарича *процес на Джаул – Томсън*. Той е необратим, защото е придружен от дисипация

на енергия при преминаване на частиците на газа през порестата преграда.

Процесът на Джаул – Томсън е *изоенталпиен*. Наистина при този процес се изменя вътрешната енергия на газа $U_2 - U_1$ и се извършва работа $P_2V_2 - P_1V_1$, като газ с обем V_1 се превежда през преградата в обем V_2 . Тъй като цилиндърът е адиабатно изолиран, то имаме $Q = U_2 - U_1 + P_2V_2 - P_1V_1 = 0$ или $U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1$, т.е. $H_1 = H_2$. Следователно процесът е *изоенталпиен*.

При процеса на Джаул – Томсън температурата на газа се изменя от T_1 до T_2 . Това явление се нарича *ефект на Джаул – Томсън*. При малки $\Delta P = P_1 - P_2$ и $\Delta T = T_1 - T_2$ този ефект се характеризира с *коэффициента на Джаул – Томсън*

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H.$$

Да намерим израз за μ чрез термични и калорични свойства. От

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = 0,$$

следва

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_P}.$$

От $dH = TdS + VdP$ намираме

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V,$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p,$$

откъдето следва

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + V \right].$$

От $d(H - TS) = -SdT + VdP$ получаваме $(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$. Затова

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] = \frac{V}{C_p} (T\alpha_V - 1).$$

За идеален газ $(\partial V / \partial T)_P = \nu R / P$ и следователно $\mu = 0$.

За реалните газове μ е различно от нула, като при някаква температура T_i (*инверсна температура*) μ сменя знак. При $T < T_i$, $\mu > 0$ (т.е. газът се охлажда), а при $T > T_i$, $\mu < 0$ (т.е. газът се загарява). Например за хелий $T_i = -222^\circ\text{C}$, азот $T_i = 348^\circ\text{C}$ и кислород $T_i = 491^\circ\text{C}$; затова в процеса на Джаул – Томсън само азотът и кислородът се охлаждат при стайна температура.

Процесът на Джаул – Томсън намира приложение при втечняване на газове.

III. Термодинамични потенциали и условия за равновесие

16. Термодинамични потенциали. Вътрешна енергия

Термодинамичният потенциал е екстензивна функция на независими параметри – такива, че всички основни термодинамични величини и свойства на системата да могат да се получат от него като частни производни по независимите параметри.

Термодинамиката може да даде само общия вид на термодинамичните потенциали, но не може да определи конкретния им вид за конкретни системи. Надолу ще въведем термодинамични потенциали за прости системи.

Вътрешната енергия U влиза заедно с още четири параметъра в основното уравнение на термодинамиката $TdS = dU + PdV$. С помощта на това уравнение, термичното уравнение $P = P(V, T)$ и калоричното уравнение $U = U(V, T)$ три от петте параметъра може да се определят чрез два независими параметъра.

Ще покажем, че вътрешната енергия е термодинамичен потенциал само ако като независими параметри се изберат S и V . Наистина от основното уравнение на термодинамиката с просто диференциране можем да определим параметрите T и P

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V,$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S.$$

От вторите производни на U по S намираме

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V},$$

откъдето

$$C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V} = \frac{(\partial U / \partial S)_V}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V}.$$

От вторите производни на U по V намираме

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{V} K_S,$$

откъдето

$$K_S = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S.$$

От равенството на смесените втори производни на U

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)$$

намираме

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V.$$

Последното равенство се нарича *съотношение на Максвел*.

Следователно вътрешната енергия $U = U(S, V)$ е термодинамичен потенциал. Терминът "термодинамичен потенциал" е въведен по аналогия с механиката – налягането се определя с диференциране на вътрешната енергия, така както силата се определя с диференциране на потенциалната енергия.

От израза за диференциала на $U(S, V)$ следва, че изменението на вътрешната енергия при адиабатни процеси е равно на извършената върху системата работа

$$(dU)_S = -PdV = d'W.$$

Също така изменението на вътрешната енергия при изохорни процеси е равно на полученото от системата количество топлина

$$(dU)_V = TdS = d'Q.$$

Трябва да отбележим, че функцията $U = U(S, V)$ е неудобна като термодинамичен потенциал, защото ентропията не е непосредствено измерима величина.

17. Енталпия

Енталпията $H = U + PV$ е термодинамичен потенциал, само ако е изразен като функция на параметрите S и P . Диференциалът на H се изразява чрез диференциалите на S и P с използване на преобразованието на Лежандър $VdP = d(PV) - PdV$ в основното уравнение на термодинамиката

$$dH = d(U + PV) = TdS + VdP.$$

Ще покажем, че енталпията е термодинамичен потенциал, само ако като независими параметри се изберат S и P . Наистина, от горното уравнение с просто диференциране можем да определим параметрите T и V

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P,$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S.$$

От вторите производни на H по S намираме

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \frac{T}{C_P},$$

откъдето

$$C_P = \frac{T}{\left(\partial^2 H / \partial S^2 \right)_P}.$$

От вторите производни на H по P намираме

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = -\frac{V}{K_S},$$

откъдето

$$K_S = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -\frac{V}{\left(\partial^2 H / \partial P^2 \right)_S}.$$

От равенството на смесените втори производни на H

$$\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}$$

намираме

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P.$$

Последното равенство се нарича *съотношение на Максвел*.

Изразите за T и V позволяват да се намери термичното уравнение $P = P(V, T)$. Вторите производни позволяват да се определят топлинният капацитет C_p и адиабатният коефициент на свиваемост α_S (или адиабатният модул на всестранно свиване $K_S = 1/\alpha_S$). Следователно енталпията $H(S, P)$ е термодинамичен потенциал.

Увеличението на енталпията при изобарни процеси е равно на полученото количество топлина

$$(dH)_P = C_p dT = d'Q.$$

18. Свободна енергия на Хелмхолц

Свободната енергия на Хелмхолц (или просто *свободна енергия*) $F = U - TS$ е термодинамичен потенциал, само ако е изразен като функция на параметрите T и V . Диференциалът на F се изразява чрез диференциалите на T и V с използване на преобразованието на Лежандър $-SdT = -d(TS) + TdS$ в основното уравнение на термодинамиката

$$dF = d(U - TS) = -SdT - PdV .$$

Ще покажем, че свободната енергия е термодинамичен потенциал, само ако като независими параметри се изберат T и V . Наистина, от горното уравнение с просто диференциране можем да определим параметрите S и P

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

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T .$$

От вторите производни F по T намираме

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_V}{T} ,$$

откъдето

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V .$$

От вторите производни на F по V намираме

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V\alpha_T} ,$$

откъдето

$$\alpha_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V\left(\partial^2 F / \partial V^2\right)_T} .$$

От равенството на смесените втори производни на F

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}$$

намираме

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

Последното равенство се нарича *съотношение на Максвел*.

Изразът за P позволява да се намери термичното уравнение $P = P(V, T)$. Вторите производни позволяват да се определят топлинният капацитет C_V и изотермичният коефициент на свиваемост α_T (или изотермичният модул на всестранно свиване $K_T = 1/\alpha_T$). Следователно свободната енергия $F(V, T)$ е термодинамичен потенциал.

От израза за диференциала на $F(V, T)$ се вижда, че изменението на свободната енергия при изотермични процеси е равно на извършената върху системата работа

$$(dF)_T = -PdV = d'W.$$

С използване на дефиницията на свободната енергия и израза за ентропията чрез свободната енергия намираме следното равенство

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T} \right)_V,$$

което се нарича *уравнение на Гибс – Хелмхолц* за свободната енергия.

19. Термодинамичен потенциал на Гибс

Термодинамичният потенциал на Гибс (или просто *потенциал на Гибс*)

$G = U - TS + PV$ е термодинамичен потенциал, само ако е изразен чрез параметрите T и P .

Диференциалът на G се изразява чрез диференциалите на T и P с използване на две преобразования на Лежандър – такива, като при енталпията и свободната енергия, в основното уравнение във вида

$$dG = d(U - TS + PV) = -SdT + VdP.$$

Ще покажем, че потенциалът на Гибс е термодинамичен потенциал, само ако като независими параметри се изберат T и P . Наистина, от горното уравнение с просто диференциране можем да определим параметрите S и V

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P,$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T.$$

От вторите производни на G по T намираме

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{T}{C_P},$$

откъдето

$$C_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P.$$

От вторите производни на G по P намираме

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = V\alpha_T,$$

откъдето

$$\alpha_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T.$$

От равенството на смесените втори производни на G

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}$$

намираме

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

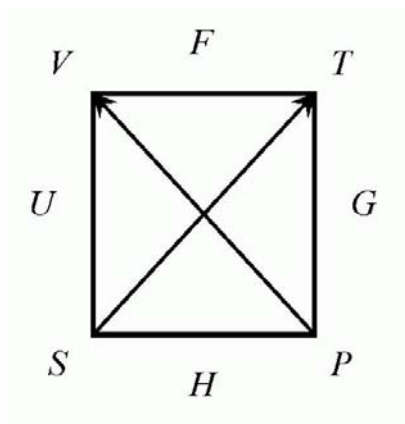
Последното равенство се нарича *съотношение на Максвел*.

Изразът за V позволява да се намери термичното уравнение $V = V(P, T)$. Вторите производни на G позволяват да се определят топлинният капацитет C_p и изотермичният коефициент на свиваемост α_T (или изотермичният модул на всестранно свиване $K_T = 1/\alpha_T$). Следователно потенциалът на Гибс $G(P, T)$ е термодинамичен потенциал.

С използване на дефиницията на потенциала на Гибс $G = H - TS$ и израза за ентропията чрез потенциала на Гибс намираме равенството

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

което се нарича *уравнение на Гибс – Хелмхолц* за потенциала на Гибс.



Фиг. 8

Първите производни на потенциалите по техните параметри, както и съотношенията на Максвел могат да се възпроизведат с помощта на мнемонично правило, използващо квадрата на фиг. 8. Тук няма да привеждаме правилото за работа с квадрата, защото това е достатъчно ясно от самата фигура.

20. Термодинамични потенциали за системи с променлив брой частици

Дотук по подразбиране разглеждахме системи, които обменят само енергия. Да разширим взаимодействията на системите, като включим и материални взаимодействия, т.е. обмен на частици. В някои случаи пълният брой на частиците в системата остава постоянен, като напр. за течност в равновесие с наситената ѝ пара, където частици от течността преминават в парата и обратно със запазване на пълния брой на частиците. В други случаи броят на частиците се изменя, като напр. в химични реакции или при равновесното лъчение.

Вътрешната енергия на система с променлив брой частици се изменя не само за сметка на получаване на топлина и извършване на работа, но и за сметка на изменение на броя на частиците в системата. Да означим с μdN изменението на вътрешната енергия при изменение броя на частиците с dN . Величините μ и N имат смисъл на спрегнати обобщена сила и обобщена координата. Тогава можем да напишем основното уравнение на термодинамиката за системи с променлив брой частици във вида

$$dU = TdS - PdV + \mu dN .$$

Аналогично за диференциалите на останалите три термодинамичните потенциали имаме

$$dH = TdS + VdP + \mu dN ,$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN ,$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN .$$

Величината

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{P,S} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T}$$

се нарича *химичен потенциал*.

Както вече казахме, потенциалите са екстензивни функции, т.е.

$$U = Nu(V/N, S/N), \quad H = Nh(P, S/N), \quad F = Nf(V/N, T), \quad G = Ng(P, T).$$

Оттук следва, че $\mu = (\partial G / \partial N)_{P,T} = g(P,T)$, т.е. химичният потенциал е равен на потенциала на Гибс на една частица

$$G = N\mu .$$

При изучаване на системи с променлив брой частици често се използва термодинамичен потенциал, от който с диференциране може да се определи броят на частиците. Такъв потенциал намираме от уравнението за dF с използване на преобразование на Лежандър $\mu dN = d(\mu N) - \mu dN$ и въвеждане на означението $\Omega(T,V,\mu) = F - \mu N = F - G = -PV$

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu .$$

Величината Ω се нарича *голям термодинамичен потенциал*. Първите производни на Ω са

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

Диференцирайки равенството $\Omega = -PV$ и замествайки в уравнението за $d\Omega$, намираме

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 .$$

Това важно за термодинамиката уравнение се нарича *уравнение на Гибс – Дюъм*.

Аналогично можем да получим и основното неравенство на термодинамиката за системи с променлив брой частици във вида

$$T^{(e)}dS \geq dU + P^{(e)}dV - \mu^{(e)}dN ,$$

където $T^{(e)}$ е температурата на термостата, $P^{(e)}$ е външното налягане, а $\mu^{(e)}$ е външният химичен потенциал. Подобни неравенства могат да се напишат и за изменението на останалите термодинамични потенциали. Те могат да се използват за анализ на равновесието и стабилността на равновесието на системите.

21. Условия за равновесие на хомогенни системи. Термодинамични неравенства

Вече подчертахме, че основното неравенство на термодинамиката налага ограничения върху възможните изменения на състоянието на една система. В частност, ако никое от възможните изменения на състоянието не е съвместимо с това неравенство, то никакви изменения не са възможни. Така основното неравенство определя условията за равновесие на състоянието на системите.

Да разгледаме случая на хомогенна система при постоянна температура $T^{(e)}$ и налягане $P^{(e)}$. Тогава съгласно основното неравенство на термодинамиката, ако при произволни виртуални отмествания (вариации) δU , δS и δV се изпълнява

$$\delta U - T^{(e)}\delta S + P^{(e)}\delta V > 0,$$

то системата е в състояние на равновесие. Това неравенство представлява *условие за равновесие и стабилност на равновесието* на хомогенни системи.

Условието за равновесие се дава с анулирането на първата вариация на лявата страна на горното неравенство

$$\delta_1 U - T^{(e)}\delta S + P^{(e)}\delta V = \frac{\partial U}{\partial S}\delta S + \frac{\partial U}{\partial V}\delta V - T^{(e)}\delta S + P^{(e)}\delta V = 0.$$

Предвид $\partial U / \partial S = T$ и $\partial U / \partial V = -P$, отгук намираме, че $T = T^{(e)}$ и $P = P^{(e)}$.

Условието за стабилност на равновесието се дава с втората вариация на U

$$\delta_2 U = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 \right) > 0.$$

За да е в сила горното неравенство, е необходимо всички главни минори от горния ляв ъгъл на матрицата от коефициентите на тази квадратична форма да са положителни. Тук няма да изследваме резултата от това условие, а ще възприемем по-лесен подход. Предвид $T = T(S, V)$ и $P = P(S, V)$, можем да препишем горното неравенство във вида $\delta T \delta S - \delta P \delta V > 0$.

Разделяйки това неравенство съответно на $(\delta S)_V^2$ и $(\delta S)_P^2$, получаваме

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P} > 0.$$

Тъй като преди приехме, че при квазистатично получаване на топлина от системата при постоянни външни условия температурата се увеличава ($C_V > 0$, $C_P > 0$), от горното неравенство следва *положителност на термодинамичната температура* ($T > 0$).

Разделяйки отново неравенството съответно на $(\delta V)_T^2$ и $(\delta V)_S^2$, получаваме

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0.$$

Този резултат показва, че коефициентите на свиваемост и модулите на всестранно свиване са положителни за равновесни системи. Състоянията, в които получените неравенства не са изпълнени, са нестабилни.

Допълнение. В общия случай вътрешната енергия U зависи от параметри a_i , съвкупността на които ще означим с a , т.е. $a = (S, V, \dots)$. Тогава можем да запишем диференциала на вътрешната енергия като $dU = \sum_i A_i da_i$, където $A_i = A_i(a)$, а условието за стабилност на равновесието – във вида

$$\delta A_1 \delta a_1 + \delta A_2 \delta a_2 + \dots > 0.$$

Да изберем като независими параметри някакъв набор от параметри a_i и функции A_i с различни индекси. Да означим новите параметри с b_i , а съответните функции с $B_i = B_i(b)$, където b е съвкупността на b_i . Тогава горното неравенство може да се препише в подобен вид

$$\delta B_1 \delta b_1 + \delta B_2 \delta b_2 + \dots > 0.$$

Разделяйки това неравенство на $(\delta b_k)^2$, намираме

$$\left(\frac{\partial B_k}{\partial b_k}\right)_{b'} > 0,$$

където b' е съвкупността b с изключение на b_k .

22. Принцип на Льо Шателие – Браун

Като използваме неравенствата от предишната лекция, ще докажем, че са в сила и следните неравенства

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p < \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

За целта разглеждаме производната $(\partial T/\partial S)_p$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p &= \frac{\partial(T,P)}{\partial(S,P)} = \frac{\partial(T,P)/\partial(S,V)}{\partial(S,P)/\partial(S,V)} = \frac{1}{(\partial P/\partial V)_S} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_v \right] \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v - \frac{1}{(\partial P/\partial V)_S} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v - \frac{1}{|(\partial P/\partial V)_S|} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \right]^2 < \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v \end{aligned}$$

Аналогично имаме

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} = \frac{\partial(P,T)/\partial(V,S)}{\partial(V,T)/\partial(V,S)} = \frac{1}{(\partial T/\partial S)_v} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \right] \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S - \frac{1}{(\partial T/\partial S)_v} \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + \frac{C_v}{T} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_v \right]^2 > \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \end{aligned}$$

Горните неравенства са математичен израз на принципа на Льо Шателие – Браун за стабилност на равновесието, съгласно който, ако система в равновесие се подложи на въздействие, то реакцията на системата е такава, че да се отслаби резултатът от въздействието.

Нека равновесието на една система се наруши, като тя получи количество топлина $\Delta Q > 0$. В резултат температурата се увеличава с ΔT . Нагряването на системата предизвиква в нея процеси, които се стремят да понижат температурата. Наистина, предвид $\Delta S = \Delta Q/T > 0$, първото неравенство може да се запише като

$$(\Delta T)_p < (\Delta T)_v.$$

То показва, че увеличението на температурата е по-малко, когато се позволява възстановяване на равновесието чрез изменение на обема.

Аналогично, нека равновесието на една система се наруши, като обемът ѝ се намали с $\Delta V < 0$. В резултат налягането се увеличава с ΔP . Увеличението на налягането предизвиква в системата процеси, които се стремят да го понижат. Наистина, предвид $\Delta V < 0$, второто неравенство може да се запише като

$$(\Delta P)_T < (\Delta P)_S.$$

Това показва, че изменението на налягането е по-малко, когато се позволява възстановяване на равновесието чрез отдаването на топлина от системата на околната среда.

Важността на принципа на Льо Шателие – Браун се състои в това, че той позволява да се предскаже посоката, в която ще се измени под действие на външно въздействие един термодинамичен процес, протичащ в произволна система.

Допълнение. В общия случай вътрешната енергия U зависи от параметри a_i , съвкупността на които ще означим с a , т.е. $a = (S, V, \dots)$. Тогава можем да запишем диференциала на вътрешната енергия като $dU = \sum_i A_i da_i$, където $A_i = A_i(a)$. Аналогично на горния частен случай можем да напишем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A_k}{\partial a_k} \right)_{A'} &= \frac{\partial(A_k, A_i)}{\partial(a_k, A_i)} = \frac{\partial(A_k, A_i)/\partial(a_k, a_i)}{\partial(a_k, A_i)/\partial(a_k, a_i)} = \frac{1}{(\partial A_i / \partial a_i)_{a''}} \left[\left(\frac{\partial A_k}{\partial a_k} \right)_{a'} \left(\frac{\partial A_i}{\partial a_i} \right)_{a''} - \left(\frac{\partial A_k}{\partial a_i} \right)_{a''} \left(\frac{\partial A_i}{\partial a_k} \right)_{a'} \right] \\ &= \left(\frac{\partial A_k}{\partial a_k} \right)_{a'} - \frac{1}{(\partial A_i / \partial a_i)_{a''}} \left(\frac{\partial A_k}{\partial a_i} \right)_{a''} \left(\frac{\partial A_i}{\partial a_k} \right)_{a'} = \left(\frac{\partial A_k}{\partial a_k} \right)_{a'} - \frac{1}{(\partial A_i / \partial a_i)_{a''}} \left(\frac{\partial A_k}{\partial a_i} \right)_{a'}^2 < \left(\frac{\partial A_k}{\partial a_k} \right)_{a'}. \end{aligned}$$

Тук a' е съвкупността на всички a с изключение на a_k , a'' е съвкупността на всички a с изключение на a_i , а A' е съвкупността a' , в която някое a_i е заменено с A_i , $k \neq i$: $A' = (a_1, \dots, a_{k-1}, a_{k+1}, \dots, A_i, \dots)$. Освен това е използвано съотношението на Максвел

$$\left(\frac{\partial A_k}{\partial a_i} \right)_{a''} = \left(\frac{\partial A_i}{\partial a_k} \right)_{a'}$$

и условието за стабилност на равновесието

$$\left(\frac{\partial A_i}{\partial a_i} \right)_{a''} > 0.$$

IV. Равновесие на фази и химично равновесие

23. Условия за равновесие в хетерогенни еднокомпонентни системи

Да разгледаме равновесие на две фази на изолирана еднокомпонентна система (напр. вода и пара), разделени с плоска граница. Ако S^I и S^{II} са ентропиите съответно на първата и на втората фаза на системата, то ентропията на системата е $S = S^I + S^{II}$, а условието за равновесие се изразява с анулирането на първата вариация на ентропията $\delta S = \delta S^I + \delta S^{II} = 0$. Тъй като броят на частиците във всяка от фазите е променлив, то основните уравнения на термодинамиката за първата и втората фази ще бъдат съответно $T^I \delta S^I = \delta U^I + P^I \delta V^I - \mu^I \delta N^I$ и $T^{II} \delta S^{II} = \delta U^{II} + P^{II} \delta V^{II} - \mu^{II} \delta N^{II}$. От тези уравнения определяме δS^I и δS^{II} , заместваме ги в условието за равновесие и получаваме

$$\frac{\delta U^I + P^I \delta V^I - \mu^I \delta N^I}{T^I} + \frac{\delta U^{II} + P^{II} \delta V^{II} - \mu^{II} \delta N^{II}}{T^{II}} = 0.$$

Тъй като системата е изолирана, то се запазват нейната вътрешна енергия, обем и брой на частиците: $U^I + U^{II} = U = \text{const}$, $V^I + V^{II} = V = \text{const}$ и $N^I + N^{II} = N = \text{const}$. Да изберем като независими параметри U^I , V^I и N^I , а като зависими – U^{II} , V^{II} и N^{II} . Тогава $\delta U^{II} = -\delta U^I$, $\delta V^{II} = -\delta V^I$ и $\delta N^{II} = -\delta N^I$ – и горното равенство добива вида

$$\left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}}\right) \delta U^I + \left(\frac{P^I}{T^I} - \frac{P^{II}}{T^{II}}\right) \delta V^I - \left(\frac{\mu^I}{T^I} - \frac{\mu^{II}}{T^{II}}\right) \delta N^I = 0.$$

Оттук вследствие на независимостта на вариациите получаваме следните *частни условия за равновесие на две фази на еднокомпонентна система*

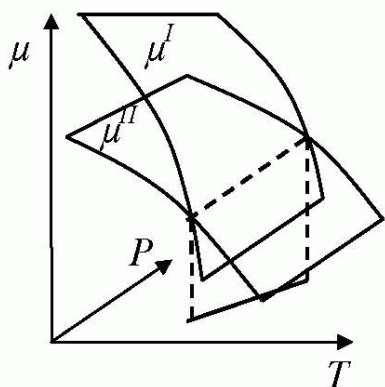
$$T^I = T^{II} \equiv T, \quad P^I = P^{II} \equiv P, \quad \mu^I = \mu^{II},$$

т.е. равенство на температурите (*условие за термично равновесие*), равенство на налягането (*условие за механично равновесие*) и равенство на химичните потенциали (*условие за химично*

равновесие). Тези три условия могат да се запишат като едно условие за равенство на химичните потенциали на двете фази при еднаква температура и налягане

$$\mu^I(P, T) = \mu^{II}(P, T).$$

Това равенство определя температурата и налягането, при които двете фази са в равновесие.



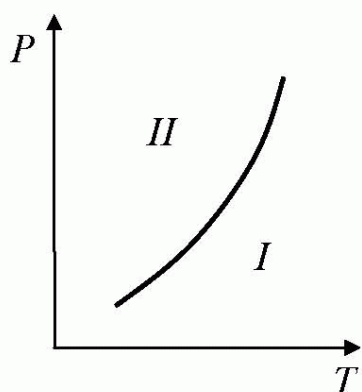
Фиг. 9

От него единият параметър може да се изрази чрез другия, напр. $P = P(T)$. На $TP\mu$ диаграма всеки от химичните потенциали се представя с повърхнина (вж. фиг. 9).

Равенството на химичните потенциали определя пресечна линия на двете повърхнини.

Проекцията на тази пресечна линия върху TP

равнината се нарича *крива на равновесие* на фазите (вж. фиг.



Фиг. 10

10). Очевидно тя се описва с функцията $P(T)$. За точките от

кривата на равновесие двете фази могат да съществуват в

равновесие една с друга. От двете страни на кривата на

равновесие съществува само по една от фазите – тази, която

има по-малък химичен потенциал, тъй като тя е по-стабилна.

При пресичане на кривата на равновесие се извършва

преход от едната фаза в другата, т.нар. *фазов преход*.

Ако границата между двете фази не е плоска, то налягането в двете фази ще бъде

различно поради наличието на повърхнинно напрежение, т.е. $P^I \neq P^{II}$. Другите две условия

за равновесие остават неизменни и можем да ги запишем като едно условие за равновесие

$$\mu^I(P^I, T) = \mu^{II}(P^{II}, T).$$

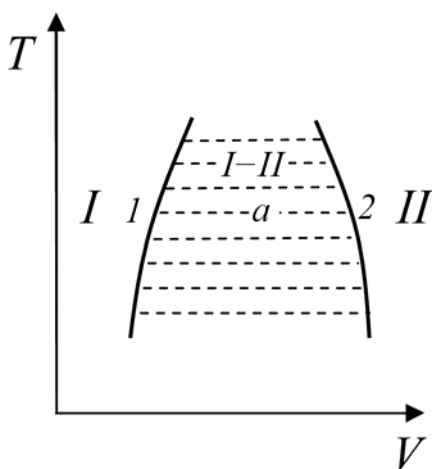
Ако границата между двете фази е сфера с радиус r , то налягането в двете фази е свързано с

равенството $P^I - P^{II} = 2\sigma/r$, където σ е коефициентът на повърхнинно напрежение.

24. Фазови диаграми на еднокомпонентни системи

Както видяхме, в една хетерогенна еднокомпонентна система квазистатичният фазов преход между две фази *I* и *II* се извършва при точно определена температура и налягане. При такъв преход обаче обемът на системата търпи изменение. Да се занимаем по подробно с това изменение.

Да разгледаме кривата на равновесие на две фази на *VT* диаграма (вж. фиг. 11). Тази



Фиг. 11

крива се характеризира с две клонки, които разделят диаграмата на три области. Точките в област *I* и *II* отговарят съответно на хомогенни първа и втора фаза. Защрихованата област изобразява състояния на равновесие на двете фази една с друга. Квазистатичният преход от фаза *I* до фаза *II* се извършва при постоянни *P* и *T*, т.е. по някаква хоризонтална отсечка *1-a-2*.

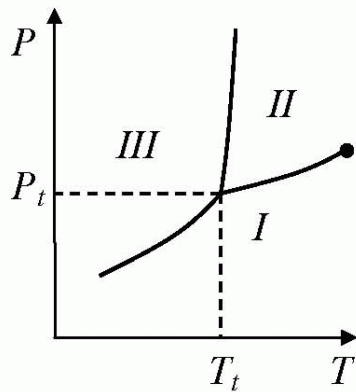
Количествата на фаза *I* и *II* в някаква точка *a* са обратно

пропорционални на дължините на отсечките *a-1* и *a-2* (*правило на лоста*). Наистина, ако $V^I = Nv^I$ и $V^{II} = Nv^{II}$ са обемите на фазите в точки съответно *1* и *2* (*N* е броят на частиците в системата, а v^I и v^{II} са обемите на една частица съответно на *I* и *II* фаза), то обемът на системата в точката *a* е $V = N^I v^I + N^{II} v^{II}$, където $N = N^I + N^{II}$. Оттук следва, че

$$N^{II}/N^I = (V - V^I)/(V^{II} - V^I).$$

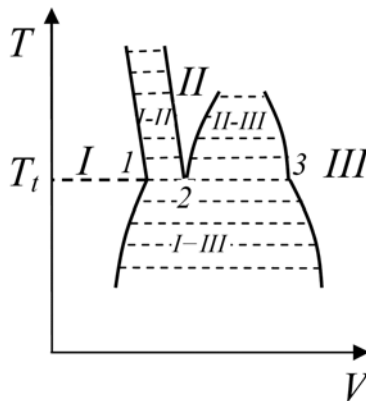
Отбелязваме, че при бавно изменение на състоянието на системата понякога тя остава хомогенна дори и в областта на равновесие на двете фази. Например при изобарно охлаждане на пара е възможно тя да остане хомогенна и вътре в тази област; такава пара се нарича преохладена. Аналогично, при изобарно нагряване на течност тя може да остане хомогенна и вътре в областта на равновесие на фазите; такава течност се нарича прегрята. Такива състояния обаче са метастабилни.

В една хетерогенна еднокомпонентна система в равновесие могат да се намират не



Фиг. 12

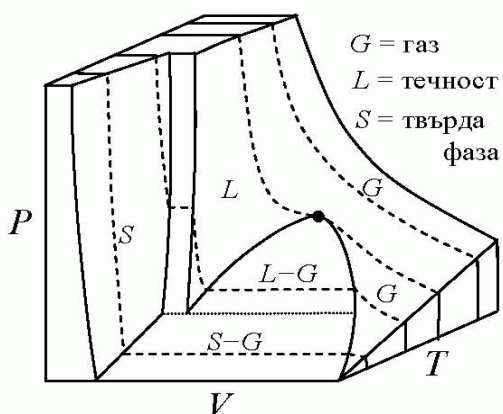
само две, но и три фази (вж. фиг. 12). Условието за равновесие на три фази са сходни с тези за две фази и се дават с равенствата $\mu^I(P,T) = \mu^{II}(P,T) = \mu^{III}(P,T)$. Решението им (T_t, P_t) се нарича *тройна точка*. На *TP* диаграма в нея се срещат кривите на равновесие на всеки две от трите фази. Например в тройната точка на водата се срещат три криви на равновесие – крива на сублимация, крива на топене и крива на изпарение. Тройната точка на водата се определя от стойностите $t_t = 0.01^\circ\text{C}$ и $P_t = 509 \text{ Pa}$.



Фиг. 13

На *TV* диаграма околността на тройната точка има вид, показан на фиг. 13. При температурата на тройната точка в равновесие са и трите фази; количествата на *I* и *II* фаза и *II* и *III* фаза се определят отново по правилото на лоста за отсечките съответно *1-2* и *2-3*.

Кривите на равновесие на *TP* и *VT* диаграмите



Фиг. 14

представяват проекции на повърхнината,

изобразяваща термичното уравнение на

системата, съответно върху *TP* и *VT* равнините

(вж. фиг. 14). Плътните линии разделят

еднофазни от двуфазни състояния. Точкуваната

линия е начертана при температурата и

налягането на тройната точка. Пунктирните

линии са изотерми. В зависимост от

температурата системата може да претърпи два, един или нито един фазов преход.

25. Фазови преходи от първи род. Уравнение на Клапейрон – Клаузиус

Фазови преходи от първи род са фазови преходи, протичащи при равенство на химичните потенциали на двете фази, но съпроводени с изменение на обема и ентропията на системата. Самите параметри обем и ентропия са първи производни на потенциала на Гибс ($V = (\partial G / \partial P)_T$, $S = -(\partial G / \partial T)_P$). Изхождайки от това, Еренфест (1933) предлага класификация на фазовите преходи, съгласно която редът на фазовия преход се определя от реда на производните на потенциала на Гибс, които изпитват скок при прехода. Така при фазовите преходи от първи род скок изпитват всички (или само някои) от първите производни на потенциала на Гибс и т.н. Примери за фазови преходи от първи род са кипене, топене, преход на проводник от нормално в свръхпроводящо състояние в магнитно поле и т.н.

Фазовият преход от първи род се съпровожда от отделяне или поглъщане на някакво количество топлина (*топлина на прехода*). Тъй като преходът се извършва при постоянни T и P , то топлината на прехода $I \rightarrow II$ можем да намерим, като използваме формулата за обратим процес $q = \int T ds = T \int ds = T(s'' - s')$. Величината q е положителна, ако при преход от една фаза в друга се поглъща топлина, и е отрицателна, ако при този преход се отделя топлина.

Основното уравнение, характеризиращо фазовите преходи от първи род, е диференциалното уравнение на Клапейрон – Клаузиус. То се получава от условието за равенство на химичните потенциали при равновесие на двете фази

$$\Delta\mu = \mu^I(P, T) - \mu^{II}(P, T) = 0.$$

Диференцираме двете страни на това равенство и получаваме

$$\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial P}\right)_T dP = 0,$$

откъдето

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{\Delta(\partial\mu/\partial T)_P}{\Delta(\partial\mu/\partial P)_T} = \frac{s^I - s^{II}}{v^I - v^{II}}.$$

Тук заместваме $s'' - s' = q/T$ и намираме *уравнението на Клапейрон – Клаузиус*

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v'' - v')}{q},$$

което определя изменението на температурата на прехода при изменение на налягането.

Главното приложение на това уравнение е при пресмятането на топлината на преход.

Тъй като при преход на течност в пара винаги се поглъща топлина и обемът винаги нараства, то $dT/dP > 0$, т.е. температурата на кипене нараства при увеличение на налягането и обратно. При преход на тяло в течност винаги се поглъща топлина, но обемът или нараства (както е при повечето вещества), или намалява (напр. при водата, чугуна, бисмута, германия и талия) и следователно съответно $dT/dP > 0$ или $dT/dP < 0$. Изключение прави течният изотоп на хелия, ^3He , за който $dT/dP < 0$, но $q < 0$ при $T < 0.3 \text{ K}$ (ефект на Померанчук).

26. Фазови преходи от втори род. Уравнения на Еренфест. Критични преходи

Фазови преходи от втори род са фазови преходи, протичащи при равенство на химичните потенциали, обема и ентропиите на двете фази, но със скок на термодинамичните свойства (топлинни капацитети и термични коефициенти). Тези свойства се дават с втори производни на потенциала на Гибс. Ето защо Еренфест (1933) предлага фазовите преходи, придружавани със скок на вторите производни на потенциала на Гибс, да се наричат *фазови преходи от втори род*. Такъв е преходът на проводник от нормално състояние в свръхпроводящо в отсъствие на магнитно поле. За една голяма група фазови преходи обаче вторите производни на потенциала на Гибс се обръщат в безкрайност (*критични преходи*). Такива са критичният преход течност – газ, преходът от пара- във феромагнитно състояние, преходът от пара- във фeroелектрично състояние, преходите между различни кристални модификации, преходът на течния изотоп ${}^4\text{He}$ от нормална фаза HeI в свръхфлуидна фаза HeII при 2.18 K, тези от тип порядък – безпорядък в сплави и т.н.

В случая на краен скок на вторите производни на потенциала на Гибс, този скок може да се определи от условията $\Delta V = 0$ и $\Delta S = 0$

$$\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial P}\right)_T dP = 0, \quad \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial P}\right)_T dP = 0.$$

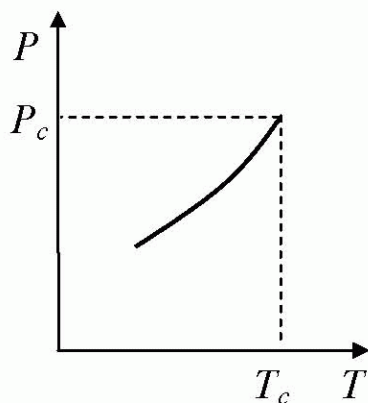
От двете уравнения намираме уравненията на Еренфест (1933)

$$\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{dP}{dT} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0, \quad \frac{\Delta C_P}{T} - \frac{dP}{dT} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0,$$

където е използвано, че $(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$. Аналогично, от условията $\Delta P = 0$ ($P = \text{const}$ при прехода) и $\Delta S = 0$ при променливи V и T получаваме уравненията

$$\Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \frac{dV}{dT} \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \frac{\Delta C_V}{T} + \frac{dV}{dT} \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0.$$

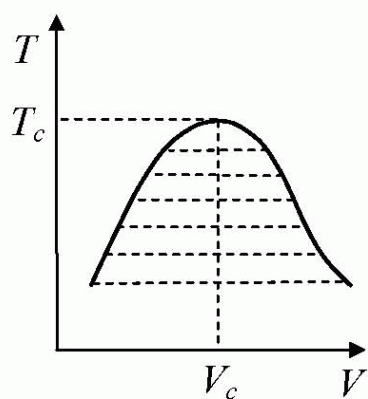
Кривата на фазово равновесие на двуфазна еднокомпонентна система на TP диаграма



Фиг. 15

може да свърши в някаква точка (вж. фиг. 15). Тя се нарича *критична точка*, а съответните температура и налягане – *критична температура T_c* и *критично налягане P_c* .

На TV диаграма (вж. фиг. 16), при повишаване на T и приближаване към T_c специфичните обеми на намиращите се в равновесие фази клонят един към друг и в критичната точка съвпадат. Аналогичен вид имат и кривите на PV



Фиг. 16

диаграма. При $T > T_c$ и $P > P_c$ не съществуват различни

фази и системата е хомогенна. При преход "над"

критичната точка се извършва непрекъснат преход от

едната фаза в другата без разслояване. В този смисъл

понятието "фаза" става условно; то има смисъл само за две

фази в равновесие, т.е. в точките на кривите на равновесие.

Ясно е, че критична точка съществува само за фази,

които се различават помежду си само количествено (напр.

течност и пара). За фази, отличаващи се помежду си качествено (напр. течност и кристал, две

кристални модификации), за всяко състояние може да се определи към коя от двете фази

принадлежи системата. В този случай кривата на равновесие няма критична точка – кривата

отива до безкрайност или свършва в друга крива на равновесие.

В самата критична точка имаме

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = 0, \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = 0, \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = 0.$$

В частност отгук следва, че в критичната точка α_T и C_P имат сингулярности.

27. Условия за равновесие в хетерогенни двукомпонентни системи

Да разгледаме равновесието на фазите на двукомпонентни системи. Състоянието на системата се определя най-често от P , T и концентрацията x (количеството на едното вещество към пълното количество на двете вещества; $0 \leq x \leq 1$). Условието за равновесие се изразява с равенство на температурите, налягането и химичните потенциали (за всяка от двете компоненти I и 2). В частност за равновесие на две фази I и II имаме

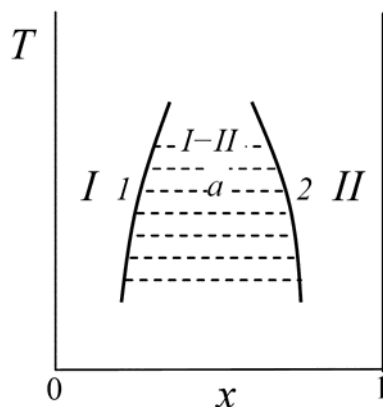
$$T^I = T^{II} \equiv T, \quad P^I = P^{II} \equiv P, \quad \mu_1^I(P^I, T^I, x^I) = \mu_1^{II}(P^{II}, T^{II}, x^{II}), \quad \mu_2^I(P^I, T^I, x^I) = \mu_2^{II}(P^{II}, T^{II}, x^{II}).$$

Използвайки равенството на температурите и налягането, последните две равенства стават

$$\mu_1^I(P, T, x^I) = \mu_1^{II}(P, T, x^{II}), \quad \mu_2^I(P, T, x^I) = \mu_2^{II}(P, T, x^{II}).$$

На PTx диаграма състоянията, в които в равновесие са две фази, образуват повърхнина; състоянията, в които в равновесие са три фази, образуват крива (*линия на тройните точки*); накрая има само едно състояние, в което в равновесие са четири фази.

В случая на равновесие на две фази равнина $T = \text{const}$ (или $P = \text{const}$) отсича от



Фиг. 17

повърхнината на равновесие крива, наречена *крива на равновесие*, която отделя еднофазна област от двуфазна област; права $P = \text{const}$ (или $T = \text{const}$) пресича тази крива в две точки, в които двете фази са в равновесие, а точките от правата между тези две точки изобразяват състояния, в които системата се разслоява на две фази (вж. фиг. 17).

Количеството на двете фази се определя по *правилото на*

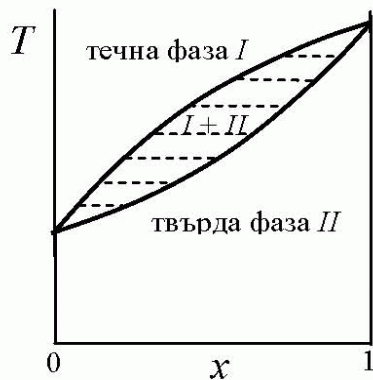
лоста. Да разгледаме отсечка $1-a-2$ и нека абсцисите на точките 1 и 2 са съответно x^I и x^{II} ;

тогава абсцисата на коя да е точка a от отсечката е $x = \eta^I x^I + \eta^{II} x^{II}$, където η^I и η^{II} са

относителните количества на двете фази, т.е. $1 = \eta^I + \eta^{II}$. Оттук лесно се намира, че

$$\eta^{II}/\eta^I = (x - x^I)/(x^{II} - x).$$

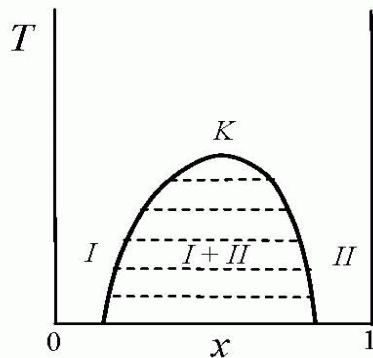
Да разгледаме няколко примера на криви на равновесие. Ако двете компоненти могат



Фиг. 18

да се смесват в произволни съотношения в две фази, то в най-простия случай кривите на равновесие имат вид, наподобяващ пура. Нека фаза I е течна, а фаза II – твърда (вж. фиг. 18). Тогава при нагряване на твърдата фаза от точка на долната крива на равновесие (т.нар. *солидус*) започва разслояване на двете фази, като количеството им се определя по правилото на лоста. При достигане на

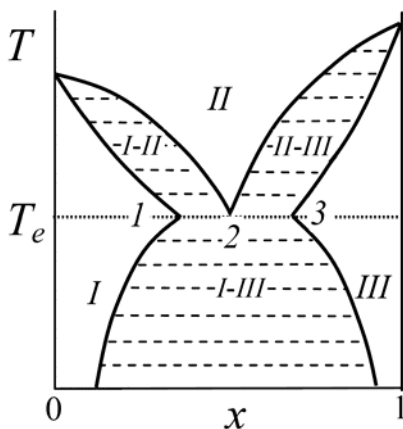
горната крива на равновесие (т.нар. *ликвидус*) цялата твърда фаза преминава в течна фаза.



Фиг. 19

Ако двете компоненти не се смесват в произволни съотношения в течна фаза до някаква температура, то кривата на равновесие загражда област, в която се извършва разслояване на две фази, чиито концентрации се определят по правилото на лоста (вж. фиг. 19). В точката на максимум K на кривата, т.нар. *критична точка*, се изпълнява условието $(\partial\mu/\partial x)_{p,T} = 0$.

Ако двете компоненти се смесват в произволни съотношения в течната (или



Фиг. 20

газообразната) фаза, но не се смесват в произволни съотношения в твърдата (или течната) фаза, то при някаква температура T_e съществува *тройна точка* (вж. фиг. 20). В нея в равновесие се намират течност и два твърди разтвора с различни концентрации. Точката 2 се нарича *евтектична точка*. Течността с концентрацията на точката 2 изцяло замръзва при T_e .

28. Равновесие в бинарни разтвори. Осмотично налягане

Да разгледаме равновесието на фазите на бинарни разтвори. Нека N е броят на частиците на разтворителя, а n – на разтвореното вещество, а концентрацията е $x = n/N \ll 1$.

Да намерим потенциала на Гибс на разтвора. Нека $G_0 = N\mu_0(P, T)$ е потенциалът на Гибс на чистия разтворител. Нека $\alpha(T, P, N)$ е малко изменение на този потенциал при добавяне към разтворителя на една частица от разтвореното вещество. Тогава потенциалът на Гибс на разтвора е $G = G_0 + n\alpha$. Както ще видим в статистическата физика, отчитането на тъждествеността на частиците на разтвореното вещество води до добавка $kT \ln n!$, където k е константата на Болцман. Тогава

$$G = N\mu_0(P, T) + n\alpha(P, T, N) + kT \ln n!.$$

Предвид формулата на Стирлинг $\ln n! \approx n \ln(n/e)$, където e е основата на неперовия логаритъм, получаваме

$$G = N\mu_0 + n \left(\alpha + kT \ln \frac{n}{e} \right) = N\mu_0 + nkT \ln \left(\frac{n}{e} e^{\alpha/kT} \right).$$

Тъй като G трябва да е хомогенна функция от първи ред спрямо n и N , то $e^{\alpha/kT}$ трябва да има вид $f(P, T)/N$

$$G = N\mu_0 + nkT \ln \left(\frac{n}{eN} f(P, T) \right).$$

Въвеждайки нова функция $\psi(P, T) = kT \ln f(P, T)$, за потенциала на Гибс на разтвора получаваме

$$G = N\mu_0 + nkT \ln \frac{n}{eN} + n\psi(P, T).$$

От този израз можем да определим химичните потенциали на разтворителя (μ) и разтвореното вещество (μ')

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial N} = \mu_0 - kT \frac{n}{N} = \mu_0 - kTx,$$

$$\mu' = \frac{\partial G}{\partial n} = kT \ln \frac{n}{N} + \psi = kT \ln x + \psi.$$

Да приложим получените изрази за химичния потенциал към изучаване на *осмотичното налягане* в разтвори. Нека два разтвора на едно и също вещество в един и същи разтворител, имащи различни концентрации x_1 и x_2 , са отделени един от друг от полупроницаема преграда, пропускаща само частиците на разтворителя. В равновесие температурата на разтворите от двете страни на преградата е една и съща, но налягането на разтвора от двете страни на преградата ще бъде различно; разликата на налягането $\Delta P = P_2 - P_1$ се нарича *осмотично налягане*. Условието за равновесие за разтворителя е равенството на химичния му потенциал от двете страни на преградата (очевидно разтвореното вещество от двете страни на преградата не е в равновесие и за него не може да се напише такова равенство) $\mu(P_1, T) = \mu(P_2, T)$ или

$$\mu_0(P_1, T) - kTx_1 = \mu_0(P_2, T) - kTx_2.$$

За малки ΔP имаме $\mu_0(P_2, T) = \mu_0(P_1 + \Delta P, T) \approx \mu_0(P_1, T) + \Delta P(\partial\mu_0/\partial P)$, откъдето условието за равновесие се преобразува във вида

$$\Delta P \frac{\partial\mu_0}{\partial P} = kT(x_2 - x_1).$$

Но $\partial\mu_0/\partial P$ е равно на обема на една молекула v на разтворителя ($v = V/N$). Тогава

$$\Delta P = (x_2 - x_1) \frac{kT}{v}.$$

В частност при наличие на чист разтворител от едната страна на преградата ($x_1 = 0, x_2 = x$), получаваме

$$\Delta P = \frac{xkT}{v} = \frac{NkT}{V} x.$$

Тази формула се нарича *формула на Вант Хоф*. Отбележете сходството на тази формула с уравнението на състоянието на идеалния газ.

29. Условия за равновесие в хетерогенни многокомпонентни системи

Да намерим условията за равновесие в многокомпонентна система. Като независими параметри на състоянието на многокомпонентната система могат да се изберат напр. налягането, температурата и броят на частиците на различните вещества. Обаче по-удобно е вместо броя на частиците да се изберат *концентрациите* x на частиците, т.е. отношенията на броя на частиците на различните вещества. Наистина, броят на частиците може да влиза в химичния потенциал само във вид на отношения, тъй като той е хомогенна функция от нулев ред спрямо броя на частиците.

Да разгледаме система, състояща се от n фази и k компоненти. Условието за равновесие, получено преди за еднокомпонентна и двукомпонентна система, се обобщава лесно за случая. То се изразява с равенство на температурите и налягането на всички фази и за всяка компонента с равенство на химичните потенциали на всички фази

$$T^I = T^{II} = \dots = T^n \equiv T,$$

$$P^I = P^{II} = \dots = P^n \equiv P,$$

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^n,$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II} = \dots = \mu_2^n,$$

...

$$\mu_k^I = \mu_k^{II} = \dots = \mu_k^n.$$

Всеки от химичните потенциали зависи от $k + 1$ променливи: P , T и съвкупността $\{x\}$ от $k - 1$ концентрации на различните компоненти на системата (от k независими броя на частиците могат да се съставят $k - 1$ независими отношения), т.е. $\mu_i^j(P, T, \{x\})$ ($i = 1, 2, \dots, k; j = 1, 2, \dots, n$). Тогава тези равенства могат да се запишат във вида

$$\mu_1^I(P, T, \{x\}^I) = \mu_1^{II}(P, T, \{x\}^{II}) = \dots = \mu_1^n(P, T, \{x\}^n),$$

$$\mu_2^I(P, T, \{x\}^I) = \mu_2^{II}(P, T, \{x\}^{II}) = \dots = \mu_2^n(P, T, \{x\}^n)$$

...

$$\mu_k^I(P, T, \{x\}^I) = \mu_k^{II}(P, T, \{x\}^{II}) = \dots = \mu_k^n(P, T, \{x\}^n).$$

Получените условия за равновесие представляват система от $k(n - 1)$ уравнения. Броят на неизвестните в тези уравнения е равен на $2 + n(k - 1)$. За да имат тези уравнения решение, трябва техният брой да не е по-голям от броя на неизвестните, т.е. $k(n - 1) \leq 2 + n(k - 1)$, откъдето

$$n \leq k + 2.$$

С други думи, в система от k компоненти едновременно в равновесие могат да се намират не повече от $k + 2$ фази. Това е т.нар. *правило на фазите на Гибс* (Гибс, 1875). Частният случай на това правило вече срещнахме при еднокомпонентните системи, където едновременно в равновесие могат да се намират не повече от 3 фази.

Ако броят на фазите n е по-малък от $k + 2$, то в горните уравнения $k + 2 - n$ променливи могат да имат произволни стойности, без да се нарушава равновесието; при това, разбира се, останалите променливи се изменят по точно определен начин. Броят на променливите, които могат да се изменят произволно без нарушаване на равновесието, се нарича *брой на термодинамичните степени на свобода*. Ако означим този брой с f , то правилото на фазите може да се напише във вида

$$f = k + 2 - n.$$

Ако броят на фазите достигне максималната си стойност $k + 2$, то $f = 0$, т.е. в системата уравнения всички променливи са определени и нито една от тях не може да се измени, без да се наруши равновесието и без да изчезне някоя от фазите.

Ако в системата действат освен налягането P още q обобщени сили, то правилото на фазите на Гибс се записва като $n \leq k + q + 1$ или $f = k + q + 1 - n$.

30. Химични реакции. Закон за действие на масите

В хомогенна многокомпонентна система могат да се извършват химични реакции, свързани с изменение на броя на частиците в системата. Всяка химична реакция може да се извършва в права и в обратна посока, като в равновесие скоростите на двете реакции се изравняват, а количеството на частиците от даден вид престава да се изменя. Да намерим условието за химично равновесие.

Химичната реакция се записва във вида

$$\sum_i \nu_i A_i = 0,$$

където ν_i е количеството вещество на i -тото реагиращо вещество, а A_i е символът му. Ако системата се намира при постоянна температура и налягане, то при химично равновесие потенциалът на Гибс има минимум, определен от условието $\delta G = 0$ или

$$\delta G = \sum_i (\partial G / \partial N_i)_{T,P} \delta N_i = \sum_i \mu_i \delta N_i = 0.$$

Тъй като измененията на броя на частиците δN_i са пропорционални на числата ν_i , то *условието за химично равновесие* получаваме във вида

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0,$$

т.е. във формулата на реакцията символите A_i са заменени със съответните химични потенциали μ_i . Ако в системата стават няколко химични реакции, то равновесието се определя от съвкупността от уравненията на химичното равновесие.

За използване на уравненията за химично равновесие е необходимо да се знаят изразите за химичните потенциали. За случая на идеален газ химичният потенциал е

$$\mu = kT \ln P + \mu_0(T),$$

където

$$\mu_0(T) = c_p T (1 - \ln T) - T s_0 + u_0,$$

където c_p , s_0 и u_0 са съответните величини на една частица. В случая на смес от идеални

газове $\mu_i = kT \ln P_i + \mu_{0i}(T)$, където P_i е парциалното налягане на i -тия газ, $P_i = P N_i / \sum_i N_i = x_i P$, P

е общото налягане, а x_i е концентрацията на i -тия газ. Следователно $\mu_i = kT \ln x_i P + \mu_{0i}(T)$ и условието за химично равновесие за реакции в газова фаза преобразуваме така

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i [kT \ln x_i P + \mu_{0i}(T)] &= 0, \\ \sum_i \nu_i kT \ln x_i + \sum_i \nu_i kT \ln P + \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T) &= 0, \\ \sum_i \ln x_i^{\nu_i} &= -\sum_i \ln P^{\nu_i} - \frac{1}{kT} \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T), \\ \prod x_i^{\nu_i} &= P^{-\sum_i \nu_i} \exp \left[-\frac{1}{kT} \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T) \right] = K_c(T, P). \end{aligned}$$

Считайки $\nu = \nu_{in} > 0$ за веществата, влизащи в реакцията, и $\nu = -\nu_{out} < 0$ за веществата, получаващи се в резултат на реакцията, можем да запишем горното уравнение във вида

$$\frac{\prod x_{in}^{\nu_{in}}}{\prod x_{out}^{\nu_{out}}} = K_c(T, P).$$

Това уравнение изразява закона за действие на масите – отношението на произведението на степените на концентрациите на веществата, влизащи в реакцията, към произведението на степените на концентрациите на веществата, появяващи се в резултат на реакцията, с показатели, равни на съответните стехиометрични коефициенти, е величина, постоянна при постоянна температура и налягане.

Величината

$$K_c(T, P) = P^{-\sum_i \nu_i} \exp \left[-\frac{1}{kT} \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T) \right]$$

се нарича константа на химичното равновесие. Зависимостта на K_c от налягането се дава напълно от първия множител, докато зависимостта от температурата изисква допълнителни предположения за свойствата на газовете (топлинните капацитети).

Законът за действие на масите е в сила и за реакции между разтворени вещества, тъй като слабите разтвори имат поведение, подобно на това на идеални газове.

СТАТИСТИЧЕСКА ФИЗИКА

I. Класическа статистическа физика

1. Основни понятия на класическата статистическа физика

Статистическата физика изучава свойствата на веществата в термодинамично равновесие. Задачата ѝ се състои в извеждане на общите термодинамични закони, получаване на конкретните термодинамични функции, както и на всички равновесни свойства на термодинамичните системи, изхождайки от законите на механиката.

Статистическата физика не описва процеса на приближаване към равновесие, нито отговаря на въпроса, възможно ли е изобщо дадената система да достигне състояние на равновесие; тя изяснява само какво е равновесното състояние на дадената система.

Да разгледаме макроскопична система, състояща се от N частици (атоми, молекули и т.н.). Ще считаме системата за консервативна, т.е. в нея няма дисипация на енергия.

Микроскопичното състояние на системата се задава напълно и еднозначно с $3N$ обобщени координати q_1, q_2, \dots, q_{3N} и $3N$ обобщени импулса p_1, p_2, \dots, p_{3N} . Съвкупността от всичките тези $6N$ канонични променливи ще означаваме с X . Динамиката на системата се определя напълно от хамилтониана $H(X)$, с чиято помощ могат да се напишат каноничните уравнения

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

Състоянието на системата се изобразява с фазова точка в $6N$ -мерното фазово пространство.

При изменението на състоянието с времето в съответствие с каноничните уравнения фазовата точка описва фазова траектория във фазовото пространство. От еднозначността на решенията на каноничните уравнения следва, че фазовите траектории не се пресичат.

Геометричното място на точките, за които $H(X) = E$, е изоенергетична повърхнина с енергия

Е. От консервативността на системата следва, че фазовите траектории са разположени върху изоенергетична повърхнина.

Експериментално измерваните стойности на макроскопичните величини представляват времеви средни \tilde{f} на физичните величини $f(X)$ по някакъв интервал време, който може да се счита за безкрайно голям за системи в равновесие,

$$\tilde{f} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t f(X(t')) dt'.$$

На практика обаче определянето на $X(t)$ от уравненията на движението е невъзможно поради невъзможността да се зададат еднозначно началните стойности на каноничните променливи. Следователно каноничните променливи във всеки момент са *случайни величини* и затова е необходимо *статистическо описание*. Гибс пръв изказва идеята за заместване на времевите средни на физичните величини със *статистически средни*.

2. Средни по ансамбъл

На Гибс принадлежи заслугата за решаване на проблема за пресмятане на средните стойности на физичните величини. Той въвежда съвкупност от тъждествени системи, намиращи се във всевъзможните микроскопични състояния на системата, т.нар. *ансамбъл*, и предлага средните по време за отделната система да се заменят със средни по ансамбъл в даден момент време. Доказателството на еквивалентността на тези два вида усредняване е предмет на т.нар. *ергодни теории*. В тях се разглеждат метрично неразложими механични системи (т.нар. *ергодни системи*), т.е. такива, чието фазово пространство не може да се раздели на области, такива, че фазова точка, намираща се първоначално в една област, винаги да остава в нея и да не може с течение на времето да попадне в друга област. За такава система фазовата точка пробягва цялото подпространство с дадена енергия (по-точно, може да премине достатъчно близко до всяка точка от подпространството с дадена енергия). Приемането на съществуването на ергодни системи се нарича *ергодна хипотеза*. За ергодни системи се доказват *ергодните теореми* на Биркхоф (1931) и Фон Нойман (1932) за равенство на средните по време и средните по ансамбъл.

Предполагаме, че разглежданата система е ергодна, т.е. в течение на много голям интервал време T фазовата траектория преминава много пъти през даден обем dX на фазовото пространство. Нека dt е частта от времето T , през която фазовата точка се намира в обема dX . Тогава границата

$$dW = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dt}{T}$$

има смисъл на вероятност за намиране на системата в обем dX . От гледна точка на понятието за ансамбъл тази величина има смисъл на вероятност за намиране на система от ансамбъла, т.е. на фазова точка, в обем dX . Да запишем dW във вида

$$dW = w(X)dX .$$

Величината $w(X)$ има смисъл на плътност на разпределението на вероятността във фазовото пространство и се нарича функция на статистическо разпределение или просто *функция на разпределение*. Тъй като вероятността за намиране на дадена фазова точка в цялото фазово пространство е единица, то $w(X)$ трябва да удовлетворява *условието за нормировка*

$$\int w(X)dX = 1.$$

Интегрирането тук (и навсякъде по-нататък, където това не е указано експлицитно) се простира по цялото фазово пространство на системата. Намирането на w за дадена система е основна задача на статистическата физика.

След като w е намерена, с нейна помощ може да се пресметне *ансамбловата средна* (или *статистическа средна*) стойност на всяка физична величина $f(X)$ по формулата

$$\bar{f} = \int f(X)w(X)dX ,$$

а също и средноквадратичното отклонение (или *флуктуация*)

$$\Delta(F) = \sqrt{\overline{(f - \bar{f})^2}}$$

Величинат Δ^2 се нарича *дисперсия* на величината f . Физическият смисъл на флуктуацията Δ е, че тя определя интервал с ширина 2Δ около средната стойност на f , в който основно лежат измерените стойности на f . Практически $\Delta/f \ll 1$ и следователно измерените стойности на f ще съвпадат с ансамбловата средна стойност на f .

3. Уравнение на Лиувил. Теорема на Лиувил

Движението на точките на фазовия ансамбъл може да се разглежда като *стационарно движение на фазов флуид* с плътност $w(X)$ във фазовото пространство. Да разгледаме баланса на фазовия флуид за дадена област. Тъй като вероятността за намиране на фазова точки в дадената област е постоянна, т.е. няма източници и стоци, то количеството на изтичащия от нея фазов флуид е равно на количеството на втичащия фазов флуид. Алтернативно можем да разгледаме баланса на дадено количество фазов флуид през дадена област, движеща се заедно с флуида. И при двата подхода балансът се изразява математически с равенството

$$\sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial p_i} (w \dot{p}_i) + \frac{\partial}{\partial q_i} (w \dot{q}_i) \right] = 0.$$

Това уравнение е *уравнение за непрекъснатост* на стационарен фазов флуид. Използвайки каноничните уравнения, преобразуваме израза в квадратните скоби до вида

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p_i} (w \dot{p}_i) + \frac{\partial}{\partial q_i} (w \dot{q}_i) &= \frac{\partial w}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial w}{\partial q_i} \dot{q}_i + w \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + w \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \\ &= \frac{\partial w}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial w}{\partial q_i} \dot{q}_i + w \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = \frac{\partial w}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial w}{\partial q_i} \dot{q}_i \end{aligned}$$

Така уравнението за непрекъснатост добива вида

$$\sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial w}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial w}{\partial q_i} \dot{q}_i \right] = 0,$$

Това уравнение се нарича *уравнение на Лиувил*.

Предвид израза за пълната производна на w по времето

$$\frac{dw}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial w}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial w}{\partial q_i} \dot{q}_i \right],$$

от уравнението на Лиувил следва, че $dw/dt = 0$ или $w(X) = \text{const}$. Този резултат изразява *теоремата на Лиувил* – *функцията на разпределение е постоянна по фазовите траектории*.

Тя позволява движението на фазовия флуид да се разглежда като *стационарно движение на несвиваем флуид*.

Теоремата на Лиувил може да се докаже и по друг начин. Да разгледаме област, движеща се заедно с фазовия флуид. Нека в два момента t_0 и t обемът на тази област е съответно dX_0 и dX , а каноничните променливи, които го характеризират, са съответно X_0 и X . Тъй като вероятността за намиране на фазова точка в разглежданата област е постоянна, то в сила е равенството

$$w(X)dX = w(X_0)dX_0.$$

Преходът от X_0 към X може да се разглежда като смяна на променливите, определена от решението на уравнението на Хамилтън. При това преобразование обемите dX_0 и dX са свързани с равенството $dX = DdX_0$, където D е якобианът на преобразованието. В механиката се доказва, че $D = 1$ и следователно $dX = dX_0$. Оттук следва, че $w(X) = w(X_0) = \text{const}$, откъдето отново заключаваме, че функцията на разпределение е постоянна по фазовите траектории.

От механиката е известно, че равенството $w(X) = \text{const}$ определя функцията $w(X)$ като *интеграл на движението*. Той може да е независим интеграл на движението или да е някаква функция на независими интеграли на движението. За стесняване на кръга на възможните интеграли на движение отчитаме, че функцията на разпределение w_{12} за съвкупност от две подсистеми е равна на произведението на функциите на разпределение на двете подсистеми w_1 и w_2 , т.е. $w_{12} = w_1 w_2$. Оттук $\ln w_{12} = \ln w_1 + \ln w_2$ и затова $\ln w$ трябва да е адитивна величина. С други думи, $\ln w$ трябва да е *адитивен интеграл на движението*. Известно е, че една консервативна система винаги има адитивен интеграл на движението – пълната енергия на системата E . Тогава функцията на разпределение трябва да е функция на E , т.е. $w = w(E)$. Ако тази функция е известна, това ще позволи да се пресмятат статистически средни на физични величини.

4. Микроканонично разпределение

Да разгледаме *изолирана термодинамична система*. На нея отговаря консервативна механична система с $H(X,a) = E = \text{const}$, където a е съвкупността от независимите термодинамични параметри с изключение на температурата. Условието за консервативност определя вида на функцията на разпределение w като делта-функция с точност до някакъв множител. Самият множител се избира независещ от каноничните променливи X , т.е. всички микроскопични състояния с енергия E се приемат за равновероятни. Този избор често наричат *постулат за априорната равна вероятност*. В съответствие с този избор можем да напишем функцията на разпределение във вида

$$w(X,a) = \frac{1}{\Omega(E,a)} \delta[E - H(X,a)],$$

където $1/\Omega(E,a)$ е нормировъчен множител, определен от условието на нормировка на w

$$\Omega(E,a) = \int \delta[E - H(X,a)] dX ,$$

а $\delta(x)$ е делта-функцията на Дирак. Величината $\Omega(E,a)$ е площта на изоенергетичната повърхнина $E = H(X,a)$. Изразът за w по-горе се нарича *микроканонично разпределение*; с негова помощ могат да се пресмятат ансамблови средни на произволна физична величина f за изолирана система по формулата

$$\bar{f} = \int f(X,a) \frac{1}{\Omega(E,a)} \delta[E - H(X,a)] dX .$$

Основните термодинамични параметри и функции могат да се пресметнат директно с помощта на *фазовия обем* на областта от фазовото пространство, състояща се от състояния с енергия от минималната възможна енергия E_0 до енергия E . Този обем и производната на му по E се дават с изразите

$$\Gamma(E,a) = \int_{E_0}^E \Omega(\varepsilon,a) d\varepsilon = \int \int_{X E_0}^E \delta[\varepsilon - H(X,a)] d\varepsilon dX ,$$

$$\frac{\partial \Gamma(E, a)}{\partial E} = \Omega(E, a).$$

За да изясним термодинамичния смисъл на $\Gamma(E, a)$, да разгледаме $d \ln \Gamma$

$$d \ln \Gamma(E, a) = \frac{1}{\Gamma} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE + \frac{\partial \Gamma}{\partial a} da \right).$$

Съгласно израза за $\Gamma(E, a)$ по-горе

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Gamma(E, a)}{\partial a} &= \int_X \left\{ \int_{E_0}^E \left[-\frac{\partial H(X, a)}{\partial a} \right] \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \delta[\varepsilon - H(X, a)] d\varepsilon - \frac{\partial E_0}{\partial a} \delta[E_0 - H(X, a)] \right\} dX = \\ &= - \int_X \frac{\partial H(X, a)}{\partial a} \delta[E - H(X, a)] dX - \int_X \frac{\partial [E_0 - H(X, a)]}{\partial a} \delta[E_0 - H(X, a)] dX \end{aligned}$$

Вторият член се анулира, защото при $E_0 - H = 0$ имаме също $\partial(E_0 - H)/\partial a = 0$. Тогава

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial a} = \Omega \left(-\frac{\partial H}{\partial a} \right) = \Omega \bar{A},$$

където $A = -\partial H/\partial a$ е обобщената макроскопична сила, отговаряща на параметъра a .

Като използваме резултата за $\partial \Gamma/\partial a$ и вземем предвид, че $\Omega = \partial \Gamma/\partial E$, можем да препишем уравнението за $d \ln \Gamma$ във вида

$$d \ln \Gamma(E, a) = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} (dE + \bar{A} da).$$

Съпоставяйки това уравнение с основното уравнение на термодинамиката

$$dS = \frac{1}{T} (dE + A da),$$

заключаваме, че ентропията S и температурата T имат следния статистически смисъл

$$S = k \ln \Gamma,$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k \frac{\Omega}{\Gamma},$$

където k е константа. Следователно за изолирана система, знаейки хамилтониана $H(X, a)$, можем да пресметнем $\Gamma(E, a)$, а следователно и ентропията на системата. От практическа гледна точка по-удобно е разпределението за система, намираща се в термостат, т.нар. каноничното разпределение.

5. Обобщена теорема за равномерното разпределение

Редица задачи на класическата статистическа физика се решават лесно с помощта на обобщената теорема за равномерното разпределение и следващите от нея теорема за равномерното разпределение на кинетичната енергия по степените на свобода и теорема за вириала.

Да докажем първо *обобщената теорема за равномерното разпределение*, изразяваща се със съотношението

$$\overline{X_k \frac{\partial H}{\partial X_i}} = kT \delta_{ik},$$

където X_i е някоя обобщена координата q или обобщен импулс p , описващи системата.

За доказателство на това съотношение преобразуваме лявата му страна така

$$\overline{X_k \frac{\partial H}{\partial X_i}} = \frac{1}{\Omega} \int X_k \frac{\partial H}{\partial X_i} \delta(E - H) dX = \frac{1}{\Omega} \int X_k \frac{\partial H}{\partial X_i} \frac{\partial \theta(E - H)}{\partial E} dX = -\frac{1}{\Omega} \int X_k \frac{\partial \theta(E - H)}{\partial X_i} dX.$$

Тук е използвано, че делта-функцията на Дирак е равна на производната на стъпаловидната функция $\theta(x)$, която се дефинира така: $\theta(x) = 0$ при $x < 0$ и $\theta(x) = 1$ при $x \geq 0$. Да разгледаме само интеграла по X_i и да го интегрираме по части

$$\int X_k \frac{\partial \theta(E - H)}{\partial X_i} dX_i = \int \frac{\partial [X_k \theta(E - H)]}{\partial X_i} dX_i - \delta_{ik} \int \theta(E - H) dX_i.$$

Интегрирането на първия интеграл в дясната страна на горното равенство дава нула

$$\int \frac{\partial [X_k \theta(E - H)]}{\partial X_i} dX_i = X_k \theta(E - H) \Big|_{X_i=-\infty}^{X_i=+\infty} = 0,$$

защото в статистическата физика се разглеждат само системи, за които $H \rightarrow +\infty$ при $X_i \rightarrow \pm\infty$.

Наистина кинетичната енергия е пропорционална на квадрата на импулса, а потенциалната енергия нараства до безкрайност на границите на обема, в който се намира системата.

Вторият интеграл в дясната страна на по-горното равенство замества в интеграла в дясната страна на изходното равенство и след интегриране получаваме фазовия обем Γ на системата. Накрая, предвид съотношението $\Gamma/\Omega = kT$, можем да напишем

$$\overline{X_k \frac{\partial H}{\partial X_i}} = kT \delta_{ik}.$$

От това общо съотношение следват две частни съотношения – за импулсите и за координатите. Първото –

$$\overline{p_k \frac{\partial H}{\partial p_k}} = kT$$

се нарича *теорема за равномерното разпределение на кинетичната енергия*, а второто –

$$\overline{q_k \frac{\partial H}{\partial q_k}} = kT$$

се нарича *теорема за вириала*.

Лесно се вижда, че лявата страна на първото съотношение е кинетичната енергия на една степен на свобода. Тъй като кинетичната енергия е квадратична функция на импулсите, то $\sum_k p_k (\partial H / \partial p_k) = \sum_k p_k (\partial K / \partial p_k) = 2K$. За k -тата степен на свобода можем да напишем

$$p_k (\partial K / \partial p_k) = 2K_k \text{ или съгласно първото съотношение}$$

$$\overline{K_k} = (1/2)kT,$$

т.е. *средната кинетична енергия на всяка степен на свобода е равна на половината на kT* .

Второто съотношение по-горе се нарича теорема за вириала, защото величината

$$(1/2)\sum_k q_k (\partial H / \partial q_k) = -(1/2)\sum_k q_k A_k$$

е наречена от Клаузиус *вириал*. Следователно съгласно

$$-(1/2)\overline{q_k A_k} = (1/2)kT,$$

т.е. *средният вириал на една степен на свобода е равен на половината на kT* .

6. Канонично разпределение на Гибс

Да разгледаме система в термодинамично равновесие с термостат. От микроскопична гледна точка термостатът е също механична система, но с много по-голям брой степени на свобода, отколкото изучаваната система. Нека изучаваната системата и термостатът съдържат съответно N_1 и N_2 частици, като $N_1 \ll N_2$, и се описват от канонични променливи X_1 и X_2 . Можем да считаме съставната система за изолирана и затова за нея е приложимо микроканоничното разпределение

$$w(X_1, X_2) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta[E - H(X_1, X_2)].$$

Тук E е енергията на съставната система, а $H(X_1, X_2)$ е хамилтонианът ѝ (за краткост зависимостта на w и H от параметрите a е изпусната). Хамилтонианът на съставната система е сума на хамилтонианите на двете подсистеми, H_1 и H_2 , и енергията на взаимодействието между тях U_{12} . Тук ще пренебрегнем енергията U_{12} , защото обикновено тя е малка спрямо енергиите на системата и термостата. Ще предпологаме също така, че $H_1 \ll E$. Функцията на разпределение за системата получаваме с интегриране по фазовия обем на термостата

$$w(X_1) = \frac{1}{\Omega(E)} \int_{X_2} w(X_1, X_2) dX_2 = \frac{1}{\Omega(E)} \int_{X_2} \delta[E - H_1(X_1) - H_2(X_2)] dX_2.$$

Да означим с P_2 и Q_2 съответно съвкупностите от импулсите и координатите на термостата и да представим хамилтониана му като сума от кинетична енергия $K_2(P_2)$ и потенциална енергия $U_2(Q_2)$: $H_2(X_2) = K_2(P_2) + U_2(Q_2)$. Тогава можем да препишем w така

$$w(X_1) = \frac{1}{\Omega(E)} \int_{Q_2} dQ_2 \int_{P_2} \delta[E - H_1(X_1) - K_2(P_2) - U_2(Q_2)] dP_2.$$

Интегралът по P_2 представяме във вида

$$\int_{P_2} \delta[E - H_1(X_1) - K_2(P_2) - U_2(Q_2)] dP_2 \equiv \int_{P_2} \delta[y - K_2(P_2)] dP_2 = \frac{d}{dy} \int_{K_2(P_2) < y} dP_2.$$

Тук е въведено означението $y = E - H_1(X_1) - U_2(Q_2)$, а интегрирането в последния интеграл в дясната страна е по подпространството на импулсите P_2 , за които $K_2(P_2) < y$. Тъй като $K_2(P_2)$ е сума от квадратите на P_2 , то интегралът дава обема на сфера с радиус \sqrt{y} в $3N_2$ -мерното пространство, който е равен на ay^n с $n = 3N_2/2$. Тогава

$$w(X_1) = \frac{na}{\Omega(E)} \int_{Q_2} [E - H_1(X_1) - U_2(Q_2)]^{n-1} dQ_2 = \left[1 - \frac{H_1(X_1)}{E}\right]^{n-1} \frac{naE^{n-1}}{\Omega(E)} \int_{Q_2} \left[1 - \frac{U_2(Q_2)}{E - H_1(X_1)}\right]^{n-1} dQ_2.$$

Съгласно теоремата за равномерното разпределение енергията на съставната система ще бъде равна на броя на степените на свобода $3N/2$, умножен по средната енергия на една степен на свобода. Затова можем да положим $E = 3N/2\beta$, където β е константа, която по-нататък ще свържем с температурата. В границата $N_2 \rightarrow \infty$, имаме също и $N \rightarrow \infty$, и първият множител в дясната страна клони към $\exp(-\beta H_1(X_1))$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{H_1(X_1)}{E}\right]^{n-1} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{\beta H_1(X_1)}{n}\right]^n = e^{-\beta H_1(X_1)}.$$

Останалите множители дават крайна величина, която записваме като $\exp(\beta F(\beta))$. Изпускайки индекса "1", за функцията на разпределение за система в термостат получаваме

$$w(X) = e^{\beta[F(\beta, a) - H(X, a)]}.$$

Този израз се нарича *канонично разпределение на Гибс*. Величината F се определя от нормировъчното съотношение за w

$$F(\beta, a) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta, a),$$

където

$$Z(\beta, a) = \int e^{-\beta H(X, a)} dX$$

се нарича *статистически интеграл*. Той може да се използва за пресмятане на основните термодинамични параметри и функции.

7. Термодинамичен смисъл на величините в каноничното разпределение

Да покажем, че величините β и F от каноничното разпределение са свързани с температурата и свободната енергия на системата. Да разгледаме първо две системи 1 и 2 с еднакви температури. При довеждането им в топлинен контакт една с друга термодинамичното им състояние няма да се измени. Да означим с индекси 1 и 2 величините съответно за първата и втората система, и да оставим неиндексирани величините за съставната система. Тогава функцията на разпределение за съставната система с хамилтониан $H(X) = H_1(X_1) + H_2(X_2)$ можем да запишем във вида

$$w(X_1, X_2) = w(X_1)w(X_2) = e^{\beta_1[F_1 - H_1(X_1)]} e^{\beta_2[F_2 - H_2(X_2)]} = e^{\beta[F - H_1(X_1) - H_2(X_2)]}.$$

Последното равенство е възможно само ако $\beta = \beta_1 = \beta_2$. Това дава право да свържем β с температурата на системата.

За да изясним връзката на β с температурата, да диференцираме нормировъчното съотношение за w по β

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{\beta(F-H)} dX = \int \left(\beta \frac{\partial F}{\partial \beta} + F - H \right) e^{\beta(F-H)} dX = 0$$

или

$$\bar{H} = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta}. \quad (1)$$

Аналогично да диференцираме нормировъчното съотношение за w по a

$$\frac{\partial}{\partial a} \int e^{\beta(F-H)} dX = \int \beta \left(\frac{\partial F}{\partial a} - \frac{\partial H}{\partial a} \right) e^{\beta(F-H)} dX = 0$$

или

$$\frac{\partial F}{\partial a} = \frac{\partial \bar{H}}{\partial a} = -\bar{A}, \quad (2)$$

където \bar{A} е обобщената макроскопична сила.

Накрая да намерим диференциала

$$d\left(\beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta}\right) = d[\beta(\bar{H} - F)] = \beta\left(d\bar{H} - \frac{\partial F}{\partial a} da\right) + d\beta\left(\bar{H} - F - \frac{\partial F}{\partial \beta}\right).$$

Използвайки уравненията (1) и (2), получаваме

$$\frac{1}{\beta} d\left(\beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta}\right) = d\bar{H} + \bar{A} da.$$

Сравнявайки полученото равенство с основното уравнение на термодинамиката, можем да напишем

$$\beta = \frac{1}{kT},$$

$$S = k\beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta} = -\frac{\partial F}{\partial T},$$

$$F = \bar{H} - TS.$$

Тук T , S и F са съответно температурата, ентропията и свободната енергия на системата, а k е константа.

Получените формули позволяват да се пресметнат термодинамичните величини за дадената система, като първо се намира статистическият интеграл Z . С негова помощ се пресмята свободната енергия и останалите основни термодинамични функции и свойства с използване на връзките им със свободната енергия, известни от термодинамиката.

8. Лема на Гибс. Връзка на каноничното с микроканоничното разпределение

Ще докажем първо две лема на Гибс, които са важни за пресмятане на флукуациите на термодинамичните величини. Да разгледаме произволна механична величина $f(X,a)$; средната ѝ стойност се дава от израза

$$\bar{f}(\beta, a) = \int f(X, a) e^{\beta[F(\beta, a) - H(X, a)]} dX .$$

След диференциране на \bar{f} по β , получаваме съотношението

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial \beta} = \overline{f(F - H)} + \bar{f} \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = \overline{fF} - \overline{fH} + \bar{f}(\bar{H} - F) = \overline{fH} - \overline{fH} = -\overline{(f - \bar{f})(H - \bar{H})},$$

което се нарича *първа лема на Гибс*. Диференцирайки \bar{f} по a , получаваме

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial a} = \frac{\partial \bar{f}}{\partial a} + \beta f \left(\frac{\partial F}{\partial a} - \frac{\partial H}{\partial a} \right) = \frac{\partial \bar{f}}{\partial a} + \beta f \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial a} - \frac{\partial H}{\partial a} \right).$$

Предвид $\overline{f \left(\frac{\partial H}{\partial a} - \frac{\partial H}{\partial a} \right)} = 0$ получаваме съотношението

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial a} - \frac{\partial \bar{f}}{\partial a} = -\beta \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial a} - \frac{\partial H}{\partial a} \right) (f - \bar{f}),$$

което се нарича *втора лема на Гибс*.

С помощта на първата лема на Гибс лесно се получава израз за флукуацията на енергията при каноничното разпределение. Полагайки в нея $f = H$, получаваме

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial \beta} = -\overline{(H - \bar{H})^2},$$

откъдето относителната флукуация е

$$\frac{\Delta(E)}{E} = \sqrt{\frac{\overline{(H - \bar{H})^2}}{\bar{H}^2}} = \frac{1}{\bar{H}} \sqrt{-\frac{\partial \bar{H}}{\partial \beta}}.$$

Предвид равенството $\partial \bar{H} / \partial \beta = -kT^2 \partial \bar{H} / \partial T = -kT^2 C_V$ имаме

$$\frac{\Delta(E)}{E} = \frac{kT}{E} \sqrt{\frac{C_V}{k}}.$$

От адитивността на енергията и топлинния капацитет, $E \sim N$ и $C_V \sim N$, следва, че

$$\frac{\Delta(E)}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0 \text{ при } N \rightarrow \infty.$$

Така каноничното разпределение практически клони към микроканоничното при $N \rightarrow \infty$.

За да разберем този резултат, да препишем каноничното разпределение като разпределение по енергии, а не по състояния,

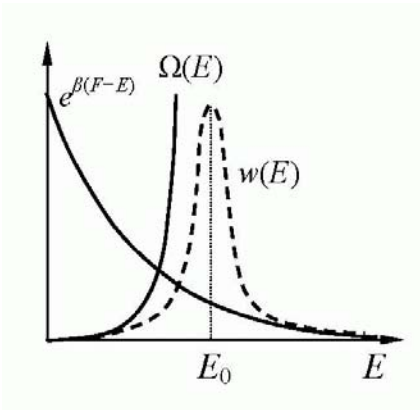
$$w(E) = \int e^{\beta(F-H)} \delta[E - H(X)] dX = e^{\beta(F-E)} \Omega(E).$$

Първият множител в дясната страна е експоненциално намаляваща функция на енергията, а

Ω – бързо растяща функция на енергията, напр. за идеален газ тя нараства като $E^{3N/2-1}$. Така произведението на двете функции има остър максимум при някаква енергия E_0 и при $N \rightarrow \infty$ имаме

$$e^{\beta(F-E)} \Omega(E) \rightarrow \delta(E - E_0),$$

т.е. каноничното разпределение по енергии клони към микроканоничното по енергии (вж. фиг. 21).



Фиг. 21

Отбелязваме, че каноничното разпределение е разпределение с дадена температура, но с неопределена енергия, т.е. $\Delta(T) = 0$ и $\Delta(E) \neq 0$. Аналогично при микроканоничното разпределение енергията на системата е фиксирана, но температурата е неопределена, т.е. $\Delta(E) = 0$ и $\Delta(T) \neq 0$. Оттук се вижда, че двете разпределения са допълнителни едно на друго.

9. Разпределение на Максвел – Болцман

Каноничното разпределение на Гибс може да се използва за намиране на разпределението на частиците на идеален газ по импулси и радиус-вектори. Това разпределение се получава чрез интегриране на каноничното разпределение за идеален газ във външно поле $U(\mathbf{r})$

$$w(X) = e^{\beta \left[F(\beta, a) - \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 - \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i) \right]}$$

по всички канонични променливи освен каноничните променливи на дадена частица, \mathbf{p} и \mathbf{r} . В резултат получаваме *разпределението на частиците на идеален газ по импулси и радиус-вектори* (т.нар. *разпределение на Максвел – Болцман*)

$$w(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = A e^{-\beta \left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + U(\mathbf{r}) \right)},$$

където A се определя от условието за нормировка на разпределението

$$\frac{1}{A} = \int w(\mathbf{p}, \mathbf{r}) d\mathbf{p} d\mathbf{r} = \int e^{-\beta \left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + U(\mathbf{r}) \right)} d\mathbf{p} d\mathbf{r} = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \int e^{-\beta U(\mathbf{r})} d\mathbf{r} = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} J.$$

Полученото разпределение позволява да се намери разпределението на частиците по скорости $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ и радиус-вектори \mathbf{r} .

Ако интегрираме w по \mathbf{r} и използваме равенството $w(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = w(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$, за да преминем от импулси към скорости, получаваме *разпределението на Максвел*

$$w(\mathbf{v}) = \int w(\mathbf{v}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Очевидно е, че това разпределение е валидно както за идеални, така и за реални газове, тъй като резултатите от интегрирането по координатите в числителя и знаменателя се съкращават. Ако интегрираме w по \mathbf{v} , получаваме *разпределението на Болцман*

$$w(\mathbf{r}) = \int w(\mathbf{v}, \mathbf{r}) d\mathbf{v} = \frac{1}{J} e^{-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}}.$$

Разпределението на частиците по големината на скоростта намираме като преинтегрираме от декартови координати към сферични координати и интегрираме по ъгловите координати

$$w(v) = 4\pi v^2 w(\mathbf{v}) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Тук v е големината на скоростта.

За намиране на средни стойности на степени на v използваме формулата

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right),$$

където $\Gamma(n)$ е гама-функцията: $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$, $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$, $\Gamma(1) = 1$.

Да намерим например средната стойност на v^n . Лесно се проверява, че

$$\overline{v^n} = \int_0^{\infty} v^n w(v) dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{n/2} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right).$$

В частност

$$\overline{v} = \int_0^{\infty} v w(v) dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2},$$

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 w(v) dv = \frac{3kT}{m},$$

$$\overline{K} = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

Последното уравнение показва, че на всяка постъпателна степен на свобода на частицата се пада средна кинетична енергия $kT/2$ в съответствие с теоремата за равномерното разпределение на кинетичната енергия.

10. Термодинамични функции на класически идеален газ

Като използваме каноничното разпределение на Гибс, да пресметнем свободната енергия на класически идеален газ, състоящ се от N атома с атомна маса m , намиращи се в съд с обем V . За целта е необходимо да се пресметне статистическият интеграл Z . Влизаният в този интеграл хамилтониан на идеалния газ има вид

$$H(X) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 + \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i),$$

където индексът i пробягва частиците, а $U(\mathbf{r})$ е потенциалът на външното поле, действащ на частица в точка с радиус-вектор \mathbf{r} . Предполагаме, че външното поле води до поява на еластични сили, действащи върху частиците при удар със стените на съда, т.е. $U = 0$ вътре в съда и $U = \infty$ върху стените на съда.

Статистическият интеграл за идеалния газ е равен на

$$Z = \int e^{-\frac{1}{kT} \left[\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 + \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i) \right]} \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i = \prod_{i=1}^N \int e^{-\frac{1}{kT} \left[\frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + U(\mathbf{r}_i) \right]} d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i.$$

Тъй като $U = 0$ вътре в съда, то интегралът по координатите на всяка частица е равен на обема на съда. Оставащите интеграл по импулса се свеждат до интеграл на Поасон

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT}} d\mathbf{p} = (2\pi mkT)^{3/2}$$

Следователно

$$Z = V^N (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}.$$

Оттук намираме свободната енергия F на идеалния газ

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln V - \frac{3N}{2} kT \ln(2\pi mkT),$$

както и налягането P , ентропията S , енергията E и т.н.

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NkT}{V}, \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln(2\pi mkT) + \frac{3}{2} \right],$$

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{3}{2} NkT, \quad C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk.$$

Отбелязваме, че полученият израз за ентропията води до споменатия парадокс на Гибс. Наистина, за два идентични газа с $N_1 = N_2 \equiv N$ и $V_1 = V_2 \equiv V$ използването на тази формула в теоремата на Гибс води до предсказване на ненулева ентропия на смесване $\Delta S = 2Nk \ln 2$, докато при смесване на идентични газове термодинамичното състояние на системата не би трябвало да се промени. Този парадокс се обяснява с неприложимостта на теоремата на Гибс за случая на идентични газове. Ентропията на смесване на идентични газове трябва да се пресмята като разлика на ентропията на газ от $2N$ частици в обем $2V$ и два пъти ентропията на газ от N частици в обем V . Но дори такова пресмятане дава $\Delta S \neq 0$. Следователно използваната формула за ентропията не е коректна.

Гибс разрешава проблема с некоректната формула за ентропията чисто емпирично, като приема, че фазовото пространство на идеалния газ трябва да се намали $N!$ пъти.

Коригираните канонично разпределение и статистически интеграл имат вида

$$w(X) = \frac{1}{N!} e^{\beta[F(\beta, a) - H(X, a)]}, \quad Z = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta H} dX.$$

Използвайки формулата на Стирлинг $\ln N! \approx N \ln(N/e)$, получаваме израз за ентропията

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln(2\pi mkT) + \frac{5}{2} \right].$$

Тази формула решава парадокса на Гибс.

Смисълът на направената корекция е редуциране на фазовото пространство на идеалния газ $N!$ пъти. Тъй като броят на пермутациите на N частици е $N!$, такава редукция означава, че се изключват като тъждествени състоянията, получени чрез пермутация на частици. Това означава, че самите частици трябва да се считат за съвършено *тъждествени*. Отбелязваме, че тази поправка не оказва никакъв ефект на термодинамичните величини на системи с фиксиран брой частици и в такива случаи тя може да се изпускат.

11. Уравнение на състоянието на класически неидеален газ

От опита е известно, че реалният газ, състоящ се от взаимодействащи една с друга частици, се подчинява с добро приближение на уравнението на Ван дер Ваалс. Ще изведем това уравнение, като предположим, че газът е достатъчно разреден, поради което можем да се ограничим само с *бинарни* взаимодействия между частиците. Ще считаме, че тези взаимодействия действат само на малки разстояния между тях, т.е. имат характер на удари.

Хамилтонианът на газа има вид

$$H(X) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 + \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \Phi_{ik},$$

където $\Phi_{ik} \equiv \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|)$ е енергията на взаимодействие между частици i и k .

Статистическият интеграл на реалния газ може да се запише като

$$Z = \int e^{-\beta H} \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i = Z_0 Z_{int}.$$

Тук Z_0 е статистическият интеграл на идеалния газ, а Z_{int} се дава с изрази

$$Z_{int} = \frac{1}{V^N} \int e^{-\beta U_{int}} \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i = \frac{1}{V^N} \int e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \Phi_{ik}} \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i = \frac{1}{V^N} \int \left(e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \Phi_{ik}} - 1 \right) \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i + 1,$$

където изразът в дясната страна е преобразуван с прибавяне и изваждане на единица. При достатъчно разреден газ можем да пренебрегнем *едновременните удари между две и повече двойки частици*. Тогава изразът в скобите е различен от нула само за двойка изпитващи удар частици. За такава двойка частици i и k интегрирането по всяко r_l с $l \neq i, k$ дава обема V , а интегрирането по r_i и r_k , след преминаване към радиус-вектор на относителното движение и радиус-вектор на центъра на масите, дава интеграла

$$\int (e^{-\beta \Phi_{ik}} - 1) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_k = V \int_0^{\infty} (e^{-\beta \Phi(r)} - 1) 4\pi r^2 dr.$$

От друга страна, такава двойка частици можем да изберем по $N(N-1)/2 \approx N^2/2$ начина. Така

$$Z_{int} = \frac{N^2}{2V} \int_0^{\infty} (e^{-\beta\Phi(r)} - 1) 4\pi r^2 dr + 1.$$

За оценка на този интеграл отбелязваме, че в някакъв интервал $0 < r < \sigma$ имаме $\Phi(r) \gg kT$ и $e^{-\beta\Phi(r)} - 1 \approx -1$. В интервала $\sigma < r < \infty$ $|\Phi(r)| \ll kT$ и $e^{-\beta\Phi(r)} \approx 1 - \beta\Phi(r) - 1 = -\beta\Phi(r)$. Тогава

$$Z_{int} = \frac{N^2}{2V} \left[\int_0^{\sigma} (e^{-\beta\Phi(r)} - 1) 4\pi r^2 dr + \int_{\sigma}^{\infty} (e^{-\beta\Phi(r)} - 1) 4\pi r^2 dr \right] + 1 = \frac{N^2}{2V} \left[-\int_0^{\sigma} 4\pi r^2 dr - \beta \int_{\sigma}^{\infty} \Phi(r) 4\pi r^2 dr \right] + 1$$

или

$$Z_{int} = -\frac{N^2}{V} b + \frac{N^2}{V} \beta a + 1.$$

Тук положителните параметри a и b са дефинирани с изразите

$$b = 2\pi \frac{\sigma^3}{3}, \quad a = 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} |\Phi(r)| r^2 dr.$$

Свободната енергия на реалния газ е $F = -kT \ln Z_0 - kT \ln Z_{int} \equiv F_0 - kT \ln Z_{int}$, където

$F_0 = -NkT \ln(V/N) + Nkf(T)$, а $f(T)$ е функция на температурата. Следователно

$$F = Nkf(T) - NkT \ln \frac{V}{N} + NkT \frac{Nb}{V} - \frac{N^2 a}{V} = Nkf(T) - NkT \ln \frac{1}{N} - NkT \left(\ln V - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V}.$$

Предвид $\ln V - Nb/V = \ln V + \ln(1 - Nb/V) = \ln(V - Nb)$ можем да напишем

$$F = Nkf(T) - NkT \ln \frac{1}{N} - NkT \ln(V - Nb) - \frac{N^2 a}{V}.$$

Оттук можем да определим налягането на газа $P = -\partial F / \partial V = NkT / (V - Nb) - N^2 a / V^2$ или

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - bN) = NkT.$$

По този начин изведохме уравнението на Ван дер Ваалс за реалния газ.

Параметрите a и b имат следния физичен смисъл – a е характеристика на силите на притегляне между частиците на газа, а b има смисъл на учетворения "обем" на една частица. Тези параметри се определят от експерименталните криви на състоянието на реалния газ.

12. Разпределение на Гибс за системи с променлив брой на частиците

В равновесие с термостат могат да се намират системи без фиксиран брой на частиците поради обмен на частици с други системи или пораждаване на частици. Например електромагнитното излъчване се състои от фотони, чийто брой е променлив, защото фотони се раждат и поглъщат от стените на съда, в който то се намира. За прости системи с променлив брой на частиците е по-удобно вместо свободната енергия F да се използва големият термодинамичен потенциал $\Omega = F - \mu N$. Имаме

$$d\Omega = d(F - \mu N) = -SdT - PdV - Nd\mu,$$

откъдето

$$S = -\frac{\partial\Omega}{\partial T}, \quad P = -\frac{\partial\Omega}{\partial V}, \quad N = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}.$$

Да преминем към разглеждане на статистическото разпределение на системи с променлив брой на частиците. Фазовото пространство на такава система е съвкупност от фазови подпространства с фиксирано N . За всяко едно от тях разпределението, включващо поправката на Гибс $N!$, има вида

$$w_N(X_N) = \frac{1}{N!} e^{\beta[F - H_N(X_N)]} = \frac{1}{N!} e^{\beta[\Omega + \mu N - H_N(X_N)]},$$

а условието за нормировка е

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int w_N(X_N) dX_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int e^{\beta[F - H_N(X_N)]} dX_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int e^{\beta[\Omega + \mu N - H_N(X_N)]} dX_N = 1.$$

От последното равенство получаваме

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi = -\frac{1}{\beta} \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\beta\mu N} \int e^{-\beta H_N(X_N)} dX_N,$$

където

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\beta\mu N} \int e^{-\beta H_N(X_N)} dX_N$$

се нарича *голям статистически интеграл*. Пресмятането на средната стойност на произволна физична величина $f_N(X_N)$ се извършва по формулата

$$\bar{f} = \sum_{N=0}^{\infty} \int f_N(X_N) w_N(X_N) dX_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int f_N(X_N) e^{\beta[\Omega + \mu N - H_N(X_N)]} dX_N.$$

Термодинамичните функции и свойства могат да се пресметнат с използване на частните производни на Ω по T , V и μ .

Да намерим връзката между голямото канонично разпределение и каноничното разпределение. За целта да диференцираме израза за \bar{f} по μ

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial \mu} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int f_N \beta \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} + N \right) e^{\beta[\Omega + \mu N - H_N(X_N)]} dX_N = \beta (-\bar{f}N + \overline{fN}).$$

Следователно

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial \mu} = \beta (\overline{fN} - \bar{f}N).$$

Полагайки $f = N$, получаваме

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \beta (\overline{N^2} - \bar{N}^2).$$

Тогава относителната флукуация на N е

$$\frac{\Delta(N)}{\bar{N}} = \sqrt{\frac{(\overline{N^2} - \bar{N}^2)}{\bar{N}^2}} = \frac{1}{\bar{N}} \sqrt{\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}}.$$

Предвид $\partial \bar{N} / \partial \mu \sim \bar{N}$, оттук следва, че при $N \rightarrow \infty$

$$\frac{\Delta(N)}{\bar{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}} \rightarrow 0.$$

Този резултат показва, че голямото канонично разпределение в допълнение към каноничното разпределение допуска флукуации на броя на частиците в системата. Такива флукуации са изчезващо малки за системи с макроскопичен брой на частиците. В този смисъл двете разпределения могат да се считат за еквивалентни.

II. Квантова статистическа физика

13. Основни понятия на квантовата статистическа физика

При достатъчно ниски температури класическата статистическа физика води до изводи, противоречащи на експеримента. Тези несъответствия могат да се коригират с използване на квантовата статистическа физика. Съгласно нея би трябвало да се реши стационарното уравнение на Шрьодингер за системата и да се намери вълнова функция. Тази задача, подобно на класическата задача за интегриране на уравненията на движението, се сблъсква с основна пречка, състояща се в невъзможността за задаване на началните условия.

Обаче невъзможността за определяне на стационарните състояния на системата има по-дълбоки причини. Първо, поради огромната гъстота на енергетичните нива на системата тя не може да се намира в строго стационарно състояние. Дори практически затворените системи взаимодействат с околната среда с енергия, която надвишава разстоянията между енергетичните нива на системата. Второ, състоянието на системата, описвано с вълнова функция, възниква в резултат на взаимодействие с класическа система. При това взаимодействие енергията на системата може да се установи с точност от порядъка на $\hbar/\Delta t$ (Δt е времето на измерване). Поради голямата гъстота на енергетичните нива на системата е практически невъзможно тя да бъде приведена в някакво стационарно състояние, защото за това би се изисквало твърде голямо време Δt .

Както е известно, квантово-механичното описание, основано на непълен набор от данни за системата, се осъществява с помощта на т.нар. *матрица на плътността*.

Познаването на матрицата на плътността позволява да се пресмятат средни стойности на различни величини, които характеризират системата.

Да разгледаме изолирана система. Състоянието ѝ се определя от вълновата функция, която е решение на стационарното уравнение на Шрьодингер $\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k$. В произволен

момент системата се описва с вълнова функция ψ , която може да се разложи по ψ_k :

$\psi = \sum_k c_k \psi_k$. Средната стойност на оператор \hat{f} в състояние ψ се дава с

$$\langle f \rangle = \langle \psi | \hat{f} | \psi \rangle = \sum_{k,l} c_k^* c_l f_{kl},$$

където $f_{kl} = \int \psi_k^* \hat{f} \psi_l d\mathbf{r}$. Преходът от пълно към непълно описание може да се разглежда като

усредняване по различни състояния ψ . В резултат на такова усредняване произведенията $c_k^* c_l$

ще дадат величини, които ще означим с $W_{lk} = \overline{c_k^* c_l}$. Тогава средната стойност на \hat{f} ще се

запише като

$$\bar{f} = \sum_{k,l} \overline{c_k^* c_l} f_{kl} \equiv \sum_{k,l} W_{lk} f_{kl}.$$

Съвкупността W_{lk} представлява матрицата на плътността в енергетично представяне. В

статистическата физика тя се нарича *статистическа матрица*; съответният оператор се

нарича *статистически оператор* \hat{W} .

За статистическата матрица може да се докаже теорема, аналогична на теоремата на Лиувил в класическата статистическа физика. За изолирана система при описание с вълнова

функция коефициентите c_k имат проста зависимост от времето: $c_k \propto \exp(-iE_k t / \hbar)$. Тогава

$i\hbar \partial c_k^* c_l / \partial t = (E_k - E_l) c_k^* c_l$. При преход към описание със статистическа матрица заменяме $c_k^* c_l$ с

W_{lk} и получаваме уравнението $i\hbar \partial W_{lk} / \partial t = (E_k - E_l) W_{lk}$. Поради изолираността на системата W_{lk}

не зависят явно от времето, откъдето $(E_k - E_l) W_{lk} = 0$ и следователно $W_{lk} \equiv \delta_{lk} W_k$. От друга

страна, можем да запишем $(E_k - E_l) W_{lk} = \sum_m (W_{lm} H_{mk} - H_{lm} W_{mk}) = 0$, където H_{mk} е матрицата на

хамилтониана. Както е известно от квантовата механика, матрица, която се диагонализира

едновременно с хамилтониана, отговаря на запазваща се величина. От независимостта на

отделните подсистеми на една система следва, че W_k е адитивна запазваща се величина и

следователно трябва да се изразява чрез единствената такава за система в покой – енергията:

$$W_k = W_k(E_k).$$

14. Квантово канонично разпределение

Като следствие от теоремата на Лиувил намерихме, че статистическата матрица W_k зависи само от E_k (и от съвкупността a на термодинамичните параметри). По аналогия с класическия случай за системи в термостат можем да изберем *квантовото канонично разпределение* W_k във вида

$$W_k = e^{\beta(F-E_k)}.$$

Правилността на този избор на W_k се проверява най-просто, като се докаже, че F има свойствата на свободната енергия, а β е свързана с температурата.

Съгласно условието за нормировка

$$\sum_{k=0}^{\infty} W_k = 1$$

имаме

$$\sum_{k=0}^{\infty} e^{\beta(F-E_k)} = 1.$$

Въвеждайки сумата по състоянията, т.нар. *статистическа сума*,

$$Z = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-\beta E_k},$$

която е квантов аналог на интеграла по състоянията, получаваме

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z.$$

Лесно се убеждаваме, че F и β имат свойствата на свободна енергия и реципрочна температура. Наистина да разгледаме производната на F по β

$$\frac{\partial F}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta^2} \ln Z - \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{F}{\beta} - \frac{1}{\beta e^{-\beta F}} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_k e^{-\beta E_k} = -\frac{1}{\beta} \left(F - \sum_k E_k e^{\beta(F-E_k)} \right) = -\frac{1}{\beta} (F - \bar{E})$$

или

$$\bar{E} = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta}.$$

При $\beta = 1/kT$ идентифицираме това уравнение с уравнението на Гибс – Хелмхолц.

Аналогично за производната на F по параметъра a имаме

$$\frac{\partial F}{\partial a} = -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial a} = -\frac{1}{\beta e^{-\beta F}} \frac{\partial}{\partial a} \sum_k e^{-\beta E_k} = -\frac{1}{\beta} \sum_k \left(-\beta \frac{\partial E_k}{\partial a} \right) e^{\beta(F-E_k)} = \sum_k \frac{\partial E_k}{\partial a} e^{\beta(F-E_k)}.$$

Но от квантовата механика е известно, че

$$\frac{\partial E_k}{\partial a} = \langle \psi_k | \frac{\partial \hat{H}}{\partial a} | \psi_k \rangle = \int \psi_k^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial a} \psi_k dq.$$

Тогава по-горното равенство можем да запишем във вида

$$\frac{\partial F}{\partial a} = \sum_k \langle \psi_k | \frac{\partial \hat{H}}{\partial a} | \psi_k \rangle e^{\beta(F-E_k)} = \overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial a}} = -\bar{A},$$

т.е. отново получаваме известно термодинамично равенство.

Следователно изразът за W_k може да се използва за пресмятане на квантово-статистически средни на физични величини за системи в контакт с термостат.

На практика, първо, се пресмята статистическата сума, а след това от нея се намира свободната енергия и останалите основни термодинамични функции и свойства.

15. Разпределение на Бозе – Айнщайн

В квантовата механика няма никаква възможност да се проследяват отделните частици и по този начин те да се различат. Така еднаквите частици напълно изгубват своята индивидуалност, т.е. стават *тъждествени*. Пермутацията на координатите на две частици ще даде същото състояние. При това самата вълнова функция Ψ може да се измени най-много с фазов множител. При повторна пермутация на координатите на двете частици системата ще се върне в първоначалното състояние. Оттук следва, че фазовият множител може да бъде 1 или -1 . Следователно вълновата функция на система от тъждествени частици може да бъде симетрична или антисиметрична. Това свойство на вълновата функция зависи от рода на частиците. Частици, описващи се със симетрични функции, се наричат *бозони*. Частици, описващи се с антисиметрични функции, се наричат *фермиони*. Бозоните имат целочислен спин, а фермионите – полуцял спин.

Да разгледаме система от невзаимодействащи бозони, т.нар. *идеален бозе-газ*.

Енергията на бозе-газа се дава със сумата $\sum_{l=0}^{\infty} n_l \varepsilon_l$, където ε_l е енергията на l -тото едночастично енергетично ниво, а n_l е броят на частиците на същото ниво; едночастичното ниво с най-ниска енергия е номерирано с $l = 0$; енергиите ε_l са неотрицателни, $\varepsilon_l \geq 0$, а величините n_l , т.нар. *числа на запълване*, са неотрицателни цели числа, $n_l = 0, 1, 2, \dots$

Аналогично пълният брой на частиците е $\sum_{l=0}^{\infty} n_l$. Предвид това и казаното преди, функцията на разпределение за бозе-газ с фиксиран брой бозони може да се запише във вида

$$W_k = e^{\beta \left(F - \sum_{l=0}^{\infty} n_l \varepsilon_l \right)},$$

а за бозе-газ с променлив брой бозони –

$$W_k = e^{\beta \left(\Omega + \sum_{l=0}^{\infty} n_l (\mu - \varepsilon_l) \right)}.$$

Да намерим средния брой на бозоните (средните числа на запълване) в състояние l . За

целта изхождаме от голямата статистическа сума

$$\Xi = \sum_{n_0} \sum_{n_1} \dots e^{\beta \sum_{l=0}^{\infty} n_l (\mu - \varepsilon_l)} = \sum_{n_0} e^{\beta n_0 (\mu - \varepsilon_0)} \sum_{n_1} e^{\beta n_1 (\mu - \varepsilon_1)} \dots = \prod_{l=0}^{\infty} \sum_{n_l=0}^{\infty} e^{\beta n_l (\mu - \varepsilon_l)} = \prod_{l=0}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_l)}}.$$

Записвайки $\Xi = \prod_{l=0}^{\infty} \Xi_l$ и $\Omega = \sum_{l=0}^{\infty} \Omega_l$, където Ξ_l е голямата статистическа сума, а Ω_l е

големият статистически потенциал за l -тото състояние, получаваме

$$\Omega_l = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi_l = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_l)}} = \frac{1}{\beta} \ln [1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_l)}].$$

Оттук, предвид $\bar{n}_l = -\partial \Omega_l / \partial \mu$, намираме средните числа на запълване

$$\bar{n}_l = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_l - \mu)} - 1}.$$

Тази формула се нарича *разпределение на Бозе – Айнщайн* (1924). При наличие на израждане

на енергетичните нива с кратност g приносят на дадено ниво в статистическата сума трябва

да се умножи по g . Съответно средните числа на запълване също трябва да се умножат по g .

Условието за сходимост на геометричната прогресия в израза за Ξ е $e^{\beta(\mu - \varepsilon_l)} < 1$. Това условие трябва да се изпълнява за всякакви ε_l (вкл. и за $\varepsilon_l = 0$), откъдето следва

$$\mu < 0.$$

Химичният потенциал се определя като функция на T и N от условието $\prod_{l=0}^{\infty} \bar{n}_l = N$.

16. Разпределение на Ферми – Дирак

Да разгледаме система от невзаимодействащи фермиони, т.нар. *идеален ферми-газ*.

Функцията на разпределение за ферми-газ с фиксиран брой фермиони може да се запише във вида

$$W_k = e^{\beta \left(F - \sum_{l=0}^{\infty} n_l \varepsilon_l \right)},$$

а за ферми-газ с променлив брой фермиони –

$$W_k = e^{\beta \left(\Omega + \sum_{l=0}^{\infty} n_l (\mu - \varepsilon_l) \right)}.$$

Да намерим средния брой на фермионите (средните числа на запълване) в състояние l .

При извода трябва да вземем предвид ограничението, налагано от *принципа на Паули* – числата на запълване n_l могат да имат само стойности 0 или 1. Изхождаме от голямата статистическа сума, за да получим

$$\Xi = \sum_{n_0} \sum_{n_1} \dots e^{\beta \sum_{l=0}^{\infty} n_l (\mu - \varepsilon_l)} = \sum_{n_0} e^{\beta n_0 (\mu - \varepsilon_0)} \sum_{n_1} e^{\beta n_1 (\mu - \varepsilon_1)} \dots = \prod_{l=0}^{\infty} \sum_{n_l=0}^1 e^{\beta n_l (\mu - \varepsilon_l)} = \prod_{l=0}^{\infty} [1 + e^{\beta (\mu - \varepsilon_l)}].$$

Записвайки $\Xi = \prod_{l=0}^{\infty} \Xi_l$ и $\Omega = \sum_{l=0}^{\infty} \Omega_l$, където Ξ_l е голямата статистическа сума, а Ω_l е

големият статистически потенциал за състояние l , получаваме

$$\Omega_l = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi_l = -\frac{1}{\beta} \ln [1 + e^{\beta (\mu - \varepsilon_l)}].$$

Оттук следва, че средните числа на запълване се дават с формулата

$$\bar{n}_l = \frac{1}{e^{\beta (\varepsilon_l - \mu)} + 1}.$$

Тази формула се нарича *разпределение на Ферми – Дирак* (1926). При наличие на израждане на енергетичните нива с кратност g средните числа на запълване трябва да се умножат по g .

Химичният потенциал може да е положителен или отрицателен; той се определя

отново от условието $\prod_{l=0}^{\infty} \bar{n}_l = N$.

При $\bar{n}_l \ll 1$ разпределенията на Бозе – Айнщайн и Ферми – Дирак се свеждат до една и съща формула. Преди всичко това неравенство означава, че в дадено състояние се намира не повече от една частица. Поради това взаимните квантови влияния са пренебрежими и газът може да се разглежда като класически. Очевидно е, че неравенството се изпълнява, когато знаменателите в двете разпределения са много по-големи от единица, т.е. при $\varepsilon_l - \mu \gg kT$. Тогава и двете разпределения се свеждат до *разпределението на Максвел – Болцман* във вида

$$\bar{n}_l = e^{\beta(\mu - \varepsilon_l)}.$$

Тази формула е свързана със съответната формула на разпределението на Максвел – Болцман за класически идеален газ

$$w = e^{\beta \left[\Omega + \sum_l n_l (\mu - \varepsilon_l) \right]}.$$

(Тук множителят $M!$ отсъства, защото w зависи не от каноничните променливи, а от числата на запълване, което автоматично отчита тъждествеността на частиците.) За да намерим тази връзка, записваме $\Omega = \sum_l \Omega_l$ и $w = \prod_l w_l$, където

$$w_l(n_l) = e^{\beta[\Omega_l + n_l(\mu - \varepsilon_l)]}.$$

Съгласно тази формула вероятността за отсъствие на частица в състояние l е $w_l(0) = \exp(\beta\Omega_l)$.

Предвид $\bar{n}_l \ll 1$, тази вероятност е близка до единица: $\exp(\beta\Omega_l) \approx 1$; вероятността за наличие на една частица в състояние l е $w_l(1) = \exp[\beta(\mu - \varepsilon_l)]$, а вероятността за повече от една частица в същото състояние може да се пренебрегне. Тогава за средните числа на запълване получаваме

$$\bar{n}_l = \sum_{n_l} w_l(n_l) n_l \approx w_l(1) \cdot 1 = e^{\beta(\mu - \varepsilon_l)}.$$

17. Термодинамични величини за нерелативистки идеален газ

Разпределенията на Бозе – Айнщайн и Ферми – Дирак могат да се използват за намиране на термодинамичните величини на нерелативистки идеален бозе-газ и идеален ферми-газ. Да разгледаме N свободни нерелативистки частици със спин s в куб с обем V и дължина на ръба $L = V^{1/3}$. Едночастичната вълнова функция е плоска вълна

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar},$$

а едночастичната енергия се дава с формулата $\varepsilon = \mathbf{p}^2/2m$, където \mathbf{p} е импулсът, а m е масата на частиците. Едночастичните енергетични нива се индексират с допустимите стойности на \mathbf{p} , които, от своя страна, се определят от граничните условия. Можем да наложим например периодични гранични условия

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r} + \mathbf{n}L),$$

където \mathbf{n} е вектор с компоненти $0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Може да се покаже, че в границата $V \rightarrow \infty$ термодинамичните свойства на газа не зависят от конкретния вид на граничните условия.

Периодичните гранични условия дават следните допустими стойности за \mathbf{p}

$$\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} \mathbf{n}.$$

Тези стойности образуват кубична решетка в импулсното пространство с константа $2\pi\hbar/L$. На всеки възел на решетката се пада обем $(2\pi\hbar/L)^3$, а при $V \rightarrow \infty$ в елемента на обема d^3p в импулсното пространство се съдържат $d^3p/(2\pi\hbar/L)^3 = Vd^3p/(2\pi\hbar)^3$ възела. Затова при $V \rightarrow \infty$ сумирането по импулсите може да бъде заменено с интегриране по \mathbf{p} така

$$\sum_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p.$$

Ще използваме този математически похват при пресмятането на термодинамичните величини за газа. В случая на пълния брой на частиците на газа N имаме

$$N = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d^3 p}{e^{(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu)/kT} \pm 1},$$

където $g = 2s + 1$ е израждането по спина на частиците, а знакът $+/-$ се отнася до фермиони/бозони. При интегрирането по импулса е удобно да се премине към сферични координати и от интегриране по импулса към интегриране по енергията. Използвайки, че $d^3 p = 4\pi p^2 dp = 2^{5/2} \pi m^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$, можем да напишем

$$N = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} \pm 1}.$$

Тази формула определя в неявен вид химичния потенциал μ на газа като функция на температурата T и плътността N/V .

Аналогично можем да получим израз за големия термодинамичен потенциал $\Omega = -PV$

$$\Omega = -PV = \mp kT \sum_{\mathbf{p}} \ln \left[1 \pm e^{(\mu - \varepsilon_{\mathbf{p}})/kT} \right] \rightarrow \mp kT \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p \ln \left[1 \pm e^{(\mu - \varepsilon_{\mathbf{p}})/kT} \right].$$

Преминавайки към сферични координати и интегрирайки по енергията, получаваме

$$\Omega = -PV = \mp kT \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \ln \left[1 \pm e^{(\mu - \varepsilon)/kT} \right] d\varepsilon.$$

Интегрирайки по части, достигаме до израза, определящ *термичното уравнение* на газа

$$\Omega = -PV = -\frac{2}{3} \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} \pm 1}.$$

Аналогично пълната енергия на газа (*калоричното уравнение*) намираме във вида

$$E = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{\varepsilon_{\mathbf{p}} d^3 p}{e^{(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu)/kT} \pm 1} = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} \pm 1}.$$

Сравняването на изразите за Ω и E води до съотношението

$$PV = \frac{2}{3} E.$$

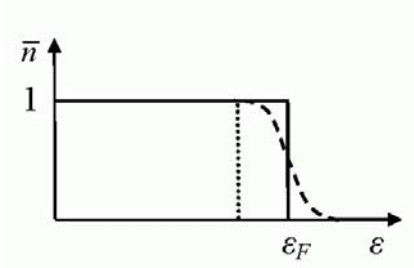
Това съотношение е в сила както за квантов, така и за класически идеален газ. Наистина, замествайки с $E = (3/2)NkT$, достигаме до уравнението на Клапейрон – Менделеев.

18. Изроден електронен газ в метали

Като пример за нерелативистки квантов ферми-газ ще разгледаме електроните на проводимост в металите. Тези електрони могат да се разглеждат като почти свободни, т.е. като *електронен газ*. Електроните имат спин $s = 1/2$ (кратност на израждането $g = 2$) и затова електронният газ се описва от разпределението на Ферми – Дирак

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1}.$$

Средните числа на запълване \bar{n} не могат да надвишават 1 (вж. фиг. 22). От особен интерес е



Фиг. 22

случаят на ниски температури. При $T = 0$ $\bar{n}(\varepsilon)$ се превръща в стъпаловидна функция

$$\bar{n} = \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon \leq \varepsilon_F \\ 0 & \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases},$$

където с ε_F е означена стойността на μ при $T = 0$. С други

думи, всички състояния с енергии от нула до ε_F са запълнени с по един електрон, а всички състояния с по-високи енергии са празни. Енергията ε_F се нарича *енергия на Ферми*. От $\varepsilon_F = p_F^2/2m$ следва, че всички състояния с $p \leq p_F$ са запълнени, а тези с $p > p_F$ са празни. Запълнените състояния заемат сфера с радиус p_F , наречена *сфера на Ферми*. Величината $T_F = \varepsilon_F/k$ се нарича *температура на израждане* на газа. Електронен газ при $T \ll T_F$ се нарича *изроден*, а при $T = 0$ – *напълно изроден*.

За случая на напълно изроден електронен газ, като използваме формулата

$$N = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) d\varepsilon = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2},$$

получаваме

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

Оттук в частност намираме, че за електронния газ температурата на израждане $T_F = \varepsilon_F / k$ е от порядъка на 10^4 К и затова при пресмятането на термодинамични величини практически винаги като малък параметър може да се използва отношението T / T_F .

Аналогично пълната енергия на електронния газ при $T = 0$ е

$$E = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) d\varepsilon = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \frac{2}{5} \varepsilon_F^{5/2}$$

или предвид $g = 2$ и израза за ε_F ,

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

Оттук с използване на съотношението $PV = (2/3)E$ може да се намери и уравнението на състоянието на напълно изродения електронен газ

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

Следователно налягането на ферми-газа при $T = 0$ е различно от нула като пряко следствие от принципа на Паули; то е пропорционално на плътността на степен $5/3$.

Изроденият електронен газ има следната особеност – той става по-идеален с увеличаване на плътността му. Наистина средната потенциална енергия на взаимодействие между електроните е от порядъка на e^2/r_0 , където e е елементарният електричен заряд, а r_0 е средното разстояние между електроните, дефинирано с равенството $V/N = 4\pi r_0^3/3$. Средната кинетична енергия на електроните се дава с израза, изведен по-горе: $E \propto (N/V)^{2/3} \propto 1/r_0^2$.

Условието за идеалност на ферми-газа – пренебрежимост на потенциалната енергия спрямо кинетичната енергия – се изпълнява по-добре при малки r_0 (т.е. големи плътности), защото при $r_0 \rightarrow 0$ кинетичната енергия нараства по-бързо от потенциалната енергия (по модул).

19. Кондензация на идеален бозе-газ

Да разгледаме термодинамичните свойства на нерелативистки квантов бозе-газ при ниски температури. При такива температури свойствата на бозе-газа се различават коренно от тези на ферми-газа. Това е ясно най-малко от факта, че за бозе-газа няма ограничение върху числата на запълване и затова състоянието с най-ниска енергия при $T = 0$ има енергия $E = 0$ (всички частици са в състояние с $\varepsilon = 0$), докато ферми-газът при $T = 0$ има енергия $E \neq 0$.

Да намерим пълния брой на частиците в бозе-газа от частици със спин 0 (т.е. $g = 1$), напр. атоми ${}^4\text{He}$. За целта използваме получената преди формула

$$N = \frac{Vm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1}.$$

Този израз определя химичния потенциал μ . Тъй като броят на частиците N е положително число, то знаменателят на израза под знака на интеграла трябва също да е положителен. Това условие трябва да се изпълнява за всички стойности на ε , включително и за $\varepsilon = 0$. Оттук получаваме $\exp(-\mu/kT) > 1$ и следователно $\mu < 0$. При даден обем V при намаляване на T интегралът в дясната страна трябва да остане неизменен. Очевидно е, че това изисква намаляване на $\varepsilon - \mu$, т.е. увеличаване на μ до достигане на максималната възможна стойност $\mu = 0$. Тази стойност се достига при някаква критична температура T_0 , която се определя от горния израз при $\mu = 0$

$$N = \frac{m^{3/2}V}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT_0} - 1} = \frac{m^{3/2}V}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} (kT_0)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1}.$$

Интегралът в дясната страна е приблизително равен на 2.31. Оттук намираме

$$T_0 = \frac{2^{1/3}\pi^{4/3}\hbar^2}{mk^{2/3}} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}.$$

За всички известни бозе-газове тази температура е много ниска. Например за течния ${}^4\text{He}$ намираме $T_0 = 2.8\text{K}$ (разбира се, при такива големи плътности развитата за газове теория е

неприложима; затова получената критична температура трябва да се разглежда само като груба оценка на истинската).

Важният резултат е, че съществува някаква област на температурите $0 < T < T_0$, в която очевидно $\mu = 0$. Но в тази област формулата за броя на частиците може да се изпълнява не за пълния брой на частиците N , а за някакъв брой $N' < N$, който се определя от равенството $N'/N = (T/T_0)^{3/2}$. Това означава, че само N' частици са разпределени по енергетични нива в съответствие с горната формула, а $N - N'$ частици трябва да са разпределени по друг начин, напр. да се намират на най-нискоенергетичното ниво $\varepsilon = 0$. Натрупването на бозе-частици на ниво $\varepsilon = 0$ се нарича *кондензация* (в импулсното пространство) *на Бозе – Айнщайн* и казват също, че тези частици образуват *кондензирана фаза*. Видимото противоречие произтича от незаконността на прехода от сумиране към интегриране, при който членът с $\varepsilon = 0$ дава нулев принос. Броят на частиците в кондензираната фаза е

$$N - N' = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right].$$

Следователно идеален газ от частици със спин 0 при ниски температури може да се намира в две макроскопично различни състояния или две фази – обичайна газообразна, разпределена по енергетични нива съгласно формулата на статистиката на Бозе – Айнщайн, и кондензирана фаза, намираща се на най-нискоенергетичното ниво. Този теоретичен резултат се намира в качествено съгласие с експеримента – при $T < T_0 = 2.19$ К и атмосферно налягане ${}^4\text{He}$ се намира в две течни фази – нормална и свръхфлуидна. Разбира се, за течности цялата теория би трябвало да се построи по друг начин, но причината за възникване на двуфазното състояние се разкрива правилно и в огрубения газов модел на течния ${}^4\text{He}$.

20. Термодинамични величини за релативистки идеален газ

Да намерим термодинамичните величини на релативистки идеален бозе-газ и идеален ферми-газ. Пример за релативистки ферми-газ е електронен газ под високо налягане, когато средната енергия на електроните надвишава значително mc^2 . В този случай енергията на електроните е свързана с импулса им чрез съотношението $\varepsilon = cp$, където c е скоростта на светлината във вакуум. Пример за релативистки бозе-газ е газ от кванти на електромагнитното лъчение – *фотони*, които се характеризират с импулс $\hbar\mathbf{k}$ (\mathbf{k} е вълновият вектор), енергия $\varepsilon = \hbar\omega = \hbar ck$ (ω е честотата, а k е големината на вълновия вектор) и поляризация (две напречни поляризации). Друг пример за бозе-газ, който може да се разглежда по аналогичен начин, без да бъде релативистки, е газ от кванти на звуковите вълни в телата, т.нар. *фонони*. Те се характеризират с импулс $\hbar\mathbf{k}$, енергия $\varepsilon = \hbar\omega = \hbar uk$ (u е скоростта на звука в тялото) и поляризация (една надлъжна и две напречни).

Да разгледаме N свободни релативистки частици с определен спин (или поляризация) в куб с обем V и дължина на ръба $L = V^{1/3}$. Както преди, налагайки периодични гранични условия на вълновата функция, намираме следните допустими стойности за импулса: $\mathbf{p} = (2\pi\hbar/L)\mathbf{n}$, където \mathbf{n} е вектор с компоненти $0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Тези стойности образуват кубична решетка в импулсното пространство с константа $2\pi\hbar/L$. Това позволява при $V \rightarrow \infty$ сумирането по импулсите да бъде заменено с интегриране по \mathbf{p} така

$$\sum_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p.$$

Ще използваме този математически похват при пресмятането на термодинамичните величини за газа. В случая на пълния брой на частиците на газа N имаме

$$N = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d^3 p}{e^{(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu)/kT} \pm 1},$$

където g е израждането по спина или по поляризацията, а знакът $+/-$ се отнася до фермиони/бозони. При интегрирането по импулса е удобно да се премине към сферични координати и от интегриране по импулса към интегриране по енергията. При линейна връзка между енергията и импулса, $\varepsilon = cp$, намираме, че $d^3p = 4\pi p^2 dp = (4\pi/c^3)\varepsilon^2 d\varepsilon$, и можем да напишем

$$N = \frac{gV}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \int \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1}.$$

Тази формула определя в неявен вид химичния потенциал на газа μ като функция на температурата T и плътността N/V .

Аналогично можем да получим израз за големия термодинамичен потенциал $\Omega = -PV$

$$\Omega = -PV = \mp kT \sum_p \ln \left[1 \pm e^{(\mu-\varepsilon_p)/kT} \right] \rightarrow \mp kT \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \ln \left[1 \pm e^{(\mu-\varepsilon_p)/kT} \right].$$

Преминавайки към сферични координати и интегрирайки по енергията, получаваме

$$\Omega = -PV = \mp kT \frac{gV}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \varepsilon^2 \ln \left[1 \pm e^{(\mu-\varepsilon)/kT} \right] d\varepsilon.$$

Интегрирайки по части, стигаме до израза, определящ *термичното уравнение* на газа

$$\Omega = -PV = -\frac{1}{3} \frac{gV}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1}.$$

Аналогично пълната енергия на газа (*калоричното уравнение*) намираме във вида

$$E = \sum_p \varepsilon_p n_p \rightarrow \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{\varepsilon_p d^3p}{e^{(\varepsilon_p-\mu)/kT} \pm 1} = \frac{gV}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1}.$$

Сравняването на изразите за Ω и E води до съотношението

$$PV = \frac{1}{3} E.$$

Получените съотношения са в сила не само за трите случая – релативистки електронен газ, газ от фотони и газ от фонони, но и винаги когато връзката между енергията и импулса на частиците на газа е линейна.

21. Формула на Планк за излъчването на черно тяло

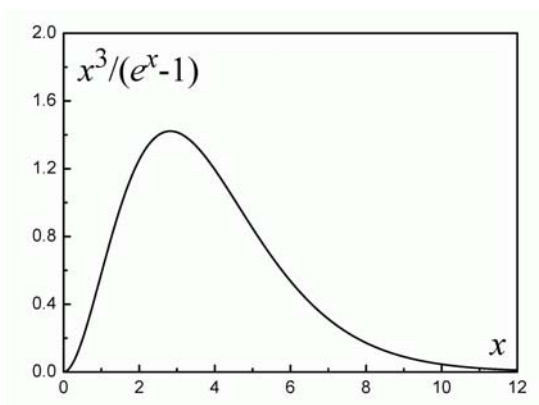
Едно от най-важните приложения на разпределението на Бозе – Айнщайн е равновесното електромагнитно лъчение в равновесие, т.нар. *излъчване на черно тяло* или *черно излъчване*. Това излъчване може да се разглежда като газ от невзаимодействащи кванти на лъчението, т.нар. *фотони*. Те имат спин $s = 1$ и затова се описва от разпределението на Бозе – Айнщайн.

Равновесието във фотонния газ се установява чрез поглъщане и излъчване на фотони при взаимодействие с вещество и следователно броят на фотоните е променлива величина. Този брой се определя от условието за минималност на свободната енергия F на газа, което при дадени T и V води до равенството $(\partial F/\partial N)_{T,V} = 0$. Тъй като $(\partial F/\partial N)_{T,V} = \mu$, оттук намираме, че химичният потенциал на фотонния газ е равен на нула, $\mu = 0$. Тогава средните числа на запълване на фотоните по квантови състояния с импулси $\hbar\mathbf{k}$ и енергии $\varepsilon = \hbar\omega = \hbar ck$ ще се дават с разпределението на Бозе – Айнщайн с $\mu = 0$

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Тази формула се нарича *разпределение на Планк*.

Да намерим енергията на черното излъчване, като използваме вече изведената формула с $g = 2$ (за две възможни поляризации на фотоните), в която полагаме $\varepsilon = \hbar\omega$ и $\mu = 0$,



Фиг. 23

$$E = \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Спектралната плътност на енергията на излъчването $u(\omega)$ се определя като енергията на лъчението в единица честотен интервал

$$u(\omega) = \frac{dE}{d\omega} = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Това е *формулата на Планк* (Max Planck, 1900) за черното излъчване (виж. фиг. 23). Тя отговаря много добре на експерименталните наблюдения.

В частния случай $\hbar\omega \ll kT$, т.е. при ниски честоти, разпределението на Планк става

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \approx \frac{kT}{\hbar\omega} \gg 1,$$

а формулата на Планк се видоизменя до вида

$$u(\omega) = \frac{dE}{d\omega} = kT \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3}.$$

Това е теоретичната *формула на Релей – Джинс*, описваща добре експерименталните данни при малки честоти. Този израз може да се получи, като се умножи броят на състоянията в единица честотен интервал $[(2V)/(2\pi\hbar)^3]d[(4\pi/3)(\hbar\omega)^3/c^3]/d\omega$ на kT . Така той съответства на теоремата за равномерното разпределение от класическата статистическа механика, от която следва, че на всяка вибрационна степен на свобода се пада средна енергия kT .

В частния случай $\hbar\omega \gg kT$, т.е. при високи честоти, разпределението на Планк се свежда до разпределението на Максвел – Болцман

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \approx e^{-\hbar\omega/kT} \ll 1,$$

а самата формула на Планк се редуцира до вида

$$u(\omega) = \frac{V\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/kT},$$

Това е емпиричната *формула на Вин*, която отговаря на експериментите при високи честоти.

Формулата на Планк предсказва максимум на $u(\omega)$ при някаква честота ω_m , определена от условието $du(\omega)/d\omega = 0$ и давана от

$$\hbar\omega_m / kT = 2.822.$$

Това съотношение показва, че положението на максимума на $u(\omega)$ се премества към по-високите честоти пропорционално на температурата T (*закон за отместването*).

22. Термодинамични величини за излъчването на черно тяло

Да пресметнем термодинамичните величини за равновесното излъчване на черно тяло.

За намиране на пълния брой на фотоните използваме вече изведената формула за релативистки бозе-газ, в която полагаме $g = 2$ (за две възможни поляризации на фотоните), $\varepsilon = \hbar\omega$ и $\mu = 0$,

$$N = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Въвеждайки променлива на интегрирането $x = \hbar\omega/kT$, получаваме

$$N = (kT)^3 \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}.$$

Интегралът в дясната страна на горното равенство е константа, приблизително равна на 2.404.

Следователно пълният брой на фотоните е пропорционален на третата степен на температурата.

Да намерим енергията E на черното излъчване. Във вече изведената формула за E полагаме $g = 2$, $\varepsilon = \hbar\omega$ и $\mu = 0$

$$E = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Въвеждайки променлива на интегрирането $x = \hbar\omega/kT$, получаваме

$$E = (kT)^4 \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^4} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Интегралът в дясната страна на горното равенство е константа, равна на $\pi^4/15$. Следователно

$$E = V \frac{\pi^2 (kT)^4}{15(\hbar c)^3} \equiv \frac{4\sigma}{c} VT^4,$$

т.е. енергията на излъчването е пропорционална на четвъртата степен на температурата (закон на Стефан – Болцман).

Константата σ се нарича *константа на Стефан – Болцман* и е равна на

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ kg} / \text{s}^3 \text{ K}^4.$$

За топлинния капацитет на лъчението при постоянен обем получаваме

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \frac{16\sigma}{c} VT^3.$$

Налягането P и ентропията S на лъчението намираме от $\Omega = -PV = -E/3$

$$P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T,\mu} = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,\mu} = \frac{4\sigma}{3c} T^4.$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \frac{16\sigma}{3c} VT^3.$$

При адиабатен процес ($S = \text{const}$) двойките параметри обем и температура и обем и налягане са свързани със съотношенията

$$VT^3 = \text{const}, \quad PV^{4/3} = \text{const},$$

които са в сила за произволен релятивистки бозе- или ферми-газ. (Сравнете тези уравнения с уравненията на адиабатния процес за едноатомен класически идеален газ.)

23. Топлинен капацитет на твърди тела

Разпределението на Бозе – Айнщайн има важно приложение при пресмятането на топлинния капацитет на хомогенни тела, дължащ се на топлинното движение на атомите им. Малките отмествания на атомите могат да се представят като линейни комбинации от т.нар. *нормални вибрационни модове* на тялото. Тези модове представляват разпространяващи се в тялото монохроматични вълни с вълнов вектор \mathbf{k} и честота $\omega(\mathbf{k})$. Тук ще разглеждаме само най-нискочестотните модове, т.нар. *звукови вълни*. Във всяко тяло има три такива вълни – една надлъжна със скорост u_l и дисперсия $\omega = u_l k$ и две напречни със скорост u_t и дисперсия $\omega = u_t k$. В кристалите двете напречни вълни имат, изобщо казано, различни скорости.

Аналогично на случая на електромагнитното лъчение на нормалните вибрационни модове на кристалите могат да се съпоставят невзаимодействащи (квази)частици, т.нар. *фонони*, с импулс $\hbar\mathbf{k}$ и енергия $\hbar\omega(\mathbf{k})$. Фононите могат да се раждат и унищожават, като броят им се определя от условието за топлинно равновесие, което води до равенството $\mu = 0$. Фононите се описват от разпределението на Бозе – Айнщайн с $\mu = 0$

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

За пресмятане на термодинамичните свойства на телата, свързани със звуковите вълни, можем да използваме същите формули, както в общия случай на релативистки идеален газ, но със следното изменение. Докато при извода на общите формули използвахме единствено дисперсно съотношение за всички частици, тук дисперсното съотношение е различно за надлъжните и напречните фонони. Това означава, че термодинамичните функции трябва да се пресмятат поотделно за надлъжните и напречните фонони и получените изрази да се съберат. Ясно е, че ако въведем означението $3/u^3 \equiv 1/u_l^3 + 2/u_t^3$, ще можем да използваме отново общите формули за релативистки идеален газ, при което обаче множителят g отпада, защото приносите на трите вълни са пресметнати поотделно.

Да намерим топлинния капацитет, свързан със звуковите вълни в телата (Дебай, 1912).

За пресмятане на пълната енергия на фононите използваме вече изведената формула с $\varepsilon = \hbar\omega$ и $\mu = 0$

$$E = \frac{3V}{2\pi^2 u^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1} = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 u^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Въвеждайки променлива на интегрирането $x = \hbar\omega/kT$, получаваме

$$E = (kT)^4 \frac{3V}{2\pi^2 u^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2 k^4}{10u^3 \hbar^3} VT^4,$$

където е взето предвид, че интегралът е равен на $\pi^4/15$. Накрая топлинният капацитет при постоянен обем е

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \alpha VT^3,$$

където $\alpha = (2\pi^2 k^4)/(5u^3 \hbar^3)$. Това равенство показва, че при ниски температури *топлинният капацитет е пропорционален на третата степен на температурата T (закон на Дебай)*.

Този закон отговаря добре на експериментално наблюдаваната нискотемпературна зависимост на C_V . Но тази формула дава $C_V \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow \infty$ в противоречие с третия принцип.

За правилното описание на високотемпературната зависимост на C_V , следвайки Дебай, ограничаваме интегрирането в израза за E до някаква крайна стойност ω_D

$$E = \frac{3V(kT)^4}{2\pi^2 u^3 \hbar^3} \int_0^{\hbar\omega_D/kT} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Стойността ω_D се определя от условието пълният брой на нормалните модове да е равен на броя на степените на свобода на кристала $3N_a$ (N_a е броят на атомите в тялото) –

$$\int_0^{\hbar\omega_D/kT} \frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 u^3} = \frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 u^3} = 3N_a,$$

т.е. $\omega_D = (6\pi^2 u^3 N_a / V)^{1/3}$. При $T \rightarrow \infty$, предвид $e^{\hbar\omega/kT} - 1 \approx 1 + \hbar\omega/kT - 1 = \hbar\omega/kT$, намираме

класическата граница на топлинния капацитет: $C_V \rightarrow 3N_a k$.

Литература

Термодинамика

1. Ландау, Л. Л. и Лифшиц, Е.М. Теоретическая физика, т. 5, Статистическая физика, часть 1. Москва, Наука, 1976.
2. Кубо, Р. Термодинамика. Москва, Мир, 1970.
3. Базаров, И. П. Термодинамика. Москва, Высшая школа, 1976, 1983.

Статистическа физика

1. Ландау, Л. Л. и Лифшиц, Е. М. Теоретическая физика, т. 5, Статистическая физика, часть 1. Москва, Наука, 1976.
2. Хуанг, К. Статистическая механика. Москва, Мир, 1966.
3. Терлецкий, Я. П. Статистическая физика. Москва, Высшая школа, 1973.

Семинарни занятия

1. Мърваков, Д. Й и Петров, И. В. Задачи по термодинамика и статистическа физика. София, Унив. изд. "Св. Кл. Охридски", 1990.
2. Задачи по термодинамике и статистической физике. Под ред. Ландсберга, П. Т. Москва, Мир, 1974.

Валентин Попов

**ТЕРМОДИНАМИКА
И СТАТИСТИЧЕСКА ФИЗИКА**

Българска

Първо издание

Рецензенти Николай Витанов, Иля Петров

Редактор Цветанка Физиева

Художник

Формат 70x100/16 Печатни коли

Университетско издателство „Св. Климент Охридски”