

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені А. С. МАКАРЕНКА

І. О. Мороз, О. М. Завражна

# ОСНОВИ СТАТИСТИЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ ТА ЕЛЕМЕНТИ НАНОТЕРМОДИНАМІКИ

Практичні заняття

зі статистичної фізики та термодинаміки

Частина 1

Суми  
Вид-во СумДПУ імені А. С. Макаренка  
2016

УДК 536:531.19:620.3(075.8)

ББК 22.317я73

М 80

Рекомендовано до друку рішенням вченої ради Сумського державного педагогічного університету імені А. С. Макаренка  
(протокол № 8 від 26 грудня 2016 р.)

**Рецензенти:**

**Величко С. П.** – доктор педагогічних наук, професор, завідувач кафедри фізики та методики її викладання Кіровоградського державного педагогічного університету імені Володимира Винниченка,

**Лопаткін Ю. М.** – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри загальної та теоретичної фізики СумДУ,

**Салтикова А. І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики та методики навчання фізики СумДПУ імені А.С. Макаренка

**Мороз І. О.**

**М 80 Основи статистичної термодинаміки та елементи нанотермодинаміки.**

**Практичні заняття зі статистичної фізики та термодинаміки.** Частина 1 : навчальний посібник / І. О. Мороз, О. М. Завражна. – Суми : Вид-во СумДПУ імені А. С. Макаренка, 2016. – 240 с.

ISBN 978-966-698-234-9

Навчальний посібник укладено відповідно до технічного завдання держбюджетної науково-дослідної роботи «Методика навчання нанотехнологій у циклі природничо-математичних дисциплін загальноосвітніх та вищих педагогічних навчальних закладів», що виконується на замовлення МОН України. Посібник орієнтований на проведення практичних занять зі статистичної термодинаміки. В посібнику розглянуті основні поняття і закони термодинаміки та статистичної фізики та застосування їх для розв'язання багатьох теоретичних і прикладних задач. Наведена велика кількість контрольних запитань, прикладів розв'язування навчальних задач та задач для самостійного розв'язування, що допомагає студентам у самостійній роботі при вивченні термодинаміки й статистичної фізики. Велику увагу в книзі приділено статистичному обґрунтуванню законів термодинаміки, що дозволило розглядати термодинаміку як частину статистичної фізики. У посібнику також подано сучасні уявлення про нанотермодинаміку, а саме опис різних її варіантів.

Книга розрахована на студентів фізико-математичних факультетів педагогічних університетів, може бути також корисною викладачам університетів, вчителям та студентам технічних ВНЗ України.

ISBN 978-966-698-234-9

УДК 536:531.19:620.3(075.8)

ББК 22.317я73

© Мороз І.О., Завражна О.М., 2016

© Вид-во СумДПУ імені А. С. Макаренка, 2016

## ЗМІСТ

ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ.....	6
1.1. Пояснювальна записка.....	6
1.2. Програма курсу «Термодинаміка та статистична фізика» .....	11
ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ ТА СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ.....	14
2.1. Заняття №1 (семінар).....	14
<i>Тема:</i> Вихідні поняття й означення статистичної термодинаміки .....	14
2.1.1. Термодинамічна система та деякі вихідні .....	14
поняття й означення .....	14
2.1.2. Температура .....	22
2.2. Заняття №2 (семінар).....	33
<i>Тема:</i> Закон Максвелла про розподіл молекул за швидкостями .....	33
2.2.1. Елементи теорії ймовірностей .....	34
2.2.2. Розподіл Максвелла.....	38
2.2.2.1. Розподіл молекул за компонентами та модулем швидкості .....	39
2.2.2.2. Характеристичні швидкості.....	45
2.2.2.3. Розподіл молекул за відносною швидкістю.....	47
2.3-4. Заняття №3-4 (практикум з розв'язування задач) .....	49
<i>Тема:</i> Закон Максвелла про розподіл молекул за швидкостями .....	49
2.5. Заняття 5 (семінар).....	65
<i>Тема:</i> Вступ до статистичного методу Гіббса .....	65
2.5.1. Фазовий простір.....	65
2.5.2. Теорема Ліувілля .....	73
2.5.3. Особливості статистичного дослідження .....	81
квантових систем .....	81

2.6. Заняття №6 (практикум з розв'язування задач).....	86
<i>Тема:</i> Фазовий простір.....	86
2.7. Заняття №7 (семінар) .....	93
<i>Тема:</i> Теоретичний аналіз розподілу Гіббса .....	93
2.7.1. Мікроканонічний розподіл .....	94
2.7.2. Макроканонічний розподіл Гіббса .....	97
2.7.3. Канонічний розподіл Гіббса.....	101
2.8. Заняття №8 (семінар) .....	106
<i>Тема:</i> Розподіл Гіббса .....	106
2.9. Заняття №9 (практикум з розв'язування задач).....	113
<i>Тема:</i> Розподіл Максвелла-Больцмана. Барометрична формула. ....	113
2.10. Заняття №10 (семінар).....	125
<i>Тема</i> «Перший закон термодинаміки».....	125
2.10.1. Робота в термодинамічному процесі, внутрішня енергія та кількість теплоти.....	129
2.10.2. Статистичне обґрунтування першого закону термодинаміки .....	138
2.10.3. Аналітичне формулювання закону зміни внутрішньої енергії (Перший закон термодинаміки) .....	144
2.11. Заняття №11-12 (практикум з розв'язування задач) .....	148
<i>Тема:</i> Перший закон термодинаміки.....	148
2.13. Заняття №13-14 (семінар).....	163
<i>Тема:</i> Другий та третій закони термодинаміки.....	163
2.13.1. Постулати другого закону термодинаміки .....	164
2.13.2 Статистичне обґрунтування другого закону термодинаміки .....	166
2.13.3. Зв'язок закону зростання статистичної ентропії з постулатами другого закону термодинаміки.....	177

2.13.4 Третій закон термодинаміки.....	184
2.13.5. Статистичне обґрунтування третього закону термодинаміки .....	190
2.14. Заняття №15-16 (практикум з розв'язування задач) .....	193
<i>Тема:</i> Другий закон термодинаміки .....	193
2.15. Елементи нанотермодинаміки .....	204
2.15.1 Навий технологічний уклад світової економіки .....	204
та розвиток фізичної науки.....	204
2.15.2 Варианти «нанотермодинаміки» .....	217
ДОДАТОК.....	217
ЛІТЕРАТУРА.....	234

# ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

## 1.1. Пояснювальна записка

Термодинаміка і статистична фізика це дуже важливі розділи фізики, при вивченні яких формується фізичний світогляд, тому основною метою даного посібника є розкриття найбільш важливих і разом з тим – найбільш складних питань, які передбачені державними стандартами для фізико-математичних факультетів класичних і педагогічних університетів. Для досягнення цієї мети в посібнику досить широко розглядаються теоретичні питання, вказана до них додаткова література, розроблені методичні рекомендації до розв'язування найбільш типових задач, наводяться приклади розв'язування таких задач і підібрано список завдань для самостійної роботи.

Вивчення курсу «Термодинаміка і статистична фізика» та оцінювання знань студентів в педагогічному університеті здійснюється у відповідності з Європейською кредитно-трансферною системою та її ключових документів у вищих навчальних закладах (наказ МОН України №1/9 – 119 від 26.02.2010), в якому рекомендована до використання міжнародна шкала оцінювання ЕКТС та національна чотирибальна шкала: «відмінно», «добре», «задовільно», «незадовільно».

Під час *поточного* контролю з термодинаміки і статистичної фізики, формою контролю якої є *іспит*, студент максимально може набрати *75 балів* та має право підвищити свій результат під час підсумкового контролю. *Підсумковий контроль* максимально оцінюється в *25 балів*, що в сумі з оцінкою поточного контролю складає *100 балів*.

Якщо під час поточного контролю студент набрав *1 – 34 балів* («F» за шкалою ЕКТС), він не допускається до підсумкового контролю і повинен обов'язково пройти повторний курс вивчення дисципліни; *35 – 59 балів* – повинен підвищити свій результат під час підсумкового контролю та отримати позитивну оцінку;

60 – 75 балів – отримує позитивну оцінку (за шкалою ЄКТС та за національною шкалою) та має право покращити цей результат під час підсумкового контролю.

Результати складання іспиту вносяться до відомості обліку успішності, залікових книжок (позитивні результати), індивідуальних навчальних планів студентів та іншої академічної документації.

Студентам, які одержали незадовільні оцінки, дозволяється ліквідувати академічну заборгованість не пізніше початку наступного семестру. Повторне складання іспиту допускається не більше двох разів: один раз викладачу, другий – комісії, яка створюється деканом факультету. Оцінка комісії є остаточною. Замість перескладання комісії студент має право вибрати повторне вивчення дисципліни.

Навчальні програми для вивчення розділу «Термодинаміка і статистична фізика» розраховані на 270 годин, з них 128 аудиторних годин і 142 годин самостійної роботи.

Аудиторні години розподіляються наступним чином: лекції – 70, практичні заняття – 56, консультації – 2. Практичні заняття, в свою чергу, діляться на семінарські заняття, практикуми з розв'язування задач та комбіновані заняття – семінари-практикуми.

**Основне завдання семінарських занять:** Проаналізувати і вивчити основні питання теоретичного матеріалу, які входять до програми навчальної дисципліни і виносяться на екзамен.

**Основне завдання практикуму:** Шляхом самостійного розв'язування задач та аналізу розв'язків задач, які наведені у рекомендованих літературних джерелах, навчитися застосовувати термодинамічні та статистичні методи для аналізу і розв'язку типових навчальних задач термодинаміки і статистичної фізики, поглиблювати теоретичні знання з термодинаміки та статистичної фізики.

**Основне завдання семінару-практикуму** витікає із попередніх завдань.

Викладач для активізації самостійної роботи студентів може використовувати, як заохочувальні бали (активна робота на заняттях і т.п. – до 10 балів), так і «штрафні» бали.

**Шкала оцінювання підсумкового контролю:  
національна та ЄКТС**

За шкалою ЄКТС	За 100-бальною шкалою	За національною шкалою	Пояснення
A	90 – 100	відмінно	Кредит зараховано. Контрольні заходи виконані лише з незначною кількістю помилок.
B	82 – 89	добре	Кредит зараховано. Контрольні заходи виконані вище середнього рівня з кількома помилками.
C	74 – 81		Кредит зараховано. Контрольні заходи виконані вірно з певною кількістю суттєвих помилок.
D	64 – 73	задовільно	Кредит зараховано. Контрольні заходи виконані непогано, але зі значною кількістю недоліків.
E	60 – 63		Кредит зараховано. Виконання контрольних заходів задовольняє мінімальним критеріям.
FX	35 – 59	незадовільно з можливістю повторного складання	Кредит не зараховано. Студенту надається можливість скласти оговорені контрольні заходи для поліпшення підсумкової оцінки.
F	1 – 34	незадовільно з повторним вивченням курсу	Кредит не зараховано. Студент повинен повторно освоювати навчальний матеріал дисципліни.

**Штрафні бали (орієнтовно):**

**а) – відсутність теоретичних знань (з неповажних причин): (-3) бали за кожне заняття;**

**б) – не проаналізовані розв'язки задач, які надавав викладач (з неповажних причин): (-3) бали за кожне заняття;**

в) – відсутні спроби розв’язків задач, які виносились на самостійну роботу: (-1) бал за кожне заняття;

г) – пропуск занять без поважних причин: (-3) бали за кожне заняття (на консультаціях відзвітуватись за теоретичний і практичний матеріал пропущеного заняття, ліквідуються штрафні бали лише на 50%);

д) – пропуск занять з поважних причин – на консультаціях відзвітуватись за теоретичний і практичний матеріал пропущеного заняття.

## КРИТЕРІЇ

### оцінювання відповідей на екзамені з курсу «ТЕРМОДИНАМІКА ТА СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА»

Екзаменаційний білет містить два питання з теоретичного курсу та одну задачу. Оцінка за відповідь виставляється за шкалою ЕКТС та чотирибальною національною шкалою («відмінно», «добре», «задовільно», «незадовільно»).

**Оцінка А (90 – 100 балів) – «відмінно»** виставляється за:

- правильне, повне, глибоке і сучасне тлумачення обох питань з екзаменаційного білета, вірне рішення задачі;
- послідовний, логічний, обґрунтований, безпомилковий виклад необхідних

математичних супроводжень;

- правильну відповідь на додаткові питання;
- вміле користування довідковою літературою.

**Оцінка В (82 – 89 балів) – «добре»** виставляється за:

- правильне, повне, глибоке і сучасне тлумачення обох питань з екзаменаційного білета, вірний розв’язок задачі;
- достатньо послідовний, логічний, обґрунтований і в основному безпомилковий виклад необхідних математичних супроводжень;
- правильну відповідь на додаткові питання;
- вміле користування довідковою літературою.

**Оцінка С (74 – 81 бал) – «добре» виставляється за:**

- правильне і сучасне тлумачення обох питань екзаменаційного білета та вірний розв'язок задачі;
- допущення окремих несуттєвих помилок при викладенні необхідних математичних супроводжень;
- неповну відповідь на додаткові питання;
- вмиле користування довідковою літературою.

**Оцінка D (64 – 73 бали) – «задовільно» виставляється за:**

- знання і розуміння взагалі обох питань екзаменаційного білета, не доведене до кінця рішення задачі;
- спрощений виклад необхідних математичних супроводжень;
- невпевнені, з помилками відповіді на додаткові питання;
- слабе вміння користуватися довідковою літературою.

**Оцінка E (60 – 63 бали) – «задовільно» виставляється за:**

- поверхневі знання і слабе розуміння обох питань екзаменаційного білета, не доведений до кінця розв'язок задачі;
- спрощений виклад необхідних математичних супроводжень;
- невпевнені, з великими помилками відповіді на додаткові питання;
- слабе вміння користуватися довідковою літературою.

**Оцінка FX (35 – 59 балів) – «незадовільно з можливістю повторного складання» виставляється за:**

- поверхові знання обох питань екзаменаційного білета, відсутність розв'язку задачі;
- непослідовний виклад необхідних математичних супроводжень, допущення в ньому істотних помилок;
- невірні відповіді на додаткові питання;
- невміння користуватися довідковою літературою.

**Оцінка F (1 – 34 бали) – «незадовільно з повторним вивченням курсу» виставляється за:**

- відсутність знання обох питань екзаменаційного білета, відсутність розв'язку задачі;
- невірні відповіді на всі додаткові питання;
- невміння користуватися довідковою літературою.

## 1.2. Програма курсу «Термодинаміка та статистична фізика»

**Вступ (2 год.)** Термодинаміка і статистична фізика як макроскопічна та мікроскопічна теорії теплової форми руху матерії відповідно. Феноменологічний метод термодинаміки і мікроскопічний метод статистичної механіки.

**Тема 1 (4 год.)**. Термодинамічна система та деякі вихідні поняття й означення. Стан термодинамічної рівноваги. Рівноважні та нерівноважні процеси. Температура. Робота в термодинамічному процесі, внутрішня енергія та кількість теплоти. Термічне і калоричне рівняння стану.

**Тема 2 (6 год.)**. Приклади статистичного дослідження термодинамічних систем. Елементи теорії ймовірностей. Розподіл молекул ідеального газу за швидкостями. Статистична теорія поляризації полярних діелектриків.

**Тема 3 (8 год.)**. **Основні положення методу Гіббса**. Фазовий простір. Середні за часом та статистичним ансамблем. Теорема Ліувілля. Особливості статистичного опису класичних і квантових систем. Розподіл Гіббса.

**Тема 4 (6 год.)**. **Статистичне обґрунтування законів термодинаміки**.

**Тема 5 (4 год.)**. **Методи статистичної термодинаміки**.

**Метод циклів**. Ентропійні діаграми. Цикл Карно на ентропійній діаграмі. *Вивчення залежності коефіцієнта поверхневого натягу рідин від температури методом циклів. Вивчення залежності тиску насиченої пари від температури методом циклів. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса<sup>1</sup>.*

**Метод характеристичних функцій**. Характеристичні функції. Рівняння Максвелла та Гіббса-Гельмгольца. Термодинамічні потенціали систем зі змінною кількістю частинок. Визначення термодинамічних потенціалів статистичним методом.

---

<sup>1</sup> Курсивом виділені питання, які виносяться на самостійне опрацювання.

**Тема 6 (4 год.). Методи отримання низьких температур.** Процес необоротного адіабатного розширення (процес Джоуля–Томсона). Процес оборотного адіабатного розширення. Процес оборотного розмагнічення парамагнетика.

**Тема 7 (8 год.). Застосування статистичної термодинаміки для вивчення класичних газів.** Ідеальний газ. Процеси в ідеальному газі. Термодинамічні потенціали ідеального газу. Газ Ван-дер-Ваальса. Критичний стан. Розподіл Максвелла-Больцмана.

**Тема 8 (4 год.). Основи класичної та квантової теорії теплоємності ідеальних газів та кристалів.**

Теорема про рівномірний розподіл енергії за ступенями свободи. Класична теорія теплоємності газів. Квантова теорія теплоємності газів. Модель кристалічних тіл. Гармонічне та адіабатичне наближення. Теорії теплоємності кристалів (класична, Ейнштейна, Дебая).

**Тема 9 (8 год.). Квантовий ідеальний газ.**

Протиріччя класичної статистики. Статистика Максвелла-Больцмана, Бозе-Ейнштейна та Фермі-Дірака. Критерій виродження. Молекулярний бозе-газ. Фотонний бозе-газ (Статистична та термодинамічна теорії). Статистика фермі-газу. Термодинамічні потенціали бозе- та фермі-газів.

**Тема 10 (8 год.). Рівновага фаз та фазові перетворення.**

Загальні умови рівноваги термодинамічних систем. Умови рівноваги фаз однокомпонентної системи. Умова рівноваги гетерогенної багатокомпонентної системи. Правило фаз Гіббса. Рівняння Клапейрона–Клаузіуса. Фазові діаграми. Потрійна та критична точки. Фазові переходи другого роду, рівняння Еренфеста. Класифікація фазових перетворень. Поняття про фазові перетворення другого роду. *Фазовий перехід у надпровідний стан у відсутності та при наявності магнітного поля. Напівфеноменологічна теорія Ландау фазових переходів другого роду. Поверхневі явища. Критичні явища.*

## **Тема 11 (4 год.). Флуктуації.**

Напівтермодинамічна теорія флуктуацій: флуктуації в мікроканонічному ансамблі, флуктуації в канонічному ансамблі. Розподіл Гаусса для малих флуктуацій. Флуктуації основних термодинамічних величин. Розсіяння світла на флуктуаціях густини. Застосування канонічного та великого канонічного ансамблів до розрахунку флуктуацій. Флуктуації чисел заповнення для фермі-газу. Флуктуації чисел заповнення для бозе-газу.

## **Тема 12 (4 год). Елементи теорії необоротних процесів.**

*Випадкові процеси. Рівняння Смолуховського. Рівняння Колмогорова. Кореляція флуктуацій у часі. Теорема Вінера-Хінчина. Теплові шуми. Формула Найквіста. Фізичні характеристики броунівський руху. Середньоквадратичне зміщення броунівської частинки. Броунівський рух і дифузія. Рівняння Ейнштейна-Фоккера-Планка. Броунівський рух і молекулярно-кінетична теорія. Необоротні процеси: основні поняття, процес теплопровідності у твердому тілі, потоки, термодинамічні сили, кінетичні коефіцієнти. Рівняння балансу ентропії. Виробництво ентропії. Властивості кінетичних коефіцієнтів. Співвідношення Онсагера для кінетичних коефіцієнтів. Термоелектричні явища. Кінетичні коефіцієнти для дифузії, теплопровідності, дифузійного переносу тепла та термодифузії. Виведення рівняння Больцмана з ланцюжка рівнянь для кінетичних функцій розподілу. Властивості інтеграла зіткнень. Інваріанти зіткнень. Рівноважний розв'язок кінетичного рівняння Больцмана. H-теорема Больцмана. Проблема Больцмана. Мікроскопічна оборотність та макроскопічна необоротність. Методи розв'язування кінетичного рівняння Больцмана. Кінетичне рівняння у наближенні часу релаксації.*

# ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ ТА СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ

**Людвіг Больцман** – один із творців статистичної термодинаміки, коли його запитали, чому він ставить студентам оцінки не вище трійки, сказав: «Термодинаміку на відмінно знає лише БОГ. Я знаю її на четвірку. Тому термодинаміку краще ніж на трійку, студент знати не може».

## 2.1. Заняття №1 (семінар)

**Тема: Вихідні поняття й означення статистичної термодинаміки**

### План

1. Термодинамічна система та деякі вихідні поняття й означення.
2. Температура.

#### 2.1.1. Термодинамічна система та деякі вихідні поняття й означення

*Макроскопічною системою* називається сукупність тіл або частинок, виділених за будь-якою ознакою із навколишнього середовища (за допомогою перегородок, оболонок або уявно). Якщо макроскопічна система складається із невеликої кількості структурних елементів, то така система може вивчатись методами механіки, оскільки в ній механічний стан кожної частинки завжди можна описати законами руху (Ньютона, Лагранжа тощо), які дають однозначний розв'язок. У системах з великою кількістю структурних елементів, які хаотично рухаються та взаємодіють, динамічні

характеристики частинок у будь-який час мають випадкові значення, і прослідкувати за їх рухом методами механіки неможливо в принципі. Такі системи будемо називати термодинамічними. Вони і є предметом вивчення термодинаміки.

Якщо макроскопічну систему надати самій собі, то (при будь-якому її початковому стані) з часом вона перейде у стан рівноваги, коли зникнуть усі макроскопічні процеси переносу (імпульсу, енергії, маси, заряду тощо). Це твердження добре узгоджується із повсякденним досвідом, і його інколи називають нульовим началом (законом) термодинаміки. Системи, які перейшли у рівноважний стан, будемо називати рівноважними, а макроскопічні величини, які характеризують стан рівноважної термодинамічної системи, – термодинамічними параметрами (параметрами).

Термодинамічна система в залежності від властивостей оболонки, яка відокремлює її від навколишнього середовища, може обмінюватись з ним енергією та речовиною, або знаходитись у механічній та тепловій взаємодії. Якщо можливі всі типи цих взаємодій, то така система називається відкритою. Системи, у яких обмін речовини із навколишнім середовищем не відбувається, називають закритими системами. Системи, які не можуть обмінюватися теплотою<sup>2</sup> з іншими системами (навколишнім середовищем), називаються теплоізованими, або адіабатично ізованими системами. Оболонка, через яку тепла взаємодія неможлива, називається *адіабатичною*. Якщо система ніяким чином не взаємодіє (не обмінюється енергією та частинками) з іншими системами (навколишнім середовищем), то її називають *ізованою системою*.

Відповідно до різних видів агрегатного стану речовини, розрізняють газоподібний, рідкий, твердий та плазмовий стани.

**Фазою** називається макроскопічна частина системи, яка відокремлюється від інших частин системи поверхнями, на яких фізичні та інші властивості змінюються стрибком. Фізичні властивості

---

<sup>2</sup> Поняття теплоти, вірніше кількості теплоти, буде розглядатись в подальшому. На даному етапі вивчення основ термодинаміки теплоту будемо розглядати як кількість енергії, яку система одержує (чи віддає) при контакті з іншими тілами, або шляхом опромінювання (без виконання роботи).

у межах фази можуть бути незмінними, або можуть змінюватись неперервно. Фазу або її частину можна механічно, без зміни її стану, виділити із даної системи.

Систему, що складається із однієї фази речовини, називають *гомогенною*. Якщо система складається із декількох різних гомогенних частин, то її називають *гетерогенною*. Система, що має однакові властивості у всіх частинах, називається однорідною.

Стан будь-якої макроскопічної системи може бути описаний, як правило, невеликим набором фізичних величин, які називаються макроскопічними параметрами.

Термодинамічні параметри поділяються на:

1. *Екстенсивні* – вони залежать від кількості речовини, отже, мають властивість адитивності: об'єм ( $V$ ), маса ( $M$ ), внутрішня енергія<sup>3</sup> ( $E$ ) тощо.

2. *Інтенсивні* – не є адитивними: температура ( $T$ ), тиск ( $p$ ), концентрація ( $n$ ) тощо.

Крім того, параметри можна поділити на внутрішні та зовнішні. *Зовнішні* – це ті параметри, які залежать від розташування зовнішніх тіл. *Внутрішні параметри*, при незмінних зовнішніх параметрах, залежать лише від стану системи. Якщо макроскопічні параметри змінюються, то говорять, що здійснюється термодинамічний процес.

Під процесом ми розумітимемо будь-яку зміну макроскопічних параметрів системи. Причому ця зміна може відбуватися двояко. У одному випадку, кожний новий стан системи буде рівноважним і процес зміни макропараметрів, по суті, буде процесом зміни одних рівноважних станів системи нескінченно близькими іншими рівноважними станами. Такі процеси називаються рівноважними або квазістатичними. Їх можна графічно зобразити неперервною лінією, кожна точка якої зображає рівноважний стан системи. Для того, щоб процес був рівноважним він очевидно повинен проходити дуже повільно.

---

<sup>3</sup> Повне означення цього поняття буде наведено у подальшому.

Найважливішою особливістю квазістатичного процесу є те, що його можна провести у зворотному напрямі і система побуває у всіх станах, в яких вона була при прямому напрямі процесу, і при цьому в навколишніх тілах не відбудеться ніяких змін. Тому такий процес називають також оборотним. Прикладом такого процесу є процес повільного стиснення газу в циліндрі. В цьому випадку дуже мале переміщення поршня викличе дуже мале стиснення газу, який примикає до поршня. Оскільки молекули мають велику рухливість і стикаються між собою, то вирівнювання тиску газу (та інших параметрів) у всій посудині відбувається набагато швидше, ніж стиснення поршнем, тобто газ весь час буде у рівноважному стані. Якщо тепер газ дуже поволі розширювати, то всі процеси підуть у зворотному порядку.

Якщо ж газ швидко стиснути, то стиснення газу під поршнем не встигне розповсюдитись на всю посудину. Стан газу буде нерівноважним і швидкий процес стиснення газу є нерівноважним. Нерівноважні процеси не можна провести у зворотному напрямі так, щоб система повернулася у початковий стан через всю послідовність станів, яка була при прямому процесі, і щоб при цьому ніяких змін у навколишньому середовищі не відбулося. Тому їх називають необоротними. У даному прикладі спроба обернути хід процесу на зворотній зводиться до заміни швидкого стиснення на швидке розширення. Але при швидкому стисненні безпосередньо під поршнем при одному і тому ж його положенні відносно стінок газ був більше стиснений, чим при розширенні. Тому при стисненні зовнішнє тіло, що пересуває поршень (наприклад, вантаж, що опускається) виконає іншу роботу, ніж газ, що розширюється. І коли газ повернеться у початковий стан, вантаж не повернеться на ту ж висоту. Таким чином, процеси, які відбуваються швидко – при кінцевій різниці параметрів всередині системи або системи і зовнішніх тіл, є необоротними.

При таких процесах в об'ємі системи, або на межі системи з навколишнім середовищем, один або декілька параметрів відрізняються на кінцеву величину. Вирівнювання параметрів

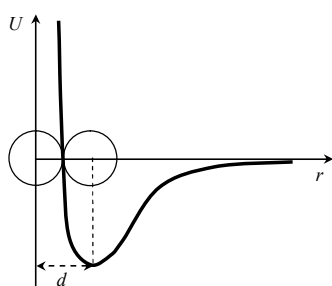
відбудеться лише через деякий час, який називається часом релаксації. Нерівноважні стани не можуть бути зображені графічно у вигляді точки в системі координат, у якій осями служать параметри системи. Тому нерівноважні процеси, які є зміною нерівноважних станів, не можна зобразити графічно. Тут можливо лише деяке умовне зображення, наприклад, у вигляді штрихів або окремих точок.

Сукупність макроскопічних параметрів (їх зазвичай невелика кількість), що визначають стан макроскопічної системи, *називається макростаном системи*. У той же час система складається з досить великої кількості молекул. Стан кожної із молекул системи описується трьома координатами і трьома проекціями швидкості (або імпульсу). Сукупність характеристик усіх молекул системи характеризує її *мікростан*. Очевидно, що між макро- і мікростаном повинна існувати однозначна залежність. Але встановити цю залежність, залишаючись у рамках термодинаміки, тобто без модельних уявлень про структуру речовини, неможливо. Тому, як уже зазначалось, для одержання зв'язку між величинами, які характеризують систему в цілому, і середніми значеннями динамічних величин окремих частинок, необхідно використовувати знання із статистичної фізики.

Основним завданням термодинаміки і статистичної фізики є вивчення властивостей термодинамічних систем (макростану) і описання процесів, які в них відбуваються (зміна макростану). У термодинамічному методі для розв'язання цієї задачі, використовуються дослідні дані про макроскопічні параметри, і на основі трьох начал (законів) термодинаміки та наслідків із них описуються процеси в термодинамічних системах та визначаються їх властивості. Для розв'язання цієї ж задачі статистичним методом необхідно створити модель внутрішньої будови системи, яка включає знання чи гіпотезу про властивості та стан руху окремих частинок (мікростан). Використовуючи цю модель, теоретично встановлюється залежність між макро- і мікростаном. У даному посібнику буде використовуватись і термодинамічний метод, і статистичний методи, тому нагадаємо деякі основні положення й

означення молекулярно-кінетичної теорії, яка основана на знаннях про внутрішню структуру матеріальних тіл.

В основі молекулярно-кінетичної теорії лежить експериментально добре обґрунтоване твердження про те, що всі речовини складаються із молекул, які знаходяться у безперервному хаотичному русі й можуть взаємодіяти між собою. Ця взаємодія може відбуватися як у вигляді притягання, так і у вигляді відштовхування. Залежність потенціальної енергії взаємодії від відстані між молекулами схематично показана на рис. 1.



*Рис. 1. Залежність енергії взаємодії молекул від відстані між ними*

Відстань ( $d$ ), на якій сили притягання і відштовхування врівноважуються (потенціальна енергія має мінімальне значення), вважається діаметром молекул. Як видно із графіка, сили притягання переважають сили відштовхування, якщо відстань між молекулами  $r$  стає більшою за діаметр молекул, і силами взаємодії можна знехтувати за умови  $r > (3 \div 4)d$ . На малих відстанях переважають сили відштовхування.

Молекули можуть складатись із атомів – найменших частинок, які зберігають властивості даного хімічного елемента. Кількість атомів у природі відносно невелика. На даний час відомо не набагато більше ніж 100 видів атомів, причому лише 92 із них зустрічаються в природі, інші одержані штучним шляхом. Атом, у свою чергу, складається з більш дрібних частинок.

Молекула – найменша частинка речовини, яка зберігає її властивості. В природі зустрічається безліч різних речовин, кожна із яких складається з однакових молекул. Отже, число видів

молекул дуже велике. Деякі речовини мають атомарну будову, наприклад, метали, інертні гази та ін. У цих випадках поняття молекули й атома співпадають.

У зв'язку з тим, що маси атомів і молекул дуже малі, їхню масу зручніше виражати не в одиницях маси (кілограм, грам і т.п.), а у відносних одиницях (відносна молекулярна або атомна маса).

**Атомна одиниця маси**  $m_0$  – це маса, що дорівнює 1/12 маси атома вуглецю  $C^{12}$ , чисельно вона дорівнює:  $m_0 = 1,66 \times 10^{-27}$  кг.

**Відносна молекулярна (атомна) маса** ( $\mu_r$ ) – це безрозмірна величина, що дорівнює відношенню маси молекули (атома) даної речовини до 1/12 маси  $m$  атома вуглецю  $C^{12}$ , тобто до атомної одиниці маси:

$$\mu_r = m/m_0. \quad (1.1)$$

Таким чином, щоб знайти масу молекули (атома) даної речовини, необхідно атомну одиницю маси ( $m_0=1,66 \times 10^{-27}$  кг) помножити на відносну молекулярну (атомну) масу.

Кількість речовини у системі СІ вимірюють одиницею, яка має назву моль.

**Моль** – це кількість речовини, яка містить стільки структурних елементів, скільки атомів знаходиться в 0,012 кг вуглецю  $C^{12}$ .

Кількість атомів у 0,012 кг вуглецю  $C^{12}$  стала, отже, й кількість структурних елементів (молекул) у молі будь-якої речовини однакова. Називається ця кількість молекул – числом Авогадро, воно дорівнює:  $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

Маса одного моля речовини називається **молярною масою**. Розмірність молярної маси (кг/моль). Масу моля (молярну масу) можна знайти, помноживши масу молекули  $m$  даної речовини на число Авогадро:

$$\mu = m \cdot N_A. \quad (1.2)$$

Часто у якості одиниці кількості речовини використовують – кіломоль. Ця одиниця у  $10^3$  разів більша за моль. Відповідно, кількість молекул у кіломолі дорівнює  $10^3 \times N_A$  і маса кіломоля (кіломолярна маса) дорівнює  $10^3 \mu$ .

Звернемо увагу на те, що маса кіломоля (при вимірюванні кількості речовини в кіломолях) і відносна молекулярна маса виражаються однаковим числом. Наприклад, відносна молекулярна маса кисню 32. Маса кіломоля кисню дорівнює:

$$\begin{aligned}\mu_{к.м} &= 10^3 \mu = 10^3 m_0 N_A \mu_r = \\ &= 10^3 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 32 = 32 \text{ кг/кмоль}.\end{aligned}$$

Але не можна ототожнювати відносну молекулярну масу (безрозмірна величина) з масою моля (розмірна величина: *кг/моль*). Разом з тим корисно запам'ятати просте правило визначення молярної маси  $\mu$ :

$$\mu = \mu_r \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}. \quad (1.3)$$

Із означення молярної маси і числа Авогадро слідує, що число молів речовини можна знайти, поділивши масу даної речовини  $M$  на молярну масу:

$$\nu = M / \mu, \quad (1.4)$$

або кількість молекул  $N$  даної речовини – на число Авогадро:

$$\nu = N / N_A. \quad (1.5)$$

У подальшому будемо часто користуватись поняттям концентрації та густини.

**Концентрація** – це фізична величина, яка чисельно дорівнює числу частинок  $N$  в одиниці об'єму  $V$ :

$$n = N / V. \quad (1.6)$$

**Густина** – це фізична величина, яка чисельно дорівнює масі  $M$  речовини в одиниці об'єму:

$$\rho = M / V. \quad (1.7)$$

Оскільки масу молекули можна визначити, якщо масу речовини поділити на число молекул  $m = M / N$ , то густина і концентрація, як це слідує із (1.6,7), пов'язані співвідношенням

$$\rho = mn. \quad (1.8)$$

Стан системи, як уже зазначалось, характеризується сукупністю фізичних величин, які називають макроскопічними параметрами (часто говорять просто – параметри). Для характеристики стану газу

досить знати три параметри – тиск ( $p$ ), об'єм ( $V$ ) і температуру ( $T$ ).

Поняття об'єму відоме з геометрії і не потребує означення.

**Тиск** – це фізична величина, що чисельно дорівнює силі, яка діє на одиницю площі поверхні, яка перпендикулярна діючій силі:

$$p = F/S. \quad (1.9)$$

Якщо сила розподілена по площі нерівномірно, то означення (2.9) потрібно вводити як локальне:

$$p = \frac{dF}{dS}, \quad (1.10)$$

де  $dF$  – це сила, яка діє (перпендикулярно) на елемент площі  $dS$ .

На відміну від об'єму й тиску, третій параметр – температура, який характеризує стан газу і стан будь-якої термодинамічної системи, не може бути введений як просте означення і потребує окремого аналізу. Такий аналіз у повній мірі може бути виконаний на основі другого закону термодинаміки. Тому у наступному параграфі ми з'ясуємо лише основні властивості температури, що слідує із аналізу дослідних даних, і які потрібні для формулювання законів термодинаміки.

### 2.1.2. Температура

З поняттям температури ми стикаємось досить часто і на основі інтуїтивних відчуттів, заснованих на повсякденних спостереженнях, маємо деяке уявлення про цю величину. Температуру тіл ми сприймаємо як характеристику міри нагріву тіл. Однак це поняття, що якісно легко сприймається, важко піддається фізичному визначенню. Справа в тому, що хоча ми володіємо здібністю у доступній нам області сприймати температуру тіл на термічний дотик і якісно порівнювати температури різних тіл, ми не маємо у своєму розпорядженні жодних методів прямого вимірювання температури. Для того ж, щоб мати непрямий метод, необхідно пов'язати температуру з іншими величинами, вимірювання яких

нам доступно. Слід також додати, що у рамках класичної фізики, є дві фізичні величини – температура та ентропія (остання буде розглядатись у подальшому), для яких не існує ніяких механічних аналогів (тобто їм не можна дати механічне тлумачення).

Якісне визначення температури, як характеристики напряму передачі енергії при контакті тіл, спирається на такі дослідні факти.

1. Якщо ізольовану систему надати саму собі, то з часом вона перейде у рівноважний стан, коли зникнуть будь-які макроскопічні процеси переносу: маси, енергії, імпульсу, заряду тощо. Таким чином, дослід дозволяє сформулювати постулат про існування рівноваги системи. Окремим випадком рівноваги є теплова рівновага.

2. Якщо дві рівноважні системи привести в контакт, при якому вони можуть обмінюватися енергією без здійснення роботи, то можуть спостерігатися наступні явища:

а) рівновага систем не порушиться – у цьому випадку говорять, що системи мають однакову температуру; б) одна із систем нагрівається, а інша охолоджується, доки не настане рівновага об'єднаної системи. Системі, яка охолоджується, прийнято приписувати вищу температуру. Таким чином, температура характеризує напрям передачі енергії при контакті тіл.

3. Нехай є три рівноважні системи  $A$ ,  $B$  і  $V$ . Якщо системи  $A$  і  $B$  окремо перебувають у стані рівноваги з системою  $V$ , то ці системи ( $A$  і  $B$ ) перебувають у стані термічної рівноваги й між собою. Цей дослідний факт дозволяє порівнювати температури різних систем, не приводячи їх у безпосередній контакт. Для цього достатньо одне із тіл (термометричне тіло), що має достатньо малу теплоємність, приводити в контакт із тілом, температуру якого вимірюють<sup>4</sup>. Після досягнення термічної рівноваги, заздалегідь проградуваний термометр, покаже вимірювану температуру. Питання про градування термометрів буде обговорюватись нижче. Ці дослідні факти говорять про те, що температура характеризує стан термодинамічної рівноваги та вказує на напрям передачі енергії без

---

<sup>4</sup> Технічний пристрій, що використовує те або інше термометричне тіло для вимірювання температури, називається термометром.

виконання роботи і є інтенсивним параметром. Крім цього, кожному стану системи відповідає певне значення температури, тому вона є функцією стану.

Температура не може бути виражена через основні величини, такі як маса, довжина, час. Тому вона сама повинна бути однією із основних фізичних величин, на базі яких відтворюються (вводяться) похідні фізичні величини.

Із молекулярної фізики також відомо, що температура є мірою інтенсивності руху молекул, причому середня кінетична енергія молекул ідеального газу пропорційна температурі  $T$ :

$$\varepsilon = \frac{3}{2}kT, \quad (1.11)$$

де коефіцієнт пропорційності  $k$  має назву – постійна Больцмана. Чисельне значення постійної Больцмана визначається експериментально і становить  $k=1,38 \cdot 10^{23}$  Дж/К.

Всі ці дослідні факти дозволяють сформулювати постулат про існування теплової рівноваги систем, яка характеризується температурою із вище перерахованими її властивостями. Цей постулат є вихідним положенням термодинаміки, інколи його називають «нульовим началом (законом) термодинаміки».

Внутрішні параметри (тиск, енергія, густина, поляризація, намагніченість та ін.) визначаються розташуванням зовнішніх тіл. Тому, із урахуванням постулату про існування температури, можна стверджувати, що в стані рівноваги всі внутрішні параметри є функціями зовнішніх параметрів і температури. Оскільки температура є мірою теплового руху, тобто, як зазначалось, між температурою й енергією руху частинок існує однозначний зв'язок, то вихідне положення термодинаміки про існування температури можна сформулювати й у такому вигляді: при термодинамічній рівновазі всі внутрішні параметри є функціями зовнішніх параметрів і енергії. Таке формулювання «нульового начала термодинаміки» особливо важливе у статистичній фізиці.

Обговоримо тепер питання про вибір тіла, яке може служити у якості термометра. При виборі термометричного тіла важливими є властивості цього тіла, за якими можна вимірювати температуру. Вони повинні відповідати наступним достатньо очевидним вимогам:

- а) давати однозначні покази температури;
- б) їх покази не повинні залежати від інших факторів, крім температури;
- в) покази повинні точно відтворюватись;
- г) виміри повинні бути достатньо простими і зручними.

Але в природі не існує тіл, властивості яких повністю відповідають перерахованим вимогам. У найбільшій мірі цим вимогам задовольняють такі властивості: об'ємне розширення, електрорушійна сила термопар, електричний опір металів (або напівпровідників) і теплове випромінювання тіл. У залежності від діапазону вимірюваних температур, використовують усі ці властивості. Наприклад, при високих температурах, коли відбувається плавлення багатьох речовин, очевидно, можна використовувати лише теплове випромінювання. При низьких температурах, внаслідок малої світимості тіл, ця властивість не придатна, і слід використовувати інші властивості. Аналогічні міркування лежать і в основі вибору самого термометричного тіла. Температури, виміряні за допомогою довільно взятих термометричних тіл, називаються емпіричними. Вибравши термометричне тіло і його властивість, яка в достатній мірі задовольняє перерахованим вище вимогам, необхідно провести градування шкали. Градування шкали, як і сам вибір термометричного тіла і його властивості, яка однозначно пов'язана із температурою й використовується для визначення останньої, є довільним. Це пояснює той факт, що у науковому світі виникло багато температурних шкал. Розглянемо температурні шкали, які набули найбільшого поширення.

У 1742 р. шведський учений Цельсій запропонував температурну шкалу, яка до цього часу широко використовується у всьому світі. За початок шкали Цельсія ( $0^{\circ}\text{C}$ ) у наш час приймається

температура плавлення льоду при нормальному тиску ( $1,05 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ). Температурі кипіння води при такому ж тиску приписується температура  $100^\circ\text{C}$ . Інтервал між цими точками розбивається на 100 рівних частин. Поширення наміченого поділу за межі вибраних стандартних (реперних) точок дозволяє отримати всю температурну шкалу.

У США та Англії широкого поширення набула шкала Фаренгейта ( $^\circ\text{F}$ ), у якій стандартними (реперними) точками є ті ж точки, що і в шкалі Цельсія, але температурі плавлення льоду приписується значення  $32^\circ\text{F}$ , а кипінню води –  $212^\circ\text{F}$ , тому цей температурний інтервал ділиться не на 100 рівних частин, як у шкалі Цельсія, а на 180.

У деяких країнах використовується шкала Реомюра ( $^\circ\text{R}$ ), в якій температурі плавлення льоду при нормальному тиску, як і в шкалі Цельсія, приписується температура  $0^\circ\text{R}$ , але температурі кипіння води, на відміну від шкали Цельсія, приписується не  $100^\circ$ , а  $80^\circ\text{R}$ .

Оскільки температура є мірою кінетичної енергії руху молекул, то вона (за фізичним змістом) повинна бути величиною додатною. Тому великим недоліком цих температурних шкал є те, що температури, які знаходяться нижче (чи набагато нижче) температури танення льоду, є від'ємними.

Досвід показує, що якщо проградувати вказаними способами декілька термометричних тіл (при використанні їх об'ємного розширення для вимірювання температури), наприклад, спирт, ртуть і воду, тобто взяти у якості реперних точок температуру плавлення льоду і кипіння води, а потім всі термометри помістити в речовину, яка має проміжну температуру, то показання різних термометрів будуть різними. Особливо курйозно поведився б при цьому термометр, який ми вирішили заповнити водою. При температурі дещо вищій, ніж точка плавлення льоду (від  $0^\circ\text{C}$  до  $4^\circ\text{C}$ ), його стовпчик стояв би не вище, а нижче за нижню реперну точку ( $0^\circ\text{C}$ ). Це пов'язано з тим, що коефіцієнт розширення сам залежить від температури, і ця залежність індивідуальна. Вода має аномалії в

поведінці коефіцієнта теплового розширення, з чим і пов'язаний відмічений курйоз.

Аналогічні ускладнення виникнуть і при використанні електрорушійної сили термопари, електричного опору металів і випромінювання тіл.

При вимірюванні температури за будь-якою із розглянутих шкал залишається відкритим питання про те, наскільки емпірична температура, виміряна за даною шкалою, є дійсно «правильною» і який критерій того, що при цьому температура  $400^\circ$  вдвічі більша, ніж  $200^\circ$ , або що інтервал від  $1200^\circ$  до  $1700^\circ$  у п'ять разів більший, ніж інтервал від  $400^\circ$  до  $500^\circ$ . Адже відношення температур різних тіл може бути, як додатним, так і від'ємним, і навіть рівним нескінченності.

Отже, наведені міркування про можливість вимірювання емпіричної температури не доводять, що повинна існувати «абсолютна» температура, яка не залежить від вибору термометричного тіла і вибору реперних точок при градуюванні шкали.

Ретельний аналіз побудови температурних шкал виконав Кельвін (У. Томсон, 1848 р.) і запропонована ним шкала температур отримала назву шкала Кельвіна ( $K$ ). На основі другого закону термодинаміки, Кельвін показав, що температура, яка вимірюється по розглянутій нижче, так званій, газовій шкалі, названою Кельвіном абсолютною термодинамічною температурою, не залежить від вибору термометричного тіла та від вибору властивості, по якій визначають температуру. Розглянемо цю шкалу більш детально.

Як раніше наголошувалося, експериментальні дослідження розріджених газів дозволили встановити, що вони (за певних умов) добре підкоряються газовим законам (Бойля-Маріотта, Гей-Люссака, Шарля), що дозволило реально існуючі гази розглядати як модель – ідеальний газ, рівняння стану якого – це рівняння Менделєєва-Клапейрона. Для ідеального газу, як показує дослід, при вимірюванні температури ( $t$ ) за будь-якою із розглянутих раніше шкал, добуток ( $pV$ ) лінійно зростає із збільшенням температури, тобто

$$pV=f(t). \quad (I)$$

Це дозволяє запровадити так звану газотермічну (газову) шкалу, на основі якої і побудована шкала Кельвіна. Для побудови газової шкали будемо використовувати експериментальні значення добутку  $pV$  для газу, що підкоряється рівнянню (I), при температурах від  $0^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ , тобто між розглянутими раніше реперними точками. При цьому добуток ( $pV$ ) при будь-якій іншій температурі лінійно залежить від температури:

$$(pV)_t = \alpha + \beta t. \quad (\text{II})$$

Записуючи це співвідношення для двох реперних температур, можна знайти константи  $\alpha$  і  $\beta$  і виразити значення довільної температури, для якої можна виміряти добуток ( $pV$ ). Легко перевірити, що ця температура ( $t$ ) виражається таким чином:

$$t = \frac{(pV)_t - (pV)_0}{(pV)_{100} - (pV)_0} \cdot 100^\circ\text{C}. \quad (\text{III})$$

Як показує дослід, для газу, який описується рівнянням (I, II), в інтервалі температур від  $0^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ , відношення  $(pV)_{100}/(pV)_0$  дорівнює 1,36608 або:

$$\frac{(pV)_{100} - (pV)_0}{(pV)_0} = 0,36608.$$

Тому рівняння (3.3) можна представити у вигляді:

$$\begin{aligned} (pV)_t &= (pV)_0 + \frac{(pV)_{100} - (pV)_0}{100} \cdot t = \\ &= (pV)_0 \left\{ 1 + \frac{(pV)_{100} - (pV)_0}{100(pV)_0} \cdot t \right\}, \end{aligned}$$

або:

$$(pV)_t = (pV)_0 (1 + 0,0036608 \cdot t). \quad (\text{IV})$$

Це рівняння дозволяє побудувати дві рівнозначні газові шкали. Якщо у якості термометричної властивості вибрати коефіцієнт об'ємного розширення при постійному тиску, то об'єм при довільній температурі ( $t$ ) буде дорівнювати:

$$V_t = V_0 (1 + 0,0036608 \cdot t). \quad (\text{V})$$

Звідси, за вимірним об'ємом, визначається температура:

$$t = \frac{V_t - V_0}{0,0036608 \cdot V_0}. \quad (\text{VI})$$

Аналогічно при  $V = \text{const}$ :

$$p_t = p_0 (1 + 0,0036608 \cdot t). \quad (\text{VII})$$

Звідси

$$t = \frac{p_t - p_0}{0,0036608 \cdot p_0}, \quad (\text{VIII})$$

де число 0,0036608, як слідує із виразів (V, VII), це величина коефіцієнта об'ємного розширення і термічного коефіцієнта тиску (див. модуль II) ідеального газу.

Таким чином, рівність коефіцієнтів об'ємного розширення і термічного коефіцієнта тиску ідеального газу, яка слідує із досліду, дозволяє побудувати дві рівнозначні газові шкали, причому дуже важливо, що вони є рівномірними. Підкреслимо, що йдеться про ідеальний газ. Із реальних газів найбільш близьким до ідеального газу є водень та гелій.

Ґрунтуючись на результатах аналізу такого газового термометра, Кельвін запропонував так звану абсолютну шкалу температур. Рівняння (VII) є рівнянням прямої лінії, що перетинає вісь абсцис (температур) у точці  $t = (-1/0,0036608)^\circ\text{C} = -273,16^\circ\text{C}$ . Оскільки у стані теплової рівноваги тиск обумовлений ударами молекул по стінці посудини при їх тепловому русі, то рівність нулю тиску означає, що при такій температурі припиняється тепловий рух. За шкалою Кельвіна ця температура приймається за абсолютний нуль температур. Величина одиниці вимірювання температури за шкалою Кельвіна і Цельсія вибирається однаковою. Отже, температурі танення льоду відповідає температура 273,16 К. Температура, виміряна за шкалою Кельвіна, називається абсолютною.

Слід зазначити, що абсолютну шкалу температур можна побудувати й на підставі рівняння (V). Однак при цьому слід внести фізично беззмістовне припущення – при температурі  $(-273,16^\circ\text{C})$  об'єм газу повинен дорівнювати нулю. Фізично це означає, що

молекули ідеального газу не мають власного об'єму. Але частинки, що не мають власного об'єму, не можуть стикатися між собою, отже, неможливий процес встановлення теплової рівноваги.

Порівняємо тепер розглянуті шкали. Позначимо температурний інтервал між температурою танення льоду і температурою кипіння води при нормальному тиску через  $\theta$ . Тоді одиниці вимірювання температури (градуси у різних шкалах) мають наступні значення:

$$^{\circ}K = ^{\circ}C = \theta / 100, \quad ^{\circ}R = \theta / 80, \quad ^{\circ}F = \theta / 180.$$

Будь-який інтервал температур  $\Delta t$  можна виразити у градусах цих шкал таким чином:

$$\Delta t(^{\circ}C) = \frac{\Delta t}{\Theta} 100; \quad \Delta t(^{\circ}K) = \frac{\Delta t}{\Theta} 100;$$

$$\Delta t(^{\circ}R) = \frac{\Delta t}{\Theta} 80; \quad \Delta t(^{\circ}F) = \frac{\Delta t}{\Theta} 180.$$

Звідси

$$\frac{\Delta t^{\circ}C}{5} = \frac{\Delta T^{\circ}K}{5} = \frac{\Delta t^{\circ}R}{4} = \frac{\Delta t^{\circ}F}{9}. \quad (\text{IX})$$

Прийmemo за початок вибраного температурного інтервалу  $\Delta t$  для температурних шкал, які розглядаються, температуру танення льоду при нормальному тиску, тобто  $t_1^{\circ}C = 0^{\circ}C$ ,  $t_1^{\circ}K = 273,16K$ ;  $t_1^{\circ}R = 0^{\circ}$ ;  $t_1^{\circ}F = 32^{\circ}$ . Тому вибраний температурний інтервал для цих шкал буде дорівнювати:  $\Delta t^{\circ}C = t^{\circ}C$ ,  $\Delta t^{\circ}K = (T - 273,16)^{\circ}K$ ,  $\Delta t^{\circ}R = t^{\circ}R$ ,  $\Delta t^{\circ}F = (t - 32)^{\circ}F$ . Тоді зв'язок (IX) між температурними шкалами набуває вигляду:

$$\frac{t^{\circ}C}{5} = \frac{(T - 273,16)^{\circ}K}{5} = \frac{t^{\circ}R}{4} = \frac{(t - 32)^{\circ}F}{9}. \quad (\text{X})$$

Це співвідношення дозволяє переводити температуру із однієї шкали в іншу.

Ретельний аналіз температурних шкал на основі другого закону термодинаміки, як уже зазначалось, виконав Кельвін і довів існування термодинамічної температури, яка не залежить від роду температурного тіла і його властивостей, і що газотермічна шкала Кельвіна, яку ми вище розглянули, якраз і є шкалою такої температури, яку він назвав абсолютною термодинамічною температурою.

На завершення зазначимо, що експериментальне вимірювання температури плавлення льоду при нормальному тиску відтворюється з меншою точністю, ніж температура так званої потрійної точки (температура рівноваги трьох фаз води: рідина-пара-лід). Тому у Міжнародній системі одиниць СІ температура визначається як термодинамічна температура, градус якої встановлюється так, щоб потрійна точка води мала температуру точно 273,16 К. За шкалою Цельсія ця температура становить  $0,15^{\circ}\text{C}$ , так що нульова точка цієї стоградусної шкали, яка відповідає температурі<sup>5</sup> танення льоду при тиску 1 атм, по абсолютній шкалі Кельвіна дорівнює 273,15 К.

Абсолютна термодинамічна шкала температур (шкала Кельвіна) застосовується у наукових дослідженнях при встановленні зв'язку між температурою та іншими фізичними величинами. Але у повсякденному житті, в технічній та навіть у лабораторній практиці досить часто користуються стоградусною шкалою Цельсія.

На практиці безпосередні вимірювання температури за термодинамічною шкалою Кельвіна виявляються дуже складними. Для цієї мети потрібно було б застосувати газовий термометр, переважно водневий або гелієвий, оскільки ці гази, в порівнянні з іншими, найбільшою мірою підкоряються законам ідеальних газів. Проте користування газовим термометром представляє великі практичні незручності. Тому на практиці для вимірювання температур використовують різні інші термометри, які, як правило, зберігають достатньо високу точність у відносно вузьких температурних інтервалах. Для градування таких термометрів було вибрано декілька постійних опорних точок, відтворення яких у лабораторних умовах не викликає великих труднощів. Одна із цих точок задається самим визначенням термодинамічної шкали – це потрійна точка води, якій приписана незмінна температура 273,16 К. Останні точки встановлені на основі можливо ретельніших вимірювань. Всі ці точки є температурами фазових переходів при

---

<sup>5</sup> При розв'язуванні задач зазвичай відмінністю температури танення льоду і потрійної точки води ( $0,01^{\circ}$ ) нехтують, більш того – приймають ці температури рівними  $273^{\circ}\text{C}$ .

нормальному тиску (одна *атм.*) У якості таких прикладів реперних точок вибрані наступні точки:

– точка кипіння кисню	– 182,97°C;
– точка кипіння води	– 100°C;
– точка тверднення цинку	– 419,505°C;
– точка кипіння сірки	– 444,6°C;
– точка тверднення срібла	– 960,8°C;
– точка тверднення золота	– 1064,4°C.

Проградуйовані таким чином термометри мають так звану практичну шкалу температур і використовуються у техніці та практичній діяльності науково-дослідних лабораторій.

Ретельний аналіз температурних виконав Кельвін і довів існування термодинамічної температури, яка не залежить від роду температурного тіла і його властивостей, і – що газотермічна шкала, яку ми вище розглянули, якраз і є шкалою такої температури. Температуру, виміряну за шкалою Кельвіна, називають абсолютною термодинамічною температурою.

### *Запитання для самоперевірки*

1. Наведіть загальну порівняльну характеристику термодинамічного та статистичного методів.
2. Поясніть відмінність понять: термодинамічна система і механічна система. Наведіть можливу класифікацію термодинамічних параметрів.
3. Дайте означення моля, густини, концентрації, тиску.
4. Які дослідні дані дозволяють дати якісне формулювання поняття «температура»?
5. Охарактеризуйте найбільш відомі температурні шкали.
6. Обґрунтуйте формулу, яка дозволяє вести перерахунок температур між різними температурними шкалами.
7. Охарактеризуйте практичну шкалу температур.

## **2.2. Заняття №2 (семінар)**

### **Тема: Закон Максвелла про розподіл молекул за швидкостями**

#### **План**

- 2.2.1. Елементи теорії ймовірностей<sup>6</sup>
- 2.2.2. Розподіл Максвелла
  - 2.2.2.1. Розподіл молекул за компонентами та модулем швидкості
  - 2.2.2.2. Характеристичні швидкості
  - 2.2.2.3. Розподіл молекул за відносною швидкістю

#### **Теоретичний матеріал**

В подальшому ми розглянемо загальний статистичний метод дослідження термодинамічних систем, розроблений американським фізиком Гіббсом, який можна використовувати як для класичних, так і для квантових систем. На даному занятті, для полегшення сприйняття загального методу Гіббса, розглянемо класичний приклад статистичного описання процесів у системах з великою кількістю частинок, які хаотично рухаються, зіштовхуються між собою та стінками посудини, і тому значення їх динамічних характеристик є випадковими. При розгляді цього прикладу метод Гіббса ми не будемо застосовувати, але статистичні ідеї будуть домінуючими.

#### **Розподіл молекул ідеального газу за швидкостями**

Молекули газу безперервно й хаотично рухаються, дуже часто ( $\approx 10^9$  разів в секунду) зазнають зіткнень між собою та зі стінками посудини. В процесі цих зіткнень хаотично змінюється як величина, так і напрямок швидкості, а значить і кінетична енергія та імпульс молекул, які залежать від швидкості. Тому характеристики стану окремих молекул є випадковими величинами і для описуваних випадкових величин і їх розподілу за можливими своїми значеннями потрібно в першу чергу згадати деякі елементи теорії ймовірності.

---

<sup>6</sup> Для додаткового читання.

### 2.2.1. Елементи теорії ймовірностей<sup>7</sup>

Подією називають будь-яке явище, яке відбулося або могло відбутися. Всі події можна розділити на закономірні та випадкові. Наприклад, при киданні грального кубика (кубика із цифрами 1, 2, ..., 6) обов'язково одна із цифр буде зверху. Тому подія, яка полягає в тому, що при киданні кубика випаде одна із цифр – це закономірна подія. Але всі цифри рівноправні і подія, яка полягає у тому, що при киданні кубика випаде конкретна цифра, наприклад 4, є випадковою подією і заздалегідь не можна вказати результат випадання конкретної цифри. Аналогічно буде при киданні монети – у кожному досліді може випасти герб або цифра. У той же час, якщо зробити дуже велику кількість кидань монети, то приблизно у половині випадків випаде герб, а у випадку грального кубика – кожна із цифр випаде приблизно 1/6 разів. Частоту появи випадкової події характеризують її ймовірністю.

Ймовірність  $\omega$  очікуваної випадкової події визначається границею відношення числа появ цієї події  $\Delta N$  до загального числа всіх подій  $N$ , коли останнє необмежено зростає:

$$\omega = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta N}{N}. \quad (I)$$

У розглянутих прикладах з кубиком та монетою ймовірність появи в одному досліді конкретної цифри дорівнює 1/6, а герба – 1/2.

Із визначення ймовірності слідує межі її значень:  $0 \leq \omega \leq 1$ .

Якщо  $\omega = 0$ , то подія не відбувається (подія неможлива), якщо  $\omega=1$ , то подія відбудеться (достовірна подія). Якщо відома ймовірність події  $\omega$  і число всіх можливих подій  $N$ , то число очікуваних подій  $Z$  приблизно дорівнює:

$$Z \approx \omega N. \quad (II)$$

Події  $A$  і  $B$  називаються несумісними (взаємовиключними), якщо настання події  $A$  виключає настання події  $B$ . Наприклад, випадання герба виключає випадання цифри при киданні монети.

---

<sup>7</sup> Для додаткового читання.

Ймовірність появи однієї із двох несумісних подій ( $A$  або  $B$ ) дорівнює сумі ймовірностей кожної із цих подій (теорема додавання ймовірностей):

$$\omega_{(A+B)} = \omega_{(A)} + \omega_{(B)}. \quad (\text{III})$$

Наприклад, ймовірність того, що при киданні грального кубика випаде цифра 1 або 3 дорівнює:  $\omega(1 \text{ або } 3) = \omega(1) + \omega(3) = \frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{1}{3}$ .

Із теореми про додавання ймовірностей слідує, що сума ймовірностей всіх несумісних подій дорівнює одиниці:

$$\sum \omega_i = 1. \quad (\text{IV})$$

Це співвідношення називається умовою нормування ймовірностей. У випадку грального кубика, наприклад, ймовірність того, що випаде хоча б одна цифра, дорівнює:  $\frac{1}{6} + \frac{1}{6} + \frac{1}{6} + \frac{1}{6} + \frac{1}{6} + \frac{1}{6} = 1$ .

Особливу роль у фізиці мають так звані незалежні події, тобто події, настання яких не залежить від того, наступили чи ні інші події. Наприклад, подія, яка полягає в тому, що баскетболіст попадає м'ячем у кільце, і подія, яка полягає в тому, що йому випав парний проїзний квиток, це незалежні події.

Ймовірність складної події, яка полягає у тому, що незалежні події наступили, визначається теоремою множення ймовірностей. Нехай є дві незалежні події, ймовірність яких  $\omega_{(A)}$  і  $\omega_{(B)}$ . Тоді ймовірність складної події  $\omega_{(A,B)}$  дорівнює добутку ймовірностей незалежних подій, через які складна подія реалізується:

$$\omega_{(A,B)} = \omega_{(A)} \cdot \omega_{(B)}. \quad (\text{V})$$

Наприклад, із 10 кидків баскетболіст 7 разів влучає в кільце. Ймовірність влучення приблизно<sup>8</sup> дорівнює  $7/10$ . Ймовірність придбання парного або непарного проїзного квитка –  $1/2$ . Тоді ймовірність (складної події) того, що він купить парний квиток і потім попаде м'ячем у кільце, дорівнює:  $\frac{7}{10} \cdot \frac{1}{2} = \frac{7}{20}$ .

<sup>8</sup> Приблизно – тому що не повністю виконується означення (6.1).

При вимірюванні фізичних величин кожний вимір дає випадкове значення вимірюваної величини, тому використовують їх середнє значення. Якщо вимірювана величина  $N_1$  раз приймає значення  $x_1$ ,  $N_2$  рази –  $x_2$  і т.д., то середнє значення визначається формулою:

$$\langle x \rangle = \frac{N_1 x_1 + N_2 x_2 + \dots + N_k x_k}{\sum N_i} = \frac{\sum_1^k N_i x_i}{N} = \sum_1^k \frac{N_i}{N} x_i.$$

Але відношення  $\frac{N_i}{N}$  при достатньо великій загальних вимірів  $N$  – це ймовірність значення величини  $x_i$ , тоді середнє значення величини  $x$  буде визначатись за формулою:

$$\langle x \rangle = \sum_1^k \omega_i x_i. \quad (2.1)$$

Якщо вимірювана величина  $x$  приймає неперервний ряд значень і  $d\omega$  – ймовірність того, що величина  $x$  приймає значення в межах від  $x$  до  $x+dx$ , то середнє значення величини  $x$  буде дорівнювати

$$\langle x \rangle = \int x d\omega. \quad (2.2)$$

Як і у випадку дискретних значень, сума ймовірностей при неперервній зміні вимірюваної величини нормується одиницею  $\int d\omega = 1$ . Це означає, що величина  $x$  приймає хоча б одне із своїх можливих значень.

Розглянуті елементи теорії ймовірності дуже часто використовуються в статистичній фізиці, тому що молекули безперервно й хаотично рухаються, зіштовхуючись одна з одною та стінками, змінюють свою швидкість як за величиною, так і за напрямком. В зв'язку з цим швидкість молекули, її компоненти, імпульс та його компоненти, кінетична енергія завжди є випадковими величинами. Однак, незважаючи на випадковість їх значень, у газі в стані рівноваги повинен існувати цілком певний розподіл молекул за згаданими фізичними величинами. Встановити розподіл молекул, наприклад, за швидкістю, це значить вказати, яке число (або доля, частина) молекул мають швидкість у певному інтервалі швидкостей.

Якщо відомо число (або доля) молекул у кожному інтервалі можливих швидкостей, то тим самим буде повністю заданий розподіл молекул за швидкістю. Цей розподіл аналітично визначається деякою функцією, яка називається функцією розподілу. З'ясуємо її зміст. Нехай кількість молекул в одиниці об'єму  $n$ , кількість молекул в одиниці об'єму, які мають швидкість від  $v$  до  $v + dv$ , позначимо  $dn$ . Ця кількість молекул буде тим більшою, чим більша концентрація  $n$ , чим більший інтервал  $dv$  швидкості і буде залежати від того, де взятий цей інтервал (за аналогією з тим, що кількість людей, віком від 20 до 25 років не дорівнює кількості людей у віці від 100 до 105 років, хоча інтервал – 5 років – однаковий). Тому можна записати:  $dn \sim n$  і  $dn \sim dv$  або:  $dn = cndv$ , де  $c$  – коефіцієнт пропорційності, який залежить від швидкості, тобто  $c$  є функцією швидкості  $c = f(v)$ . Це і є функція розподілу молекул за швидкістю. Тоді кількість молекул в одиниці об'єму, які мають швидкість від  $v$  до  $v + dv$ , запишеться у вигляді:  $dn = f(v)ndv$ , звідси

$$\frac{dn}{n} = f(v)dv. \quad (\text{VI})$$

Ліва частина цього виразу при досить великій кількості молекул – це ймовірність того, що деяка молекула має швидкість, величина якої знаходиться в інтервалі від  $v$  до  $v + dv$ , тобто ця ймовірність буде дорівнювати:

$$d\omega = f(v)dv. \quad (\text{VII})$$

Аналогічний вираз можна записати для молекул,  $x$  – компонента швидкості яких, наприклад, має значення від  $v_x$  до  $v_x + dv_x$ :

$$d\omega_{v_x} = \left( \frac{dn}{n} \right) = f(v_x)dv_x. \quad (\text{VIII})$$

Оскільки (за означенням ймовірності) величина  $\frac{dn}{n}$  у формулі (VI) – це ймовірність того, що будь-яка молекула в одиниці об'єму має швидкість від  $v$  до  $v + dv$ , то функція розподілу

$f(v) = \frac{dn}{n \cdot dv} = \frac{d\omega}{dv}$  є величиною ймовірності в інтервалі  $dv$ , тобто є густиною ймовірності<sup>9</sup>.

Аналогічні міркування можуть бути проведені при обговоренні функцій розподілу за іншими фізичними (і не фізичними) величинами, наприклад, розподіл людей за зростом, віком, масою тощо.

Встановлення явного вигляду функції розподілу є досить важливим завданням, тому що за відомою функцією розподілу будь якої фізичної величини  $x$  можна визначити середнє значення цієї величини (див. формули (1.12,13)).

### 2.2.2. Розподіл Максвелла

Молекули газу перебувають у стані безперервного хаотичного руху й дуже часто зазнають зіткнень між собою та стінками посудини. Тому значення всіх динамічних характеристик молекул (швидкість, імпульс, кінетична енергія та ін.) у кожен момент часу є випадковими величинами. Але в стані термодинамічної рівноваги, коли відсутні макроскопічні потоки переносу маси, енергії, імпульсу тощо, зміна динамічних характеристик однієї частини молекул повинна компенсуватись такою ж зміною цих величин іншої частини молекул. Це означає, що в стані термодинамічної рівноваги в газі (та в інших макроскопічних системах, які описуються статистичними закономірностями і в них виконуються закони збереження) повинен існувати цілком закономірний розподіл молекул за динамічними характеристиками.

Вперше питання про розподіл молекул за компонентами та модулем швидкості розв'язав Максвелл у 1859 році.

---

<sup>9</sup> Вираз  $f(v) = \frac{d\omega}{dv}$  не має змісту похідної. Величини  $d\omega$  і  $dv$  потрібно розглядати як відповідно нескінченно малу ймовірність, яка відповідає нескінченно малому інтервалу швидкості.

Зазначимо, що в середині XIX століття саме уявлення про молекули та атоми було лише гіпотетичним, а про експериментальне дослідження розподілу молекул за швидкостями й мови не велось. Незважаючи на це, з чисто гіпотетичних, але фізично правдоподібних, міркувань Максвелл правильно розв'язав задачу про розподіл молекул за швидкостями і його результати були перевірені в дослідах Штерна у 1920 році.

### 2.2.2.1. Розподіл молекул за компонентами та модулем швидкості

Розглянемо, які фізичні міркування можуть привести до встановлення максвеллівського закону розподілу молекул за швидкостями. Насамперед зазначимо, що рух молекул газу є хаотичним (про це говорять численні досліди; наприклад, тиск газу на всі стінки посудини і окремі її ділянки однаковий), тому функція розподілу не повинна залежати від напрямку руху. Але, оскільки вона є функцією швидкості, то, без сумніву, повинна залежати від швидкості. Ця залежність не може бути лінійною, оскільки швидкість – величина векторна і у випадку лінійної залежності була б залежність функції розподілу від напрямку швидкості. Тому можемо постулювати, що функція розподілу молекул за швидкостями може мати вигляд  $f = f(v^2)$ .

Виходячи із ймовірнісних викладок, які відомі з теорії ймовірностей (див. п.1.1), приходимо до висновку, що кількість молекул, швидкості яких знаходяться в інтервалі від  $v$  до  $v + dv$  тобто ймовірність того, що довільно взята молекула має швидкість у зазначеному інтервалі, буде виражатися формулою

$$d\omega = f(v)dv. \quad (I)$$

Аналогічні формули можна записати й для розподілу молекул за проекціями швидкості:

$$\begin{aligned}
 d\omega_{v_x} &= f(v_x)dv_x, \\
 d\omega_{v_y} &= f(v_y)dv_y, \\
 d\omega_{v_z} &= f(v_z)dv_z.
 \end{aligned}
 \tag{II}$$

Причому у цих виразах аналітичний вид функцій  $f(v_x)$ ,  $f(v_y)$  і  $f(v_z)$  повинен бути однаковий, тому що рух молекул хаотичний і всі напрямки рівноправні. Крім цього, по цій же причині, досить правдоподібним є те, що ймовірність деякої молекули мати проекцію  $v_x$ , яка лежить в інтервалі від  $v_x$  до  $v_x + dv_x$  не залежить від того, які в цієї молекули дві інші проекції швидкості. Тобто, ми маємо справу з незалежними подіями, за допомогою яких реалізується складна подія – швидкість молекули знаходиться в інтервалі від  $v$  до  $v + dv$ . Тому можна застосувати теорему про множення ймовірностей:

$$d\omega_v = f(v_x)dv_x f(v_y)dv_y f(v_z)dv_z \tag{III}$$

або

$$f(v)dv = f(v_x)dv_x f(v_y)dv_y f(v_z)dv_z. \tag{IV}$$

Якщо умовно звести початки векторів швидкості усіх молекул в одну точку, то вони утворять сферичний „їжачок» і, оскільки рух молекул хаотичний, то швидкості молекул в інтервалі від  $v$  до  $v + dv$  потраплять в об'єм кульового прошарку товщиною  $dv$  (рис. 2). При цьому їх проекції попадають у відповідні інтервали своїх значень, наприклад, від  $v_x$  до  $v_x + dv_x$ .

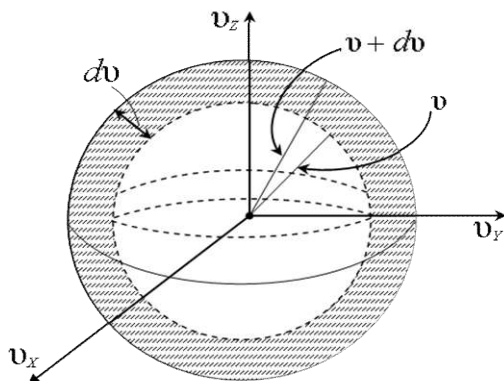


Рис.2. Фазовий простір швидкостей

Таким чином, можна розглядати гіпотетичний декартовий тривимірний простір, у якому вимірами (осями координат) будуть проекції швидкості  $v_x, v_y, v_z$ . У такому просторі інтервали значень проекцій швидкостей молекул (від  $v_x$  до  $v_x + dv_x$ ; від  $v_y$  до  $v_y + dv_y$ ; від  $v_z$  до  $v_z + dv_z$ ) утворюють кульовий прошарок, який можна розглядати як елемент об'єму. Елемент об'єму в декартовій системі координат у такому просторі буде виражатись аналогічно елементу об'єму звичайного тривимірного простору ( $dx dy dz$ ), тобто він дорівнює  $dv_x dv_y dv_z$ .

З іншого боку, оскільки кінець векторів швидкості молекул, які мають швидкість обмежену інтервалом від  $v$  до  $v + dv$ , попадають в кульовий прошарок товщиною  $dv$ , то під множником  $dv$  у виразі (I) потрібно розуміти не просто нескінченно малий інтервал швидкості, а величину об'єму  $dv_x dv_y dv_z$  цього прошарку в просторі, у якому осями координат є  $v_x, v_y, v_z$ .

Тому, виконавши відповідні скорочення, вираз (IV) можна записати у вигляді:

$$f(v) = f(v_x) f(v_y) f(v_z). \quad (V)$$

Якщо прологарифмувати цей вираз ( $\ln f(v) = \ln f(v_x) + \ln f(v_y) + \ln f(v_z)$ ), а потім результат продиференціювати відповідно по  $v_x, v_y, v_z$ , то одержимо:

$$\begin{aligned} \frac{1}{f(v)} \frac{df(v)}{dv} \frac{\partial v}{\partial v_x} &= \frac{1}{f(v)} \frac{df(v)}{dv} \frac{v_x}{v} = \frac{1}{f(v_x)} \frac{df(v_x)}{dv_x}, \\ \frac{1}{f(v)} \frac{df(v)}{dv} \frac{\partial v}{\partial v_y} &= \frac{1}{f(v)} \frac{df(v)}{dv} \frac{v_y}{v} = \frac{1}{f(v_y)} \frac{df(v_y)}{dv_y}, \\ \frac{1}{f(v)} \frac{df(v)}{dv} \frac{\partial v}{\partial v_z} &= \frac{1}{f(v)} \frac{df(v)}{dv} \frac{v_z}{v} = \frac{1}{f(v_z)} \frac{df(v_z)}{dv_z}, \end{aligned}$$

Тут використано те, що  $\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{\partial \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}}{\partial v_x} = \frac{v_x}{v}$  і тому подібне.

Останні вирази можуть бути подані у вигляді:

$$\frac{1}{f(v)} \frac{df(v)}{v dv} = \frac{1}{f(v_x)} \frac{df(v_x)}{v_x dv_x} = \frac{1}{f(v_y)} \frac{df(v_y)}{v_y dv_y} = \frac{1}{f(v_z)} \frac{df(v_z)}{v_z dv_z}.$$

Записана рівність означає, що функції різних аргументів ( $v, v_x, v_y, v_z$ ) збігаються у всій області, на якій вони визначені. Це можливе лише у тому випадку, якщо всі вони дорівнюють одній і тій же сталій величині. Для спрощення викладок позначимо цю сталу ( $-2\beta$ ). Тоді можна записати:

$$\frac{1}{f(v)} \frac{df(v)}{v dv} = \frac{1}{f(v_x)} \frac{df(v_x)}{v_x dv_x} = \frac{1}{f(v_y)} \frac{df(v_y)}{v_y dv_y} = \frac{1}{f(v_z)} \frac{df(v_z)}{v_z dv_z} = -2\beta.$$

Інтегруючи ці вирази, маємо:

$$f(v) = Z e^{-\beta v^2}, \quad f(v_x) = Z_0 e^{-\beta v_x^2}, \\ f(v_y) = Z_0 e^{-\beta v_y^2}, \quad f(v_z) = Z_0 e^{-\beta v_z^2}.$$

Постійні інтегрування  $Z_0$  для функцій розподілу, які відносяться до різних проекцій швидкості взяті рівними, тому що для них вигляд функцій повинен бути однаковим. Очевидно також, що  $Z=Z_0^3$ .

Постійну  $Z_0$ , отже, й  $Z$ , визначимо з умови нормування

ймовірності:  $Z_0 \int_{-v_x^{\min}}^{+v_x^{\max}} e^{-\beta v_x^2} dv_x = 1.$

Із зростанням величини  $v_x$  експонента, яка стоїть під знаком інтеграла, швидко зменшується. Тому межі інтегрування можна замінити на  $(\pm \infty)^{10}$ , що еквівалентно додаванню нульових доданків в інтегральній сумі. Тому останній вираз можна записати наступним чином:

$$Z_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta v_x^2} dv_x = 1.$$

<sup>10</sup> Максимальне значення швидкості довільного матеріального об'єкту обмежується в спеціальній теорії відносності швидкістю світла  $c=3 \cdot 10^8$  м/с. Проте, при таких і більших значеннях швидкості, якщо б вони існували в природі, величина експоненти в формулах розподілу набувала б практично нульових значень. Тому завжди при інтегруванні з використанням цих формул можна виконувати граничний перехід до  $(\pm \infty)$ , який в подальшому будемо виконувати без додаткових пояснень.

Одержаний інтеграл є одним із інтегралів Пуассона (див. Додаток 5) і він дорівнює  $\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$ . Тому маємо:

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}}, \quad Z = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2}. \quad (\text{VI})$$

Таким чином, можна записати функції розподілу за проекціями швидкості у вигляді:

$$f(v_x) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta v_x^2}, \quad f(v_y) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta v_y^2}, \quad f(v_z) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta v_z^2}. \quad (\text{VII})$$

Підставляючи ці вирази в (III), одержимо ймовірність того, що довільно взята молекула має швидкість, яка належить до інтервалу від  $v$  до  $v+dv$ :

$$d\omega = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v^2} dv_x dv_y dv_z. \quad (\text{VIII})$$

У сферичній системі координат елемент об'єму дорівнює  $dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\alpha$ . У випадку кульового прошарку інтегрування по  $\alpha$  і  $\theta$  дає  $4\pi$ , тому цей об'єм буде дорівнювати  $(4\pi r^2 dr)$ . У даному випадку радіусом кульового прошарку є величина швидкості  $v$ . Отже об'єм кульового прошарку, в який попадають кінці векторів швидкості молекул, що мають модуль швидкості від  $v$  до  $v+dv$  буде дорівнювати  $(4\pi v^2 dv)$ . Тому у виразі (VIII) можна зробити заміну:  $dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv$  і в ньому залишиться невизначеною константа  $\beta$ . Для її визначення розрахуємо тиск газу.

В результаті ударів молекул ділянка площі  $dS$  стінки посудини за час  $dt$  одержить імпульс:  $dP = 2nmdSdt \int_0^{v_x^{\max}} v_x^2 d\omega_{v_x}$ .

Використовуємо (VII) і змінимо верхню границю на нескінченність. Після інтегрування одержимо вираз для тиску газу:

$$p = \frac{dP}{dSdt} = \frac{mn}{2\beta}.$$

Порівнюючи знайдений тиск з відомим із досвіду виразом для тиску ідеального газу  $p = nkT$ , знаходимо невідому сталу:  $\beta = \frac{m}{2kT}$ .

Таким чином, розподіл молекул за модулем та компонентами швидкості остаточно можна записати у вигляді:

$$d\omega_v = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv; \quad (2.3)$$

$$d\omega_{v_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x. \quad (2.4)$$

За аналогією (2.4) можна записати розподіл молекул для проекцій швидкості на інші осі.

Функції розподілу за проекціями та модулем швидкості молекул, як це слідує із формул (2.3, 2.4), мають вигляд:

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}, \quad (2.5)$$

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (2.6)$$

Графіки функцій розподілу за компонентами та модулем швидкості наведені на рис. 3.

Відмітимо, що величина  $f(v)dv$  у вибраній на рис. 3, б системі координат, чисельно дорівнює площі криволінійної трапеції висотою  $f(v)$ , основа якої опирається на інтервал швидкості  $dv$ . Згідно з (2.3), ця площа чисельно дорівнює ймовірності того, що довільно взята молекула газу має швидкість, величина якої знаходиться в інтервалі від  $v$  до  $v + dv$ . Тому вся площа під кривою розподілу

дорівнює одиниці:  $\int_0^{\infty} f(v)dv = 1$ .

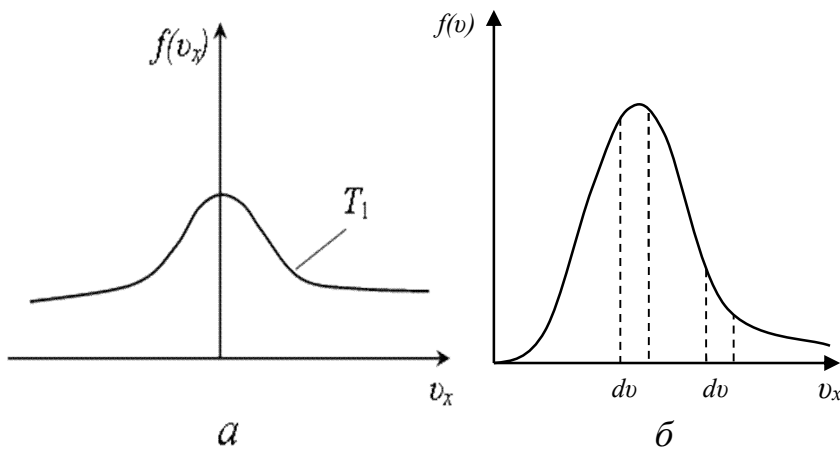


Рис.3. Графік залежності функції розподілу молекул за проекціями (а) та модулем швидкості (б).

Як бачимо із рис. 3, б графік функції  $f(v)$  проходить через початок координат і це означає, що у газі практично немає нерухомих молекул. В області великих швидкостей графік  $f(v)$  асимптотично наближається до осі абсцис. Це говорить про те, що в газі також мало молекул, які мають дуже велике значення швидкості. Найбільша доля молекул мають швидкості, які лежать в інтервалі, що відповідає максимуму кривої розподілу.

Оскільки між швидкістю молекул та імпульсом і кінетичною енергією існує однозначний зв'язок, то можна встановити й розподіл молекул за імпульсом (і його проекціями) та за кінетичною енергією.

В подальшому ми розглянемо розподіл молекул за швидкостями з більш загальних позицій – як наслідок розподілу Гіббса. При цьому нам не потрібно буде використовувати штучні побудови для визначення константи  $\alpha$ , як це було зроблено у даному параграфі.

### 2.2.2.2. Характеристичні швидкості

Розподіл молекул за модулем швидкості показує, що швидкість будь-якої молекули може мати значення в інтервалі від 0 до будь-яких великих значень<sup>11</sup>. Тому для аналізу швидкостей молекул

<sup>11</sup> Як уже раніше відзначалось, граничною швидкістю є швидкість світла у вакуумі  $c=3 \cdot 10^8$  м/с.

різних газів (або одного і того ж газу, але при різних температурах) необхідно вибрати деякі швидкості, які мають однаковий фізичний зміст для різних газових систем. Такі швидкості одержали назву характеристичних. До них відносяться: найбільш ймовірна, середня та середньоквадратична швидкості. Читачам пропонується одержати вираз для визначення характеристичних швидкостей самостійно.

**Найбільш ймовірна швидкість.** Її фізичний зміст можна з'ясувати із графіка функції розподілу (рис. 3, б). Виберемо на осі абсцис декілька рівних інтервалів швидкості  $d\nu$ . Оскільки добуток  $f(\nu)d\nu$  чисельно дорівнює площі під кривою розподілу, а величина  $\frac{dn}{n} = d\omega = f(\nu)d\nu$ , визначає долю молекул, швидкість яких потрапляє в кожний із вибраних інтервалів, то зрозуміло, що найбільша доля молекул має швидкість в інтервалі  $d\nu$ , який відповідає максимуму кривої розподілу. Тому швидкість, яка відповідає максимуму, називають найбільш ймовірною  $\nu_{ім}$ . Але не можна говорити, що найбільш ймовірна швидкість  $\nu_{ім}$  це швидкість, яку має найбільша кількість молекул. У дійсності точно таку швидкість може не мати жодна молекула.

**Відповідь:** 
$$\nu_{ім} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}.$$

**Середню швидкість**  $\langle \nu \rangle$  можна знайти, використовуючи означення середнього (див. вираз 3.2) і функцію розподілу (3.6):

**Відповідь:** 
$$\langle \nu \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \text{ або } \langle \nu \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}.$$

**Середню квадратичну швидкість** введемо за означенням:

$$\nu_{кв} = \sqrt{\langle \nu^2 \rangle}.$$

Значення середнього квадрата швидкості  $\langle v^2 \rangle$  можна знайти аналогічно середній арифметичній швидкості.

**Відповідь:**  $v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}},$

Із одержаних виразів слідує, що всі характеристичні швидкості прямо пропорційні  $\sqrt{T}$  і  $\frac{1}{\sqrt{m}}$ , тобто з ростом температури вони зростають і при тій же температурі легкі молекули мають більшу швидкість. Але середня кінетична енергія молекул  $\tilde{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$  залежить лише від температури.

### 2.2.2.3. Розподіл молекул за відносною швидкістю

Характерною ознакою розподілу Максвелла за швидкостями є те, що для даного газу він залежить лише від температури. Причому із збільшенням температури максимум кривої розподілу буде зміщуватися у напрямку більших швидкостей (тому що при зростанні температури збільшується найбільш ймовірна швидкість). При цьому максимум кривої знижується, але площа під кривою залишається рівною одиниці. Для однієї і тієї ж температури максимум кривої розподілу різних газів зміщується у напрямку малих швидкостей по мірі переходу від газу з меншою до газу з більшою молярною масою (при тій же нормованій площі). Можна записати розподіл Максвелла у вигляді, який не залежить ні від роду газу, ні від температури. Це так званий розподіл молекул за відносною швидкістю. Його можна одержати із розподілу молекул за модулем швидкості (10.3), ввівши

означення відносної швидкості  $u$ :  $u = \frac{v}{v_{\text{ім}}}$ . Звідси  $dv = v_{\text{ім}} du$ , після

підстановки цих виразів у розподіл за швидкістю (10.3) одержимо функцію розподілу молекул за відносною швидкістю:

$$f(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2}.$$

Доля молекул, відносна швидкість яких лежить в інтервалі від  $u$  до  $u + du$ , буде визначатися рівнянням

$$\left( \frac{dn}{n} \right)_u = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 \cdot e^{-u^2} du.$$

Із останніх виразів бачимо, що ні функція розподілу за відносною швидкістю, ні доля молекул, відносна швидкість яких лежить у заданому інтервалі, не залежить від температури та роду газу.

### **Практичні завдання для самостійного розв'язування:**

1. Доведіть формули розподілу молекул за модулем та проекціями імпульсу
2. Доведіть формули розподілу молекул за модулем та проекціями кінетичної енергії
3. Визначити невідому сталу  $\alpha$  в (VIII) з використанням очевидної рівності:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3kT}{2} = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2}.$$

## 2.3-4. Заняття №3-4 (практикум з розв'язування задач)

### Тема: Закон Максвелла про розподіл молекул за швидкостями

#### План

1. Характеристичні швидкості.
2. Розподіл молекул за відносною швидкістю.

#### Основні формули, які використовуються при розв'язуванні задач з теми «Розподіл Максвелла»

Розрахунок середніх значень випадкових величин:

$$\langle x \rangle = \sum_1^k \omega_i x_i. \quad (1)$$

$$\langle x \rangle = \int x d\omega. \quad (2)$$

Визначення ймовірності значення швидкості та проекції швидкості:

$$\frac{dn}{n} = f(v) dv. \quad (3)$$

$$d\omega = f(v) dv. \quad (4)$$

$$d\omega_{v_x} = \left( \frac{dn}{n} \right) = f(v_x) dv_x. \quad (5)$$

$$d\omega_v = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv; \quad (6)$$

$$d\omega_{v_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x. \quad (7)$$

Функції розподілу

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}, \quad (8)$$

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (9)$$

Умова нормування ймовірності:

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1. \quad (10)$$

Найбільш ймовірна швидкість:

$$v_{im} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}. \quad (11)$$

Середню швидкість:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \text{ або } \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}. \quad (12)$$

Середню квадратичну швидкість:

$$v_{kv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}, \quad (13)$$

Середня кінетична енергія молекул:

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT \quad (14)$$

Функція розподілу молекул за відносною швидкістю

$$f(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2}. \quad (15)$$

## Приклади розв'язування типових задач на розподіл Максвелла

**Приклад 1.** Обчислити кількість молекул в ідеальному газі, у яких  $x$ -ва компонента швидкості лежить в інтервалі  $0 \leq v_x \leq v_x^*$ , де  $v_x^*$  – значення, яке задається.

**Розв'язок.** Шукану кількість частинок  $\Delta N$  визначимо із розподілу молекул за проекціями швидкості:

$d\omega_{v_x} = \frac{dN}{N} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x$ , який визначає ймовірність того, що

довільно взята молекула має проекцію швидкості  $v_x$ , яка лежить в інтервалі від  $v_x$  до  $v_x + dv_x$ . Тому, очевидно,

$$\Delta N = N \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_0^{v_x^*} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x.$$

Для розрахунку інтеграла, зробимо заміну  $x = \frac{v_x}{\sqrt{\frac{2kT}{m}}}$ . Одержимо:

$$\Delta N = \frac{N}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x^*} e^{-x^2} dx, \text{ де } x^* = \frac{v_x^*}{\sqrt{\frac{2kT}{m}}}.$$

Функція, яка визначається виразом виду  $f(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$ ,

називається інтегралом ймовірності. Значення його протабульовані й наведені в таблицях (див додаток 2). Отже, по заданому значенню  $v_x^*$

можна розрахувати  $x^*$ . Потім у вказаній таблиці – знайти значення інтеграла ймовірності  $f(x^*)$  і шукана кількість молекул буде

дорівнювати:  $\Delta N = \frac{N}{2} f(x^*)$ .

**Приклад 2.** Підрахувати молю молекул ідеального газу, швидкості яких знаходяться в інтервалі  $0 \leq v \leq v_{im}$ .

**Розв'язок:** Відповідь на запитання задачі дає розподіл

Максвелла:  $d\omega_v = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$ , де  $d\omega_{v_x} = \frac{dN}{N}$  – це доля молекул, швидкості яких знаходяться в інтервалі від деякого значення  $v$  до  $v+dv$ .

Отже, доля молекул швидкості яких знаходяться в шуканому інтервалі ( $0 \leq v \leq v_{im}$ ) визначиться інтегруванням розподілу Максвелла в межах ( $v=0$  і  $v=v_{im}$ ).

$$\frac{\Delta n}{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{v_{im}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (I)$$

Доля таких молекул чисельно дорівнює заштрихованій на рис. 4 площі (вся площа під кривою розподілу дорівнює одиниці. Самостійно це обґрунтувати).

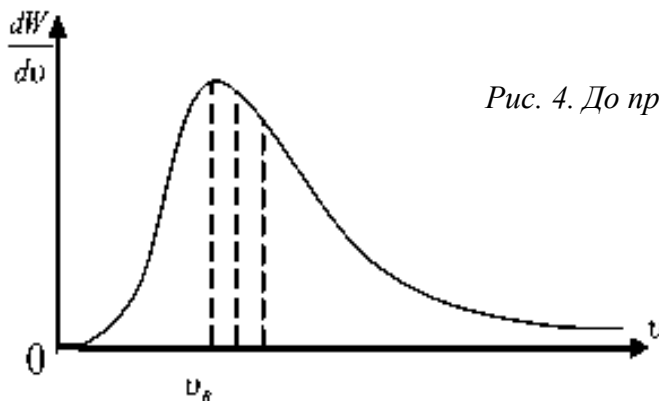


Рис. 4. До прикладу 2, 5, 6

Зробимо заміну  $x = v\sqrt{\frac{m}{2kT}}$ ,  $dx = dv\sqrt{\frac{m}{2kT}} \Rightarrow dv = dx\sqrt{\frac{2kT}{m}}$ . У такому випадку нижня границя в інтегралі (I) буде дорівнювати  $x_1 = 0$ , а верхня –  $x_2 = 1$ . Тоді шукана доля молекул буде дорівнювати:

$$\frac{\Delta n}{N} = 4\pi \left( \frac{1}{\pi} \right)^{3/2} \int_0^1 x^2 e^{-x^2} dx = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 x d(e^{-x^2}) dx.$$

Одержаний вираз легко інтегрується за частинами:

$$\frac{\Delta N}{N} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 x de^{-x^2} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} x e^{-x^2} \Big|_0^1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-x^2} dx.$$

Другий доданок даного виразу називається інтегралом похибок:

$$f(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx = \text{erf}(x).$$

Він, як зазначалось у попередньому прикладі, протабульований (див додаток 2). У нашому випадку значення виразу ( $f(x)$ ) дорівнює 0,84. Таким чином,

$$\frac{\Delta N}{N} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-1} + \text{erf}(1) \approx 0,43.$$

**Приклад 3.** Визначити середню кількість молекул, які стикаються з одиницею площі стінки в одиницю часу

**Розв'язок.** Розглянемо зіткнення молекул газу з нерухомою стінкою. Виділимо групи молекул, що мають деяку швидкість  $\nu$ , яка належить інтервалу від  $\nu$  до  $\nu + d\nu$ . Концентрацію цих молекул позначимо  $dn(\nu)$ . Вона, із розподілу Максвелла, дорівнює

$$dn(\nu) = n f(\nu) d\nu, \text{ де } f(\nu) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \nu^2 e^{-\frac{m\nu^2}{2kT}} - \text{відома функція}$$

розподілу. Внаслідок ізотропії газу в тілесному куті  $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ , який виділяє на елементі площі  $dS$  кільце до стінки летить лише

частина цих молекул, яка дорівнює  $\frac{d\Omega}{4\pi}$ . За час  $dt$  до поверхні

долетять лише ті молекули цієї групи, які віддалені від неї на відстань  $\nu_z dt = \nu \cos \theta dt$ .

Всього в елемент площі  $dS$  потраплять молекули виділеної групи, що знаходяться в циліндрі об'ємом  $\nu_z dt dS$ , кількість яких

$$\text{дорівнює } dn(\nu) \nu \cos \theta dt dS \frac{d\Omega}{4\pi}.$$

Підсумовуючи результат за всіма допустимими кутами  $\left(0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}\right)$  і швидкостями  $(0 \leq v \leq \infty)$  та ділячи результат на  $dtdS$ , отримуємо:

$$v = \frac{\Delta N}{dtdS} = \int_{v,\theta} dn(v)v \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} = n \int_0^\infty v f(v) dv \cdot \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{4} n \langle v \rangle.$$

Величина  $v$  являє собою густину потоку частинок газу, тобто кількість частинок, які перетинають одиничну площадку за одиницю часу.

### Інший варіант розв'язку цієї задачі

Нехай вісь  $x$  перпендикулярна поверхні стінки, з якої розглядається зіткнення молекул газу. Розглянемо молекули, проекції швидкості яких на вісь  $x$  лежать в інтервалі від  $v_x$  до  $v_x + dv_x$ . Очевидно, що в одиницю часу зіткнуться зі стінкою ті з молекул, проекції швидкості  $v_x$  яких спрямовані до стінки і які встигають досягти стінки за одиницю часу. Очевидно, що кількість таких молекул дорівнює добутку об'єму похилого циліндра з площею основи  $dS$  і висотою  $v dt \cos(\vec{v}, oX) = v_x dt$  на концентрацію молекул та на ймовірність того, що молекули мають значення проекції швидкості в межах  $v_x, v_x + dv_x$ :

$$dN = n v_x dT dS d\omega_{v_x} = n v_x dT dS \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m v_x^2}{2kT}} dv_x. \quad \text{Очевидно, що для}$$

визначення кількості молекул, які попадають за одиницю часу на одиницю площі поверхні потрібно останній вираз проінтегрувати в межах від 0 до  $(\infty)$  і результат поділити на  $dtdS$ .

**Відповідь:**  $v = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$  , де  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$  – середня швидкість

молекул.

**Зауваження.** Іноколи у навчальних посібниках можна зустріти наступний, на перший погляд переконливий, розв'язок даної задачі.

Враховуючи, що в газі немає переважних напрямків руху молекул, прийmemo, що  $1/3$  всіх молекул рухається вздовж осі  $OX$ ,  $1/3$  – вздовж осі  $OY$  і  $1/3$  – вздовж осі  $OZ$ . Отже, в позитивному напрямку осі  $OX$  рухається  $1/6$  всіх молекул. Далі припустимо, що швидкості всіх молекул однакові і рівні середній арифметичній швидкості. Тоді шукана кількість молекул буде дорівнювати  $1/6$  всіх молекул, які знаходяться в циліндрі площею  $\Delta S=1$  і висотою  $\langle v \rangle \Delta t$  де  $\Delta t=1$ ,  $n$  – концентрація. Тоді  $\nu = \frac{1}{6} n \langle v \rangle$ .

Таким чином, отримані істотно різні вирази ( $j = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$  і  $\nu = \frac{1}{6} n \langle v \rangle$ ). Пропонуємо читачам самостійно розрахувати долю молекул, які мають швидкість в межах від  $v=0$  до  $v=\langle v \rangle$  і від  $v=\langle v \rangle$  до  $v=\infty$ . Впевнившись, що ці долі однакові (див. приклад 7), зробити висновок про правомірність припущення, що «швидкості всіх молекул однакові і рівні середній арифметичній швидкості».

**Приклад 4.** Визначити середню енергію молекул максвеллівського газу в пучку, який виходить через невеликий отвір у стінці судини в вакуум.

**Розв'язок.** Середню енергію  $\langle \epsilon \rangle$  молекул у пучку можна знайти, поділивши енергію, що виноситься пучком, на кількість молекул, що вилітають. Із розв'язку попередньої задачі відомо, що за час  $dt$  через

площу  $dS$  отвору вилітають  $dN = n v_x dt dS \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m v_x^2}{2kT}} dv_x$  молекул, які мають деяке значення проекції швидкості  $v_x$ , що належить до інтервалу від  $v_x$  до  $v_x + dv_x$ . Якщо помножити  $dN$  на енергію однієї молекули, що вилітає через отвір і проінтегрувати одержаний вираз в межах від  $(0)$  до  $(\infty)$ , то одержана формула буде підраховувати вже енергію, яка виноситься всім пучком. Енергія однієї молекули

дорівнює  $\varepsilon = \frac{mv^2}{2} = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2}$ . Рух молекул уздовж осей  $OX$  і  $OY$  не впливає на процес витікання молекул через отвір і, відповідно, на перенесення кінетичної енергії молекул. Тому, використовуючи результат задачі №7, енергію, яка виноситься однією молекулою через отвір, можна записати у вигляді  $\varepsilon = \frac{mv_x^2}{2} + kT$ . Таким чином, сумарна енергія, яка виноситься всіма молекулами за одиницю часу через одиничну площадку буде дорівнювати:

$$\frac{\Delta E}{dt dS} = n \frac{m}{2} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_0^{\infty} v_x^3 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x + nkT \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_0^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = 2kT \frac{1}{4} n \langle v \rangle.$$

Оскільки (див. приклад 3) величина  $\frac{1}{4} n \langle v \rangle = j$  — це середня кількість молекул, яка перетинає одиницю площі за одиницю часу в ідеальному газі, то середня кінетична енергія молекул в пучку, який виходить через отвір в посудині дорівнює  $\varepsilon = \frac{\Delta E}{dt dS j} = 2kT$ .

Отже, доля швидких частинок у пучку вища, ніж у рівноважному газі, тобто із посудини вилітають в середньому більш енергійні молекули і газ повинен охолоджуватись. Тому наведене рішення має сенс тільки в тому випадку, коли пучок, що виходить через отвір, не порушує теплового рівноваги газу в посудині, тобто коли число молекул, що вилітають, набагато менше повного числа частинок в посудині.

### Інший варіант розв'язку цієї задачі

Поділимо всі молекули на групи, швидкості яких відрізняються на величину  $dv$ . Концентрація молекул, швидкість яких лежить межах від  $v$  до  $v + dv$  визначається розподілом Максвелла:

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

Відомо (див. приклад №12), кількість усіх молекул, які в рівноважному ідеальному газі попадають на одиницю площі за одиницю часу, дорівнює  $\nu = \frac{1}{4}n\langle v \rangle$ . Оскільки ми поділили молекули

на групи, в яких інтервал швидкостей  $dv$  нескінченно малий, то у якості середнього значення швидкості в групі можна взяти любое значення із вибраного інтервалу. Тому кількість молекул виділеної групи, які попадають на одиницю площі за одиницю часу

визначиться наступним чином:  $d\nu = \frac{1}{4}v dn$ , а кількість молекул усіх груп, які за одиницю часу попадуть на одиницю площі буде

дорівнювати:  $\nu = \frac{1}{4} \int_0^{\infty} v dn$ . Кожна з них через отвір перенесе

кінетичну енергію  $\frac{mv^2}{2}$ . Отже, всі молекули виділеної групи

перенесуть енергію  $dE = \frac{1}{4}v dn \frac{mv^2}{2}$ , а молекули всіх груп перенесуть

енергію  $E = \frac{1}{4} \int_0^{\infty} v \frac{mv^2}{2} dn$ .

Тому енергія, яка в середньому припадає на одну із молекул, що вилітають через отвір, визначиться наступним чином:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{j} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{1}{4} v dn \frac{mv^2}{2}}{\frac{1}{4} \int_0^{\infty} v dn} = \frac{m \int_0^{\infty} v^5 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv}{2 \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv} = 2kT.$$

**Приклад 5.** При якій температурі середньо квадратична швидкість молекул кисню  $O_2$  дорівнює такій же швидкості молекул азоту  $N_2$ , взятого при температурі  $100^\circ C$ ?

**Розв'язок.** Графік, що відповідає розподілу молекул ідеального газу за модулем швидкості, зображено на рис.4. Далі отримаємо вираз для середньої квадратичної швидкості, використовуючи відому формулу для розрахунку середнього значення будь-якої фізичної величини  $x$ :

$$\langle x \rangle = \int x d\omega.$$

У нашій задачі під  $x$  мається на увазі  $\langle v^2 \rangle$ , тобто нам потрібно

розрахувати інтеграл: 
$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 d\omega = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

Провівши розрахунок (це необхідно зробити самостійно), отримаємо наступне вираз для квадрата середньої квадратичної швидкості:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{\mu}.$$

Складемо умову задачі: рівність середніх квадратичних скоростей молекул кисню та азоту для заданих умов:

$$\frac{3RT_1}{\mu_1} = \frac{3RT_2}{\mu_2}.$$

звідки

$$T_1 = \frac{\mu_1}{\mu_2} T_2 = 426,3 \text{ K}.$$

Цікаво розрахувати середню квадратичну швидкість при кімнатній температурі (виконати самостійно) і зіставити її зі швидкості, з якими ми зустрічаємося в повсякденному житті. Зробити висновок про роль руху структурних частинок речовини в різних фізичних процесах (в дифузії, броунівському русі, в процесі дефектоутворення в твердих тілах і т.д.).

**Приклад 6.** Азот знаходиться під тиском  $p = 1 \text{ атм}$  при температурі  $T = 300 \text{ K}$ . Знайти відносну кількість молекул азоту, модуль швидкості яких лежить в інтервалі швидкостей від  $v$  до  $v+dv$ , де  $dv=1 \text{ м/с}$ .

**Розв'язок.** При тиску  $p = 1 \text{ атм}$  і температурі  $T = 300 \text{ K}$  азот можна вважати ідеальним газом. Молекули ідеального газу підкоряються закону розподілу Максвелла по модулю швидкості.

$$d\omega_v = \frac{dN}{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv; \quad (I)$$

де  $dN$  – число молекул з даних  $N$ , модуль швидкості яких лежить в інтервалі від  $v$  до  $v+dv$ ,  $m$ - маса молекули. Як відомо, вираз (1) справедливий, якщо інтервал швидкостей настільки малий, що зміною функції розподілу

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

на цьому інтервалі швидкостей можна знехтувати, вважаючи її наближено постійною. У нашому випадку інтервал  $dv=1$  м / с малий (у порівнянні зі значенням середньої швидкості  $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/(\pi m)}$ ).

Крім того, функція розподілу в області середньої швидкості змінюється досить слабо (рис. 4). Тому вираз (I) практично вирішує завдання. Підставивши в (I) значення середньої швидкості, отримуємо рішення задачі у загальному вигляді:

$$\frac{dN}{N} = \frac{8\sqrt{2}}{\pi} \left[ \frac{m}{\pi kT} \right]^{1/2} e^{-4/\pi} dv.$$

Провівши обчислення, отримаємо

$$\frac{dN}{N} = 1,9 \cdot 10^{-3} = 0,19\%.$$

При числовому розрахунку використовувалися табличні значення функції

$$f(x) = e^{-x}.$$

**Приклад 7.** Знайти відносну кількість молекул, модуль швидкості яких більше модуля середній швидкості.

**Розв'язок.** У даному випадку інтервал швидкостей дорівнює нескінченності (від середньої швидкості до  $\infty$ ) і безпосередньо використовувати відповідну формулу Пуассона не можна. Але, інтегруючи рівняння (I) у зазначених вище межах, отримуємо шукану відносну кількість молекул:

$$\frac{dN}{N} = \int_{\langle v \rangle}^{\infty} 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \alpha^{3/2} \int_{\langle v \rangle}^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^2 dv \quad (\text{II})$$

де  $\alpha = m/(2kT)$  і  $dN$  – кількість молекул із заданих. модуль швидкості яких більший модуля середній швидкості. Перетворимо останній інтеграл до вигляду:

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \alpha^{3/2} \int_{\langle v \rangle}^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^2 dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \alpha^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^2 dv - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \alpha^{3/2} \int_0^{\langle v \rangle} e^{-\alpha v^2} v^2 dv.$$

Перший інтеграл у правій частині (за умовою нормування) дорівнює одиниці:

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \alpha^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^2 dv = 1.$$

Для обчислення другого інтеграла зробимо в ньому заміну змінного, поклавши  $t = v\sqrt{\alpha}$ . Тоді

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \alpha^{3/2} \int_0^{\langle v \rangle} e^{-\alpha v^2} v^2 dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\alpha \langle v \rangle}} t^2 e^{-t^2} dt = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{1,13} t^2 e^{-t^2} dt \quad (\text{III})$$

тому що  $\sqrt{\alpha \langle v \rangle} = \sqrt{4/\pi} \approx 1,13$ .

Проінтегрувавши (III) за частинами, останній інтеграл можна звести до інтегралу помилок  $f(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$ , для значень якого складено спеціальні таблиці (див. додаток 2). Дійсно, маємо:

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{1,13} t^2 e^{-t^2} dt = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[ -t \frac{e^{-t^2}}{2} \Big|_0^{1,13} + \frac{1}{2} \int_0^{1,13} e^{-t^2} dt \right] = -0,39 + f(1,13).$$

Використовуючи ці таблиці, отримаємо:  $f(1,13) = 0,89$ . Отже, відносна кількість молекул, модуль швидкості яких більше середньої швидкості, становить

$$N_1/N = 0,5.$$

Таким чином, половина молекул має модуль швидкості менше середньої швидкості, а інша половина – більше середньої швидкості.

**Приклад 8.** Задано чистий газоподібний кисень при температурі 300 К і тиску 2 ат. Знайти кількість молекул в об'ємі 1 мм<sup>3</sup>, компоненти швидкості яких лежать в таких межах:  $200 \leq v_x \leq 202$ ,  $450 \leq v_y \leq 455$ ,  $-300 \leq v_z \leq -299$ .

**Розв'язок.** У такій постановці розглянута задача еквівалентна задачі про визначення ймовірності  $d\omega$  того, що швидкість окремо взятої молекули буде лежати в деяких межах, які задаються в умові задачі можливими значеннями проекцій швидкості. Згідно закону розподілу Максвелла, ця ймовірність для модуля швидкості дорівнює

$$d\omega_v = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv. \quad (I)$$

Враховуючи, що  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  і в просторі швидкостей

$$4\pi v^2 dv = dv_x dv_y dv_z,$$

розподіл Максвелла (I) можна записати в наступному вигляді:

$$d\omega_v = \frac{\exp\left[-(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2mkT\right] dv_x dv_y dv_z}{\left(2\pi kT/m\right)^{3/2}} \quad (II)$$

Оскільки в (I) і (II)  $d\omega_v = \frac{dN}{N}$ , де  $dN$  (за умовою задачі) це

шукана кількість молекул, проекції швидкості яких знаходяться в межах  $200 \leq v_x \leq 202$ ,  $450 \leq v_y \leq 455$ ,  $-300 \leq v_z \leq -299$ , а  $N$  – загальна кількість молекул кисню в об'ємі 1 мм<sup>3</sup>, то із (II) маємо:

$$dN = Nd\omega = \frac{N \exp\left[-\mu(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT\right] dv_x dv_y dv_z}{\left(2\pi kT/m\right)^{3/2}}. \quad (III)$$

Для полегшення розрахунку  $dN$  будемо вести розрахунки окремих членів виразу (III).

Для розрахунку маси молекули кисню масу моля  $\mu = 32 \cdot 10^{-3}$  кг/моль ділимо на число Авогадро;

$$m = \frac{32 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 5,316 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

Тиск газу  $p = 2$  ат виразимо в ньютонатах на квадратний метр:

$$P = 2 \text{ кгс/см}^2 = 2 \cdot 9,81 \text{ Н/см}^2 = 2 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2.$$

Використовуючи рівняння стану ідеального газу  $pV = \nu RT$ , розраховуємо загальну кількість молекул в  $1 \text{ мм}^3$  ( $\nu$  – кількість молів):

$$N = \nu N_A = \frac{PV}{RT} N_A = \frac{2 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \cdot 10^{-9}}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 300} 6,02 \cdot 10^{26} = 4,74 \cdot 10^{16}.$$

Далі, відповідно до (III) окремо розрахуємо:

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT} = \frac{m}{2kT} (\nu_x^2 + \nu_y^2 + \nu_z^2) = \frac{5,316 \cdot 10^{-26}}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} \left[ 200^2 + 450^2 + (-300)^2 \right] = 2,13,$$

Тут ми скористались тим, що інтервали заданих значень проєкцій швидкостей малі (у порівняння з можливими значеннями), а це значить, що в межах цих інтервалів функції розподілу майже не змінюють своїх значень. Тому не суттєво, яке значення проєкцій швидкості із інтервалу

$$200 \leq \nu_x \leq 202, \quad 450 \leq \nu_y \leq 455, \quad -300 \leq \nu_z \leq -299$$

використовуємо для розрахунку. Отже, далі маємо:

$$\exp \left[ -\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT} \right] = \exp(-2,13) = 0,118,$$

$$dp_x dp_y dp_z = m^3 d\nu_x d\nu_y d\nu_z = (5,316 \cdot 10^{-26})^3 \cdot 2 \cdot 5 \cdot 1 = 1,502 \cdot 10^{-75} \text{ кг}^3 \cdot \text{м}^3/\text{с}^3,$$

Тут ми теж скористались наближенням:

$$d\nu_x d\nu_y d\nu_z \square \Delta\nu_x \Delta\nu_y \Delta\nu_z$$

$$\left( 2\pi kT/\mu \right)^{3/2} = \left( 2 \cdot 3,14 \cdot 5,316 \cdot 10^{-26} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \right)^{3/2} \text{ кг}^{3/2} \cdot \text{Дж}^{3/2} = 5,142 \cdot 10^{-68} \text{ кг}^3 \cdot \text{м}^3/\text{с}^3.$$

Остаточно маємо:

$$dN = N \exp \left( -\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu kT} \right) \frac{dp_x dp_y dp_z}{\left( 2\pi kT/\mu \right)^{3/2}} = 4,74 \cdot 10^{16} \cdot 0,118 \cdot \frac{1,502 \cdot 10^{-75}}{5,142 \cdot 10^{-69}} = 163 \cdot 10^6.$$

Таким чином, в  $1 \text{ мм}^3$  газоподібного кисню при температурі  $300\text{K}$  і тиску  $2\text{ат}$  швидкістю, що лежить в зазначених межах, володіють  $163$  мільйони молекул.

## Задачі для самостійної роботи

1. Розподіл молекул за швидкостями в пучку, що вилітають з отвору в посудині, описується функцією  $f(v) = Av^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ , де  $T$  – температура газу в середині посудини,  $A$  – деяка стала. Відшукати найбільш імовірні значення швидкості молекул, а також кінетичної енергії молекул в пучку.

**Відповідь:**  $v_{ім} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$ .  $\varepsilon_{ім} = kT$ .

2. Молекулярний пучок виходить із вузької щілини в пусту посудину. Знайти середню і середньоквадратичну швидкості частинок в пучку.

**Відповідь:**  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}}$ ,  $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{4kT}{m}}$ .

3. Яка частина молекул газу має швидкість між половинним і подвоєним значеннями найбільш ймовірної швидкості, тобто в інтервалі  $\frac{v_{ім}}{2} \leq v \leq v_{ім}$  ?

**Відповідь:**  $\frac{N^*}{N} = 0,87$ .

3. Знайти відношення числа молекул, які мають швидкості, більші найбільш ймовірної, до всіх молекул газу. Показати, що це відношення не залежить від температури.

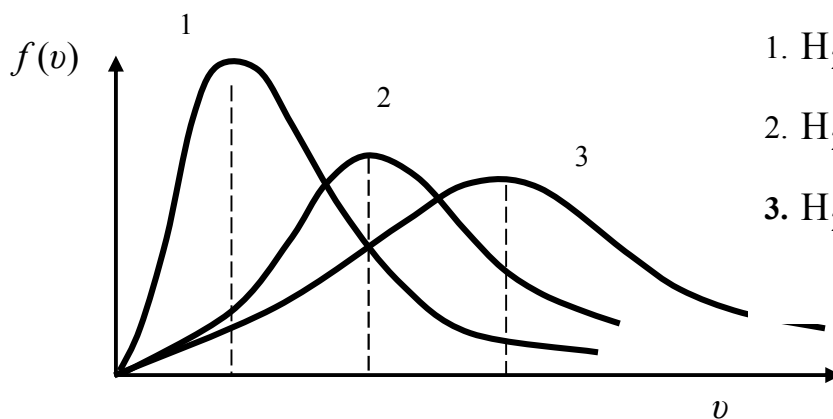
**Відповідь:**  $\frac{N^*}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-1} + 1 - erf(1)$ .

5. Знайти відносну кількість молекул азоту при температурі  $0^\circ\text{C}$ , швидкість яких лежить в інтервалі від 250 до 260 м/с? Відносна молекулярна маса азоту дорівнює 28,013.

**Відповідь:**  $\frac{\Delta N}{N} = 0,0147$

## Тести

1. На малюнку представлені графіки функцій розподілу молекул ідеального газу за швидкостями (розподіл Максвелла), для різних газів (водень, гелій, азот) при даній температурі. Якому газу який графік відповідає?



1.  $\text{H}_2$  – 1,  $\text{He}$  – 2,  $\text{N}_2$  – 3

2.  $\text{H}_2$  – 2,  $\text{He}$  – 1,  $\text{N}_2$  – 3

3.  $\text{H}_2$  – 3,  $\text{He}$  – 2,  $\text{N}_2$  – 1

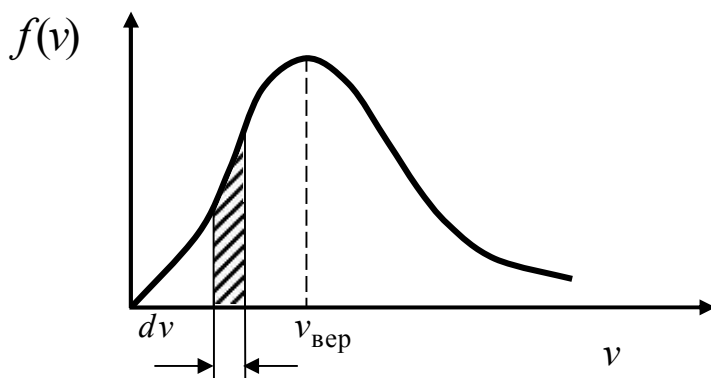
2. На графіку функції розподілу молекул ідеального газу за швидкостями (розподіл Максвелла) заштрихована трапеція – це доля молекул, швидкості яких знаходяться в інтервалі швидкостей від  $U$  до  $U + dv$ . Якщо, не змінюючи температури, взяти інший газ з більшою молярною масою і таким же числом молекул, то:

**a** – Величина максимуму зменшиться.

**б** – Максимум кривої зміститься вліво в сторону менших швидкостей.

**в** – Максимум кривої зміститься вправо в сторону великих швидкостей.

**г** – Площа під кривою збільшиться.



## 2.5. Заняття 5 (семінар)

### Тема: Вступ до статистичного методу Гіббса

#### План

1. Фазовий простір. Функція розподілу. Середні за часом та за ансамблем.
2. Теорема Ліувілля.
3. Особливості статистичного дослідження квантових систем.

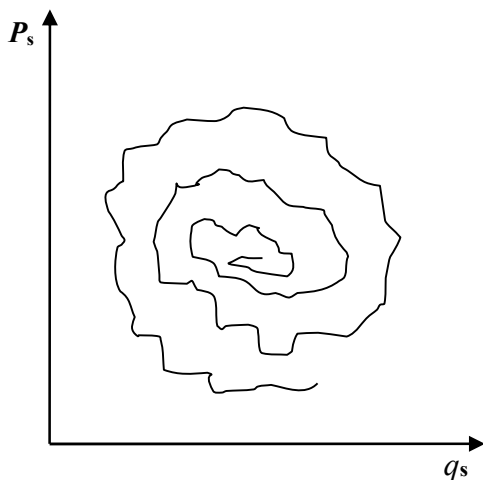
#### Теоретична частина

##### 2.5.1. Фазовий простір

Раніше наголошувалося, що для розрахунку макроскопічних властивостей термодинамічних систем за відомими значеннями мікроскопічних параметрів окремих частинок необхідно, перш за все, зробити припущення про характер руху і взаємодії частинок системи, тобто змодельовати систему. Потім – дослідити статистичні закономірності і на їх основі обчислити фізичні властивості системи і результати порівняти з досвідом. Зараз наше завдання носить попередній характер. Нам спочатку потрібно з'ясувати, як можна в принципі досліджувати систему статистичним методом. При виборі моделі найбільш строгим і послідовним буде підхід з квантових позицій. Проте у цілому ряді випадків квантові властивості частинок речовини майже не виявляються і, крім того, статистичний підхід до квантових і класичних систем принципово не відрізняється. Тому для з'ясування основних особливостей статистичного методу ми спочатку виберемо просту систему – класичний ідеальний газ, що складається із  $N$  – частинок. Мікростани цієї системи характеризуються значеннями  $iN$  узагальнених координат та  $iN$  узагальнених імпульсів (їх у класичній механіці називають канонічними змінними),  $i$  – число ступенів свободи частинки.

Наслідуючи Гіббса, введемо математичну абстракцію – багатовимірний простір, координатами якого є всі  $2iN$  канонічні змінні. Зрозуміло, що цей простір (його називають фазовим) має  $2iN$  вимірів і його не можна представити і зобразити. Навіть у випадку однієї частинки він шестивимірний і лише для частинки з одним ступенем свободи, наприклад, гармонічний осцилятор, він двовимірний і є площиною, на якій зображена система координат з осями  $q$  (узагальнена координата) і  $p$  (узагальнений імпульс). Фазовий простір однієї частинки називають  $\mu$ -простором, а фазовий простір системи  $\Gamma$ -простором (гіперпростором).  $\Gamma$ -простір умовно зображають прямокутною системою координат на площині. Причому на одній осі зображають всі узагальнені імпульси, а на іншій (рис. 1) всі узагальнені координати. У цьому випадку одиниці довжини осей координат відповідає деяке значення  $q$  або  $p$ , різне для різних частинок. При такому виборі і зображенні фазового простору кожна точка фазового простору відповідає  $iN$  узагальненим координатам і  $iN$  узагальненим імпульсам, тобто кожна точка фазового простору є зображенням мікростану системи.

У результаті руху і зіткнення частинок їх узагальнені координати та імпульси змінюються, тобто в межах одного й того ж макростану змінюються мікростани. У фазовому просторі (рис. 5) це відповідає тому, що фазова точка системи рухається уздовж деякої кривої, яку називають фазовою траєкторією.



*Рис. 5. Умовне зображення фазової траєкторії у фазовому просторі*

Якщо спостерігати за системою достатньо довгий час, то фазова точка опише деяку область фазового простору. Іншими словами кажучи, можна стверджувати, що за достатньо великий проміжок часу система побуває у всіх мікростанах, сумісних з даним її макростаном. Така картина у фазовому просторі дозволяє ввести найважливішу в статистичній фізиці величину – функцію розподілу. Для цього розглянемо елемент фазового об'єму  $d\Gamma$ . По аналогії із звичайним тривимірним простором, де елемент об'єму дорівнює  $dx dy dz$ , у фазовому просторі елемент об'єму визначається за формулою:

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 dq_3, \dots, dq_{3N} dp_1 dp_2 dp_3, \dots, dp_{3N}, \quad (5.1)$$

або – в скорочених позначеннях:

$$d\Gamma = dq_s \cdot dp_s, \quad (5.2)$$

де  $dq_s$  і  $dp_s$  символізують всі диференціали  $dq$  та  $dp$  і називаються елементами підпростору координат і відповідно – імпульсів. Ми будемо використовувати й наступне скорочене позначення елемента фазового об'єму:

$$d\Gamma = d\Gamma_q \cdot d\Gamma_p. \quad (5.3)$$

Інтегруванням виразів (5.1-3) за всіма узагальненими координатами та відповідними їм імпульсами, визначиться фазовий об'єм, який відповідає даному стану системи. Зрозуміло, що величина цього об'єму є скінченною величиною, оскільки на координати та імпульси накладаються жорсткі обмеження. Можливі координати частинок задаються розмірами системи, а імпульси обмежені законом збереження енергії ізольованої системи:

$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = const.$$

Із означення елемента фазового об'єму (5.1) слідує, що на відміну від об'єму в звичайному тривимірному просторі, який є адитивним, фазовий об'єм є мультиплікативним. Для того, щоб це довести розіб'ємо систему на дві підсистеми з кількістю частинок  $N_1$  і

$N_2$  ( $N_1 + N_2 = N$ ) і перегрупуємо співмножники у виразі (1).  
Одержимо:

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 dq_3, \dots, dq_{3N_1} dp_1 dp_2 dp_3, \dots, dp_{3N_1} \times \\ \times dq_{N_1+1} dq_{N_1+2} dq_{N_1+3}, \dots, dq_{N_2} dp_{N_1+1} dp_{N_1+2} dp_{N_1+3}, \dots, dp_{N_2}.$$

Звідси:  $d\Gamma = d\Gamma_1 d\Gamma_2$ , де  $d\Gamma_1$  і  $d\Gamma_2$  елементи фазового простору підсистем.

Елемент фазового об'єму  $d\Gamma$  містить всі мікростани, в яких частинки мали імпульси, що знаходяться в межах від  $p_s$  до  $p_s + dp_s$  і узагальнені координати – в межах від  $q_s$  до  $q_s + dq_s$ .

Якщо позначити достатньо довгий час спостереження за системою буквою  $T$ , а  $dt$  – час, протягом якого система знаходилася в мікростанах, що потрапляють у вибраний елемент фазового об'єму

$d\Gamma$ , то величина  $\frac{dt}{T}$  - характеризуватиме частоту даних мікростанів, що з погляду теорії ймовірності, буде близьким до ймовірності того, що система знаходиться в мікростанах, при яких всі узагальнені координати й імпульси знаходяться в визначених раніше межах. Тоді, як відомо з теорії ймовірності, ймовірність вказаної події буде дорівнювати:  $d\omega(p, q) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dt}{T}$ .

Абсолютно очевидно, що вказана ймовірність буде пропорційна величині елементу фазового об'єму  $d\Gamma$  і менш очевидно, але все-таки зрозуміло, що вона залежатиме від того, де у фазовій області вибраний елемент  $d\Gamma$ . Дійсно, положення фазового об'єму  $d\Gamma$  залежить від  $p$  і  $q$ . Значення  $q$ , обмежується розмірами оболонки системи. У стані рівноваги всі узагальнені координати точок (за відсутності зовнішніх полів) рівноймовірні, що відповідає постійній концентрації частинок. Тому рівні підпростори координат рівноправні і можуть бути вибрані в будь-якому місці фазового об'єму. Але підпростори імпульсів не можуть бути рівноправними, оскільки імпульс частинок пов'язаний з кінетичною енергією

системи  $E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$ , яка у випадку ізольованих систем з не взаємодіючими частинками є постійною. Тому, якщо взяти підпростір імпульсів  $d\Gamma$  в області з імпульсами близькими до нуля або, навпаки, з дуже великими значеннями імпульсів, то мікростани, які відповідають тому, що імпульси всіх частинок знаходяться в інтервалі  $dp$  поблизу нуля або навпаки – поблизу дуже великих значень імпульсів, практично не зустрінуться, оскільки при  $p \rightarrow 0$  енергія системи буде нескінченно малою, а при  $p \rightarrow \infty$  – нескінченно великою, а це суперечить припущенню, що енергія системи – величина кінцева і постійна. Таким чином, у стані рівноваги існуватиме певний розподіл системи за мікростанами і ймовірність застати систему в станах, коли всі координати й імпульси знаходяться у вказаних раніше межах, дійсно залежатиме від місця знаходження елемента  $d\Gamma$  у фазовому просторі, тобто від  $p_s$  й  $q_s$  і тому можна записати:

$$d\omega(p, q) = \rho(p, q, t) dp \cdot dq, \quad (5.4)$$

Де коефіцієнт пропорційності  $\rho(p, q, t)$  – це функція розподілу системи за мікростанами системи<sup>12</sup>. Із (4) ясно, що функція розподілу має зміст густини ймовірності:  $\rho(p, q, t) = \frac{d\omega}{d\Gamma}$ . Функція розподілу системи за мікростанами, як і будь-яка функція, що є густиною ймовірності повинна задовольняти умові нормування:

$$\int_{\Gamma} \rho(p, q, t) d\Gamma = 1.$$

Введення функції розподілу, як густини ймовірності, дає можливість використовувати відомі формули теорії ймовірності для знаходження середнього значення випадкової величини  $\langle X \rangle$ , яка залежить від  $p_s$  і  $q_s$ . Якщо ця величина може приймати

---

<sup>12</sup> Функція розподілу, як зазначалось, повинна залежати від  $p_s$  і  $q_s$ , але у загальному випадку – нерівноважна система, вона може явно залежати й від часу  $t$ . Тому ми й використали позначення  $\rho(p, q, t)$ .

неперервний ряд значень, то її середнє значення визначається відомою формулою:

$$\langle X \rangle = \int_{p,q} x(p,q) \cdot \rho(p,q) d\Gamma, \quad (5.5)$$

якщо дискретний, то:

$$\langle X \rangle = \sum_i x_i(p,q) \cdot \rho_i(p,q) \Delta q_i \Delta p_i. \quad (5.6)$$

Таким чином, розв'язок задачі про розрахунок макроскопічних властивостей системи зводиться до знаходження явного виду функції розподілу системи за мікростанами. Причому зрозуміло, що явний вид функції розподілу повністю визначатиметься властивостями частинок системи і взаємодією системи з навколишнім середовищем. Відповідно останнього розрізняють мікροканонічний розподіл – розподіл в ізольованій системі, канонічний – розподіл в системі з постійною кількістю частинок, яка може обмінюватися енергією з навколишнім середовищем (термостатом) і великий канонічний розподіл – описує розподіл у довільній системі.

Залежно від виду частинок розрізняють класичну статистику Больцмана-Максвелла і квантові статистики: Бозе-Ейнштейна – описує квантові системи з частинками з цілочисельним спіном, що не підкоряються принципу Паулі; Фермі-Дірака – описує квантові системи з частинками, що мають напівцілий спін, які підкоряються принципу Паулі.

Повернемося, до обговорення свого основного завдання – про використання статистичних закономірностей в макросистемі для розрахунку середніх значень її фізичних властивостей, залишивши осторонь поки питання про ступінь збігу обчислених середніх значень і виміряних експериментально.

У формулах (5.5,6) середнє значення фізичної величини  $X$  розраховується через ймовірність мікростанів системи, яка в свою чергу визначається через загальний час спостереження ( $T \rightarrow \infty$ ) і час,

протягом якого система описується мікростанами, фазові точки яких потрапляють в елемент  $d\Gamma$ . Тому таке середнє значення величини  $X$  називають середнім за часом. Зрозуміло, що визначити вказану ймовірність таким чином принципово неможливо, тому Гіббс застосував метод, аналогічний методу, який використовується в астрономії.

Зірки й зоряні системи знаходяться в постійному розвитку, проходячи всі можливі стадії: народження, еволюція, смерть. Триває цей процес, залежно від маси, десятки та сотні млрд. років. Час життя такої, наприклад, зірки як наше Сонце близько 10 млрд. років. Абсолютно очевидно, що на протязі такого часу прослідкувати еволюцію однієї зірки неможливо. Тому для визначення основних закономірностей еволюції зірок виконується одночасне спостереження за величезною кількістю зірок, що знаходяться на різних етапах свого життя. Якщо припустити, що всі зірки проходять приблизно однаковий шлях розвитку, то такий метод дозволяє встановити основні закономірності цього розвитку.

Гіббс у своєму методі, замість спостереження за рухом фазової точки у фазовому просторі протягом великого проміжку часу, запропонував розглядати велику кількість макроскопічних систем з однаковим макростаном, що знаходяться у різних мікростанах, тобто – величезну кількість уявних копій систем з однаковим макростаном. Таку сукупність уявних копій називають статистичним ансамблем.

Оскільки мікростани систем ансамблю різні, то їх фазові точки заповняють у фазовому просторі деяку область, сумісну з даним макростаном системи, що вивчається. У кожній системі ансамблю, унаслідок руху і взаємодії частинок, змінюються мікростани (підкреслимо ще раз, що макростан всіх систем ансамблю один і той же, він визначається зовнішніми умовами, які однакові для всіх систем ансамблю). При зміні мікростанів систем ансамблю їх фазові точки рухаються уздовж своїх фазових траєкторій. Причому через однозначність розв'язків рівнянь руху структурних елементів

системи (рівняння Ньютона, Лагранжа чи Гамільтона) ці траєкторії ніде не перетинаються.

У даний момент часу елемент об'єму  $d\Gamma$  у фазовому просторі заповнений фазовими точками, кількість яких дорівнює  $dN$ . Загальна кількість точок дорівнює числу систем ансамблю і якщо це число достатньо велике, то знову можна ввести функцію розподілу. Припустимо, що кількість цих точок пропорційна величині вибраного об'єму  $dN \sim d\Gamma$ . Тоді величина:

$$d\omega = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{dN}{N},$$

де  $N$  – загальне число систем статистичного ансамблю, визначатиме ймовірність попадання довільної системи статистичного ансамблю в заданий інтервал можливих мікростанів, сумісних з даним макростаном.

Ця ймовірність, як і раніше, залежатиме від величини елемента фазового об'єму  $d\Gamma$  і від того, де узятий цей елемент об'єму. Тому знову можна записати:

$$d\omega = \frac{dN}{N} = \rho(p, q, t) d\Gamma. \quad (5.7)$$

Тут  $\rho(p, q, t)$  – функція розподілу систем ансамблю за мікростанами. Вона, як і аналогічна функція в (4), має зміст густини ймовірності. Ця функція розподілу також підкоряється умові нормування і, як будь-яка функція, що має зміст густини ймовірності, дозволяє визначати середні значення величини  $X$  за формулами (5.5,6). Але у даному випадку ймовірність визначається по числу систем ансамблю і розраховане таким чином середнє значення величини  $X$  називаються середнім за ансамблем.

Питання про збіг середнього за часом і середнього за ансамблем довгий час було дискусійним. Гіббс використовував так звану

ергодичну гіпотезу Больцмана, яка стверджує, що середнє за часом можна замінити середнім за ансамблем. Ця гіпотеза привернула увагу математиків і було доведено, що ергодична гіпотеза в принципі не вірна, оскільки одна єдина траєкторія фазової точки не може заповнити всю фазову область не перетинаючись. Потім Еренфестом була висунута квазіергодична гіпотеза, згідно з якою фазова траєкторія за достатньо великий проміжок часу скільки завгодно близько підходить до будь-якої точки фазової області сумісної із заданим значенням енергії і відповідно середнє за часом при достатньо великому проміжку часу можна замінити середнім по ансамблю. Ергодичні гіпотези дотепер знаходяться у полі зору теоретиків.

Отже, розрахунок значень будь-яких параметрів системи – головне завдання статистичного методу, і ці значення можна знайти як середнє за ансамблем. Для вирішення цього завдання, як наголошувалося, потрібно знайти явний вид функції розподілу систем статистичного ансамблю за мікростанами. Зрозуміло, що знайти функцію такого розподілу (і відповідно – знайти середні за ансамблем), як і – функцію розподілу однієї системи за мікростанами (середні за часом), неможливо. Але подальший аналіз покаже, що функцію розподілу систем ансамблю за мікростанами можна замінити іншою функцією, яку для всіх систем (хоча б у принципі) можна знайти і тим самим відкривається перспектива теоретичного розрахунку середніх статистичних значень будь-яких параметрів термодинамічних систем, що неможливо зробити термодинамічним методом.

### 2.5.2. Теорема Ліувілля

Теорема Ліувілля відома також під назвою «Теорема про збереження фазового об'єму». Формулюється вона таким чином: **величина  $2in$ -вимірного фазового об'єму, зайнята в певний момент часу деякою сукупністю фазових точок, не змінюється при їх русі.**

Доведемо її. Перш за все, відзначимо, що спостереження за системою протягом тривалого проміжку часу ми замінимо спостереженням за великою сукупністю уявних копій системи, які знаходяться в однакових макростанах, але мають різні мікростани. Іншими словами кажучи, розглядаємо статистичний ансамбль. Мікростани кожної системи ансамблю у фазовому просторі зображується фазовою точкою. Внаслідок руху та взаємодії частинок кожної системи ансамблю їх фазові точки з часом описують фазові траєкторії, причому (дуже важливо!) траєкторії окремих точок ніде не перетинаються, тобто їх рух подібний до руху частинок фарби, зважених в рідині і цей рух можна розглядати як рух абстрактної «фазової рідини» з густиною фазових точок. Густина фазових точок буде залежати від їх координат у фазовому просторі і можливо від часу (для нестационарних станів), тому її можна визначити наступним

$$\text{чином: } \rho_T = \rho_T(p, q, t) = \frac{dN}{d\Gamma}.$$

Оскільки число екземплярів систем ансамблю постійне, то число фазових точок, що зображають їх, теж постійне (фазові точки не народжуються і не зникають). Тоді можна стверджувати, що зменшення кількості точок у деякому фазовому об'ємі  $\Gamma$  за одиницю часу при їх русі буде дорівнювати потоку фазових точок за цей же час через поверхню  $S$ , яка обмежує об'єм  $\Gamma$ , з інших частин фазового об'єму, тобто

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Gamma} \rho_T d\Gamma = \oint_S (\rho_T \vec{U}) d\vec{S}, \quad (I)$$

де  $\vec{U}$  – багатовимірний швидкість фазових точок у фазовому просторі, що має компоненти  $\dot{q}_s$  і  $\dot{p}_s$  ( $s = 1, 2, \dots, l$  – кількість ступенів свободи);  $d\vec{S}$  – елемент площі на поверхні  $S$ , тобто вектор направлений назовні замкнутої поверхні, яка обмежує виділений фазовий об'єм і чисельно рівний площі  $dS$ .

Використовуючи відому з математики теорему Остроградського-Гаусса, перетворимо поверхневий інтеграл у правій частині (I) в об'ємний:

$$\oint_S (\rho_T \vec{U}) d\vec{S} = \int_\Gamma \operatorname{div}(\rho_T \vec{U}) d\Gamma, \quad (\text{II})$$

Тоді (I) перепишемо у вигляді:

$$\int_\Gamma \frac{\partial \rho_T}{\partial t} d\Gamma = \int_\Gamma \operatorname{div}(\rho_T \vec{U}) d\Gamma,$$

або

$$\frac{\partial \rho_T}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_T \vec{U}) = 0. \quad (\text{III})$$

Одержали рівняння, яке з точністю до позначень співпадає з відомим у гідродинаміці рівнянням неперервності для нестискуваної рідини. Таким чином, фазову рідину можна розглядати як нестискувану. Використовуючи аналогію фазової рідини, частинками якої є фазові точки, із звичайною нестискуваною рідиною, можна стверджувати, що деяка кількість фазових точок завжди займатиме однаковий об'єм, тобто вважати теорему доведеною. Проте із строгого доведення теореми можна одержати дуже важливі для статистичної фізики наслідки, тому ми не зупинимось на констатації гідродинамічної аналогії і виконаємо доведення до кінця. Скористаємось для цього відомою із математики формулою  $\operatorname{div}(\varphi \vec{a}) = \varphi \operatorname{div} \vec{a} + \vec{a} \operatorname{grad} \varphi$  ( $\varphi$  і  $\vec{a}$  – довільна скалярна та векторна функції), яка в даному випадку має вигляд:

$$\operatorname{div}(\rho_T \vec{U}) = \rho_T \operatorname{div} \vec{U} + \vec{U} \operatorname{grad} \rho_T. \quad (\text{IV})$$

Оскільки  $\dot{q}_s = \frac{\partial H}{\partial p_s}$  і  $\dot{p}_s = -\frac{\partial H}{\partial q_s}$  ( $H$  – функція Гамільтона), то доданки

у правій частині виразу (IV) будуть дорівнювати:

$$\rho_T \operatorname{div} \vec{U} = \rho_T \sum_s \left( \frac{\partial \dot{q}_s}{\partial q_s} + \frac{\partial \dot{p}_s}{\partial p_s} \right) = 0,$$

$$\vec{U} \operatorname{grad} \rho_T = \sum_s \frac{\partial \rho_T}{\partial q_s} \dot{q}_s + \sum_s \frac{\partial \rho_T}{\partial p_s} \dot{p}_s.$$

Тому вираз (III) запишеться таким чином:

$$\frac{\partial \rho_T}{\partial t} + \sum_s \frac{\partial \rho_T}{\partial q_s} \dot{q}_s + \sum_s \frac{\partial \rho_T}{\partial p_s} \dot{p}_s = 0. \quad (\text{V})$$

Оскільки густина фазових точок є функцією канонічних змінних і можливо часу, то вираз (V) є повною похідною від функції  $\rho_T = \rho_T(p, q, t)$  за часом:

$$\frac{d\rho_T}{dt} = \frac{\partial\rho_T}{\partial t} + \sum_s \frac{\partial\rho_T}{\partial q_s} \dot{q}_s + \sum_s \frac{\partial\rho_T}{\partial p_s} \dot{p}_s = 0, \quad (\text{VI})$$

отже  $\rho_T = \text{const}$ . Теорема доведена.

Таким чином, припущення, яке зроблене у попередньому параграфі, про те, що кількість фазових точок у вибраному об'ємі пропорційна величині фазового об'єму  $dN \sim d\Gamma$ , є цілком обґрунтованим і ймовірність мікростанів можна визначати як відношення кількості фазових точок у вибраному об'ємі до загальної кількості фазових точок або як відношення вибраного елемента об'єму фазового простору до всього об'єму, зайнятого всіма фазовими точками ансамблю.

Розглянемо тепер наслідки із теореми Ліувілля.

Із класичної механіки відомо, що системи матеріальних точок володіють інтегралами руху, тобто функціями узагальнених координат  $q_s$  і узагальнених імпульсів  $\left(p_s = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s}\right)$ , що не змінюються з часом ( $L$  – функція Лагранжа). Нехай деяка функція  $f = f(q_s, p_s, t) = \text{const}$  є інтегралом руху. Продиференціюємо її за часом:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{s=1}^l \frac{\partial f}{\partial q_s} \dot{q}_s + \sum_{s=1}^l \frac{\partial f}{\partial p_s} \dot{p}_s = 0.$$

Враховуючи канонічні рівняння руху, останній вираз запишемо таким чином:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_s \left( \frac{\partial f}{\partial q_s} \frac{\partial H}{\partial p_s} - \frac{\partial f}{\partial p_s} \frac{\partial H}{\partial q_s} \right) = 0.$$

Сума виду:

$$\sum_s \left( \frac{\partial f}{\partial q_s} \frac{\partial H}{\partial p_s} - \frac{\partial f}{\partial p_s} \frac{\partial H}{\partial q_s} \right) = (f, H), \quad (\text{VII})$$

що залежить від  $q_s$  і  $p_s$  ( $s=1, 2, \dots, l$ ), називається дужкою Пуассона.

Тоді інтеграл руху  $f = f(q_s, p_s, t) = const$  задовольняє виразу:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + (f, H) = 0. \quad (\text{VIII})$$

Зіставляючи (VII-VIII) з (V) приходимо до висновку, що функція  $\rho_T = \rho_T(p, q, t)$  є інтегралом руху для системи фазових точок, які рухаються у фазовому просторі. Але густина фазових точок

$$\rho_T(p, q, t) = \frac{dN}{d\Gamma}$$

з точністю до постійного множника  $\frac{1}{N}$  співпадає з

густиною ймовірності розподілу систем ансамблю за мікростанами:

$$\rho(p, q, t) = \frac{dN}{Nd\Gamma},$$

отже, густина ймовірності також є інтегралом руху і

для неї можна записати вираз, аналогічний (V).

Врахуємо далі, що характеристики рівноважних термодинамічних систем (систем, у яких відсутні всякі макроскопічні процеси перенесення маси, енергії, імпульсу, заряду і т.п.) не можуть

у явному вигляді залежати від часу, тобто для них  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ , отже для

таких систем дужка Пуассона, складена із функції розподілу й функції Гамільтона, дорівнює нулю:

$$(\rho, H) = \sum_s \frac{\partial \rho}{\partial q_s} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_s} - \frac{\partial \rho}{\partial p_s} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_s} = 0.$$

Але якщо дужка Пуассона дорівнює нулю  $(\rho, H) = 0$ , то функція  $\rho$  є залежним інтегралом руху, тобто є деякою функцією від незалежних інтегралів. Дійсно, якщо

$$\rho = \rho[C_1(q_s, p_s), C_2(q_s, p_s), \dots, C_n(q_s, p_s)],$$

де  $C_i(q_s, p_s)$  – незалежні

інтеграли рівнянь руху, то дужка Пуассона, складена для функцій  $\rho$  і  $H$  буде дорівнювати:

$$\begin{aligned}
(\rho, H) &= \sum_s \left( \frac{\partial \rho_T}{\partial q_s} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_s} - \frac{\partial \rho_T}{\partial p_s} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_s} \right) = \\
&= \sum_s \left\{ \left( \frac{\partial \rho_T}{\partial C_1} \cdot \frac{\partial C_1}{\partial q_s} + \frac{\partial \rho_T}{\partial C_2} \cdot \frac{\partial C_2}{\partial q_s} + \dots \right) \frac{\partial H}{\partial p_s} - \left( \frac{\partial \rho_T}{\partial C_1} \cdot \frac{\partial C_1}{\partial p_s} + \frac{\partial \rho_T}{\partial C_2} \cdot \frac{\partial C_2}{\partial p_s} + \dots \right) \frac{\partial H}{\partial q_s} \right\} = \\
&= \frac{\partial \rho}{\partial C_1} (C_1, H) + \frac{\partial \rho}{\partial C_2} (C_2, H) + \dots = 0.
\end{aligned}$$

Таким чином, ми приходимо до найважливішого для статистичної фізики висновку, що функція розподілу систем статистичного ансамблю за мікростанами є функцією незалежних інтегралів руху системи.

Із класичної механіки відомо, що механічна система, що має  $l$  ступенів свободи, може мати  $(2l-1)$  незалежних інтегралів руху. Але більшість із цих інтегралів є випадковими величинами, що не мають фізичного змісту (зрозуміло, що функція розподілу не може залежати від випадкових інтегралів руху) і лише 7 інтегралів руху мають глибокий фізичний зміст, оскільки, по-перше, вони є адитивними. По-друге, їх існування обумовлене властивостями простору та часу. До цих інтегралів руху відносяться: повна механічна енергія (пов'язана з однорідністю часу), три проекції імпульсу (пов'язані з однорідністю простору) і три проекції моменту імпульсу (пов'язані з ізотропною простору). У статистичній фізиці і термодинаміці розглядаються системи, що перебувають у спокої. Тому проекції імпульсу й моменту імпульсу всієї системи мають тривіальні значення – вони завжди рівні нулю.

Отже, **постулюємо: функція розподілу термодинамічної системи за мікростанами повинна бути однозначною функцією енергії.** Тому в статистичній фізиці енергія системи відіграє виняткову роль.

Слід зазначити, що, виходячи із моделі системи, статистична фізика не може зробити строго доведення сформульованого постулату. На даному етапі розвитку фізичної науки, виходячи із фізично обґрунтованих передумов і допущень, по суті, вид функції розподілу визначається на основі вказаного постулату, а результати

зіставляються з досвідом. Виправданням такого підходу є очевидна правдоподібність базових тверджень і збіг результатів з досвідом. Такий підхід, пов'язаний з недоліком наших знань про реальні властивості частинок і недосконалістю математичного апарату, часто використовується в теоретичній фізиці.

Відзначимо також важливу властивість функції розподілу – вона є мультиплікативною, а її логарифм – адитивною функцією. Доведемо це. Розіб'ємо термодинамічну систему на незалежні підсистеми з числом частинок  $N_1$  і  $N_2$ . Тоді, через статистичну незалежність підсистем, можна записати, що ймовірність знаходження всієї системи в мікростанах, які визначаються об'ємом  $d\Gamma$  дорівнює добутку ймовірності того, що підсистеми відповідно знаходяться в мікростанах, які входять у фазові об'єми  $d\Gamma_1$  і  $d\Gamma_2$ , тобто  $d\omega = d\omega_1 \cdot d\omega_2$  або  $\rho(p, q)d\Gamma = \rho_1(p, q)d\Gamma_1 \cdot \rho_2(p, q)d\Gamma_2$ , але  $d\Gamma = d\Gamma_1 \cdot d\Gamma_2$ , тоді  $\rho = \rho_1 \cdot \rho_2$ ,  $\ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2$ , тобто логарифм функції розподілу є дійсно адитивною величиною. Отже, при пошуку функції розподілу системи  $\rho(p, q)$ , як функції енергії  $\rho(E)$ , необхідно буде враховувати адитивність  $\ln \rho(E)$  і  $E$ .

Перш ніж зайнятися пошуком явного виду функції розподілу для різного класу термодинамічних систем необхідно переконатися в тому, що розраховані за формулами (5,6) середньостатистичні значення, наприклад, параметра  $X$  співпадають із вимірними експериментально. Макроскопічні параметри, як відомо, ділять на екстенсивні та інтенсивні, тобто такі, що володіють і не володіють властивістю адитивності. Ця принципова відмінність їх обумовлює і принципову відмінність у способі їх вимірювання. Екстенсивні макропараметри (маса, об'єм та ін.) експериментально вимірюються шляхом зіставлення з еталоном, прийнятим за одиницю вимірювання, а інтенсивні (температура, тиск і т.п.) вимірюються на основі об'єктивного зв'язку між інтенсивними параметрами, наприклад, температурою, і відповідним екстенсивним параметром, наприклад, об'ємом. Саме цей об'єктивний зв'язок дозволяє по вимірюванню екстенсивних параметрів судити про величину інтенсивних параметрів. Тому достатньо розглянути ступінь відхилення розрахунків середньостатистичних (5.5,6) і експериментально

вимірних значень лише для екстенсивних параметрів  $X$ . Як міру відхилення розрахованих статистичним методом значень від дійсного значення, розглядатимемо відносну середньоквадратичну флуктуацію параметру  $X$

$$\delta_x = \frac{\sqrt{\langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle}}{\langle X \rangle}. \quad (\text{IX})$$

Чим більша величина  $\delta_x$ , тим більше відхилення  $\langle X \rangle$  від дійсного значення величини  $X$ . Оскільки параметр  $X$  адитивний, то  $\langle X \rangle = \sum_{i=1}^n \langle x_i \rangle$ , де  $\langle x_i \rangle$  середнє значення цього параметра  $i$ -тої частини системи.

Вважаючи всі  $\langle x_i \rangle$  однаковими і число частин  $n$  системи рівним числу частинок  $N$  системи, приходимо до висновку, що знаменник в (IX) пропорційний кількості частинок:  $\langle X \rangle \approx N$ .

Оцінімо тепер чисельник в (IX). Очевидно, що:

$$\begin{aligned} & \sqrt{\langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle (X^2 - 2X \langle X \rangle + \langle X \rangle^2) \rangle} \\ & = \sqrt{\langle X^2 \rangle - 2 \langle X \rangle^2 + \langle X \rangle^2} = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2} \\ & = \sqrt{\sum_1^N (\langle x_i^2 \rangle - \langle x_i \rangle^2)} \approx \sqrt{N} \end{aligned}$$

Тоді

$$\delta_x \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (\text{X})$$

Отже, для макроскопічних систем, з якими ми звичайно стикаємося ( $N \approx 10^{24}$ ), відносна флуктуація надзвичайно мала ( $\delta_x \approx 10^{-12}$ ) і розраховані за допомогою функції розподілу макроскопічні параметри з величезною точністю співпадуть з істинними. Для систем з малою кількістю частинок (механічні системи) відхилення значень фізичних величин, які розраховані статистичним способом (5,6), великі і тому для таких систем статистичні методи непридатні.

### 2.5.3. Особливості статистичного дослідження квантових систем

Як відомо, найбільш послідовним описом руху частинок і відповідно систем багатьох частинок є використання законів квантової механіки. Найбільш характерними особливостями мікрочастинок, які важливі при статистичному дослідженні термодинамічних систем, є:

- корпускулярно-хвильовий дуалізм;
- дискретність енергії та інших динамічних характеристик;
- наявність спіну та значення спіну;
- принцип Паулі для частинок з напівцілим спіном, згідно з яким в одному й тому ж квантовому стані не може бути більше однієї частинки;
- співвідношення невизначеності Гейзенберга:

$$\Delta p_x \Delta x \geq h, \quad \Delta p_y \Delta y \geq h, \quad \Delta p_z \Delta z \geq h, \quad (5.8)$$

яке встановлює неоднозначність одночасного визначення координат та імпульсів частинок;

- принцип тотожності частинок.

Стан квантової частинки описується набором 4 квантових чисел. Причому одному й тому ж значенню енергії можуть відповідати різні квантові числа і число можливих комбінацій квантових чисел, що відповідають одному й тому ж значенню енергії в квантовій механіці називають кратністю виродження даного рівня енергії.

Отже, кожне значення енергії (макростан) термодинамічної системи, як сукупності великої кількості частинок, також характеризується кратністю виродження, під якою слід розуміти кількість квантових станів, за допомогою яких реалізується даний макростан.

Рух і взаємодія частинок приводить до переходу частинок із одного енергетичного рівня на іншій і, таким чином, в межах даного макростану квантової системи змінюються квантові стани, подібно

тому, як в класичній системі, змінюються мікростани. Таким чином, квантовим аналогом поняття «термодинамічна ймовірність» класичних систем, є «кратність виродження».

Якщо є  $N$  однакових частинок, що знаходяться на достатньо великій відстані, то рівні їх енергій співпадають, утворюючи енергетичний спектр однаковий для всіх частинок.

При зближенні частинок взаємодія змінить енергію кожної частинки так, що рівні енергій окремих частинок не співпадатимуть і кожен рівень, спочатку однаковий для всіх частинок, стане індивідуальним, відмінним для різних частинок. Крім того, як відомо із квантової механіки, при зближенні частинок рівні енергії розпадуться на підрівні, розташовані настільки близько, що їх можна розглядати як зони дозволених енергій.

Отже, весь набір можливих значень енергії всіх частинок буде настільки густо заповнювати енергетичну шкалу, що можна говорити про практично неперервний спектр енергії.

Із сказаного ясно, що в макроскопічному тілі (системі) квантові ефекти виявляються слабо і такі системи можна розглядати майже як класичні. Проте, як показує досвід, повністю ігнорувати квантові властивості частинок не можна, оскільки це у ряді випадків приводить до суперечностей теорії й експерименту, особливо ці суперечності виявляються при низьких температурах, коли збуджені енергетичні рівні лише з малими квантовими числами.

Таким чином, при статистичному дослідженні термодинамічних систем немає необхідності враховувати всі квантові особливості частинок. Врахування тих або інших квантових властивостей необхідно робити у міру виникнення суперечностей висновків теорії та експериментальних досліджень.

Відповідно до цього, найчастіше використовується так зване квазікласичне наближення, при якому як перший необхідний елемент враховується дискретність динамічних характеристик частинок. Частинки при цьому ми будемо уявляти у вигляді звичайної матеріальної точки, якій у фазовому просторі відповідає фазова комірка і фазова траєкторія, але ці комірки і траєкторії не можуть

бути будь-якими, а лише такими, які враховують дискретність енергії. Можна, як і у випадку класичних систем, розглянути велику сукупність уявних копій макроскопічної системи, що відрізняються різними квантовими станами – квантовий статистичний ансамбль і говорити про розподіл системи по квантових станах, і аналогічно тому, як це ми зробили раніше, ввести ймовірність того, що деяка сукупність систем ансамблю знаходиться у квантових станах, яким відповідає фазовий об'єм  $d\Gamma$ .

Через дію невизначеності Гейзенберга, даному квантовому стану (кратності виродження) термодинамічної системи у фазовому просторі відповідає не фазова точка, як для класичних систем, а деяка комірка.

Мінімальний об'єм, що приходить на один квантовий стан, тобто на цю комірку, можна визначити зі співвідношення Гейзенберга. Дійсно, при почленному перемноженні лівих і правих частин виразу (8), ліва частина одержаного виразу (зі знаком (=))  $\Delta p_x \Delta x \Delta p_y \Delta y \Delta p_z \Delta z \geq h^3$ , згідно з (1), визначає мінімальний фазовий об'єм одного квантового стану частинки з трьома ступенями свободи. Враховуючи знак нерівності в останньому виразі, приходимо до висновку, що мінімальний об'єм, який приходить на один квантовий стан частинки дорівнює  $h^3$ . Оскільки фазовий об'єм володіє мультиплікативними властивостями, то мінімальний об'єм, що приходить на один квантової стан системи із  $N$  частинок буде дорівнювати  $h^{3N}$ .

Отже, для визначення **кратності виродження**  $g$  (інша назва цього терміну – **статистична вага**) системи з заданою енергією, тобто числа квантових станів, за допомогою якого реалізується даний макростан (стан із заданим значенням енергії), необхідно фазовий об'єм  $\Gamma$ , який відповідає всім можливим квантовим станам системи, поділити на фазовий об'єм, що приходить на один квантовий стан:

$$g = \frac{\Gamma}{h^{3N}}. \quad (5.9)$$

Таким чином, в фазовому просторі  $N$  частинок величина  $h^{3N}$  є природною одиницею виміру фазового об'єму макроскопічної системи.

Для конденсованих систем, як вже наголошувалося, рівні енергії розташовуються достатньо густо, утворюючи квазінеперервний спектр. Тому можна розглядати групи станів системи з енергією від  $E$  до  $E+dE$ , яким у фазовому просторі відповідає об'єм  $d\Gamma$ .

Поділивши цей об'єм на  $h^{3N}$ , одержимо вираз для термодинамічної ймовірності (інша назва цього терміну – статистична вага станів з енергією від  $E$  до  $E+dE$ ):

$$dW = \frac{d\Gamma}{h^{3N}}.$$

У цьому виразі для класичних систем потрібно врахувати, що в класичній фізиці принцип тотожності частинок не діє, і всі частинки вважаються відмінними.

Отже, при зміні двох частинок місцями виходить новий мікростан. Але насправді для частинок одного сорту при зміні частинок місцями нового мікростану не буде. Тому при підрахунку термодинамічної ймовірності класичних систем із  $N$  однакових частинок у виразі (9) потрібно врахувати кількість можливих парних перестановок частинок (яке дорівнює  $N!$ ), тобто потрібно враховувати лише мікростани, які можна фізично розрізнити<sup>13</sup>. Тому для класичних систем **термодинамічна ймовірність** групи станів, енергія яких розташована в межах від  $E$  до  $E+dE$ , буде дорівнювати:

$$dW(E) = \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}}. \quad (5.10)$$

---

<sup>13</sup> Відмітимо, що множник ( $N!$ ) при підрахунку кількості мікростанів ще задовго до створення квантової механіки (і відповідно - його обґрунтування) ввів ще Гіббс. Це потрібно було для того, щоб виключити термодинамічний парадокс (який носить його ім'я) – зростання ентропії при змішуванні однакових газів при однаковій температурі й тиску.

Величину фазового об'єму частинки з енергією від  $E$  до  $E+dE$  (див рис. 2) можна виразити наступним чином:

$$d\Gamma = dq_s dp_s = dz dy dz 4\pi p^2 dp = 4\pi p^2 dp dV. \quad (5.11)$$

Тому величина фазового об'єму  $d\Gamma$  системи з тотожними частинками з енергією від  $E$  до  $E+dE$  розраховується з урахуванням (10) без множника  $(N!)$ , а для систем, частинки яких фізично можна розрізнити, множник  $(N!)$  потрібно враховувати. Проте, як показує аналіз, множник  $\frac{1}{N!}$  у виразі (5.10) при обчисленні макроскопічних властивостей навіть для класичних систем потрібно враховувати лише в окремих випадках. Тому його часто опускають.

Таким чином, квазікласичний підхід до статистичного дослідження квантових систем дозволяє ввести поняття квантового статистичного ансамблю й відповідно функцію розподілу по квантових станах, вибрати мінімальний об'єм квантового стану і визначити кратність виродження системи із заданою енергією. Причому, внаслідок того, що енергія макроскопічної системи змінюється майже неперервно, цілком допустимо використовувати знак диференціала (див. 5.10), а не знак кінцевої різниці, який, строго кажучи, потрібно писати у випадку сильно дискретних величин.

### ***Запитання для самоконтролю знань:***

1. Означення фазового простору. Довести, що фазовий простір є мультиплікативним.
2. Фізичний зміст функції розподілу. Середні за часом та ансамблем.
3. Довести теорему Ліувілля та наслідки із цієї теореми.
4. Описати особливості статистичного дослідження класичних та квантових систем.

## 2.6. Заняття №6 (практикум з розв'язування задач)

### Тема: Фазовий простір

#### План

1. Фазовий простір. Функція розподілу. Середні за часом та за ансамблем.
2. Теорема Ліувілля.
3. Особливості статистичного дослідження квантових систем.

#### Основні формули, які використовуються при розв'язуванні задач з теми «Фазовий простір»

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 dq_3, \dots, dq_{3N} dp_1 dp_2 dp_3, \dots, dp_{3N}, \quad (1)$$

$$d\Gamma = dq_s \cdot dp_s, \quad (2)$$

$$d\Gamma = d\Gamma_q \cdot d\Gamma_p. \quad (3)$$

$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \text{const}.$$

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 dq_3, \dots, dq_{3N_1} dp_1 dp_2 dp_3, \dots, dp_{3N_1} \times \\ \times dq_{N_1+1} dq_{N_1+2} dq_{N_1+3}, \dots, dq_{N_2} dp_{N_1+1} dp_{N_1+2} dp_{N_1+3}, \dots, dp_{N_2} \cdot \\ d\omega(p, q) = \rho(p, q, t) dp \cdot dq, \quad (4)$$

$$\int_{\Gamma} \rho(p, q, t) d\Gamma = 1.$$

$$d\Gamma = dq_s dp_s = dz dy dz 4\pi p^2 dp = 4\pi p^2 dp dV. \quad (5)$$

#### Приклади розв'язування типових задач на визначення величини фазового простору та ілюстрацію теореми Ліувілля

**Приклад 1.** Визначити фазову траєкторію для частинки масою  $m$ , що рухається вздовж осі  $x$  з постійною швидкістю  $u_0$ .

**Розв'язок.** Рух частинки вздовж осі  $x$  – це рух одномірний, для якого відповідний фазовий простір є двомірним (в ньому є осі  $x$  і  $p_x$ ).

Так як рух уздовж осі  $x$  відбувається з постійною швидкістю, імпульс частинки теж не змінюється і дорівнює  $p_x = mv_0$ . Отже, фазовою траєкторією є пряма, паралельна осі  $x$  (рис. 6).

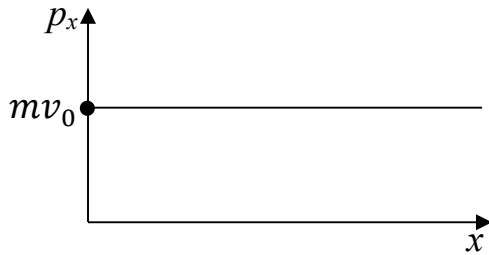


Рис 6. Фазова траєкторія

**Приклад 2.** Визначити фазову траєкторію частинки масою  $m$ , що рухається уздовж осі  $x$  з початковою швидкістю  $v_0$  при наявності сили опору, пропорційної швидкості.

**Розв'язок.** В розглянутій задачі рух відбувається вздовж осі  $x$ , тобто це одномірний рух, і, отже, відповідний фазовий простір є двовимірним. Для зображення в цьому фазовому просторі фазової траєкторії частинки, що рухається з тертям, знайдемо спочатку імпульс і координату частинки як функцію часу. Для цього запишемо

рівняння руху  $m \frac{dv_x}{dt} = -\mu v_x$ , де  $\mu$  - коефіцієнт тертя. Інтегрування

рівняння руху призводить до  $v_x(t) = v_0 e^{-\frac{\mu}{m}t}$ , де  $v_0$  - початкова

швидкість. Імпульс частинки при цьому дорівнює  $p_x(t) = mv_0 e^{-\frac{\mu}{m}t}$ .

Інтегруючи далі за часом вираз для  $v_x(t)$ , отримаємо

$x(t) = \frac{mv_0}{\mu} \left( 1 - e^{-\frac{\mu}{m}t} \right)$ . Нарешті, виражаючи звідси експоненту

$e^{-\frac{\mu}{m}t} = 1 - \frac{\mu}{mv_0}x$  і підставляючи її в вираз для імпульсу  $p_x(t)$ , будемо

мати рівняння фазової траєкторії

$$p_x = mv_0 - \mu x.$$

Порівняємо рівняння (4) зі стандартним рівнянням для прямої лінії в координатах  $x, y$ :

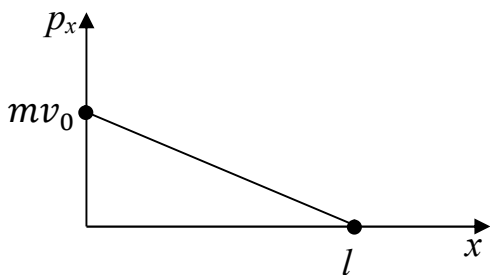
$$y = kx + b.$$

Переконуємося, що фазова траєкторія частинки, що розглядається в даній задачі, є прямою лінією (рис. 7) з кутовим коефіцієнтом  $(-\mu)$ , яка відтинає на осях фазових координат відрізки:

$$\begin{aligned} \text{при } p = 0, \quad x &= \frac{mv_0}{\mu}; \\ x = 0, \quad p &= mv_0. \\ \text{tg} \alpha &= -\frac{1}{\mu}. \end{aligned}$$

**Приклад 3.** Зобразити графічно у фазовому просторі траєкторії матеріальних точок масою  $m$ , що рухаються вздовж осі  $z$  з прискоренням  $g$  і проілюструвати справедливості теореми Ліувілля.

**Розв'язок.** Розглянемо спочатку одномірний рух однієї матеріальної точки масою  $m$  вздовж осі  $z$  в полі тяжіння з прискоренням  $g = \text{const}$ . Відповідний фазовий простір є двовимірним.



Для зображення фазової траєкторії частинки в такому фазовому просторі знайдемо спочатку залежність імпульсу і координати частинки від часу. Для цього запишемо рівняння руху частинки (вісь  $z$  спрямована по прискоренню  $g$ ):

$$\frac{dp_z}{dt} = mg. \text{ Так як } p_z = mv_z, \text{ то з рівняння}$$

руху слідує  $v_z = gt + v_0$ , де  $v_0$  - постійна інтегрування. Тимчасово покладемо  $v_0 = 0$ . Виключаючи з цих виразів  $t$ , отримаємо остаточно  $p_z^2 = m^2 2gz$ . Остання рівність означає, що фазовою траєкторією в розглянутому випадку є парабола з вершиною на осі  $Z$ .

Тепер проілюструємо справедливості теореми Ліувілля, використовуючи отриманий вище результат. Теорема Ліувілля

свідчить: для механічної системи, що підкоряється рівнянню Гамільтона, фазовий об'єм залишається постійним при русі системи. Щоб виконати поставлене завдання, розглянемо сукупність матеріальних точок з однаковими масами  $m$ , але з різними початковими імпульсами  $p_0 = mv_0$  і координатами  $z_0$ , що рухаються вздовж осі  $z$  з прискоренням  $g$ .

Нехай ці різні  $p_0$  і  $z_0$  такі, що відповідні фазові точки у початковий момент часу  $t = 0$  щільно заповнюють прямокутник ABCD на фазовій площині. Координати вершин прямокутника ABCD вказані на рис. 8.

За час  $t > 0$  вершини A, B, C, D змістяться із свого початкового стану і перейдуть в положення A', B', C', D', координати яких дорівнюють:

$$z_{A'} = z_A + \frac{p_{20}}{m}t + \frac{gt^2}{2}, \quad p_{A'} = p_{20} + mgt;$$

$$z_{B'} = z_B + \frac{p_{20}}{m}t + \frac{gt^2}{2}, \quad p_{B'} = p_{20} + mgt;$$

$$z_{C'} = z_C + \frac{p_{10}}{m}t + \frac{gt^2}{2}, \quad p_{C'} = p_{10} + mgt;$$

$$z_{D'} = z_D + \frac{p_{10}}{m}t + \frac{gt^2}{2}, \quad p_{D'} = p_{10} + mgt;$$

Із цих виразів випливає, що відрізок A'B' рухається по фазовій площині весь час паралельно відрізку AB, а відрізок D'C' паралельно відрізку DC, причому «швидкості» руху вздовж вертикальної осі  $p_z$  однакові, так що за час  $t > 0$  ці відрізки проходять однакові шляхи в напрямку  $p_z$ . Дійсно,  $p_{A'} - p_{D'} = p_A - p_D = b$  і  $p_{B'} - p_{C'} = p_B - p_C = b$ , однак «швидкості» зміщення відрізків вздовж осі  $z$  різні. Так, якщо в момент  $t = 0$   $z_A = z_D$  і  $z_B = z_C$ , то в момент  $t > 0$   $z_{A'} > z_{D'}$  і  $z_{B'} > z_{C'}$ , що випливає із явного вигляду, наведених вище виразів, оскільки за умовою  $p_{20} > -p_{10}$ . При цьому виконуються рівності  $z_{B'} - z_{A'} = z_B - z_A = \alpha$  і  $z_{C'} - z_{D'} = z_C - z_D = \alpha$ .

Таким чином, при даному зсуві фазових точок відрізки  $A'B'$  і  $D'C'$  зміщуються паралельно осі  $z$ , але відрізок  $A'B'$  зміщується швидше вздовж осі  $z$ , ніж відрізок  $D'C'$ . У результаті в момент часу  $t > 0$  на фазовій площині фазовий об'єм, який відповідає вибраним фазовим точкам має вигляд паралелограма. І якщо в початковий момент часу  $t=0$  фазові точки розташовувалися в прямокутнику  $ABCD$ , площа якого є  $S_{t=0} = \alpha b$ , то в моменті часу  $t > 0$  всі фазові точки перейдуть у нові положення (кожна фазова точка за своєю параболічною фазовою траєкторією), і займуть свої місця в паралелограмі, площа якого є  $S_{t>0} = \alpha b$ . Рівність означає справедливість теореми Ліувілля. У загальному випадку можна стверджувати, що з плином часу фазовий об'єм буде міняти лише форму при незмінній величині цього об'єму.

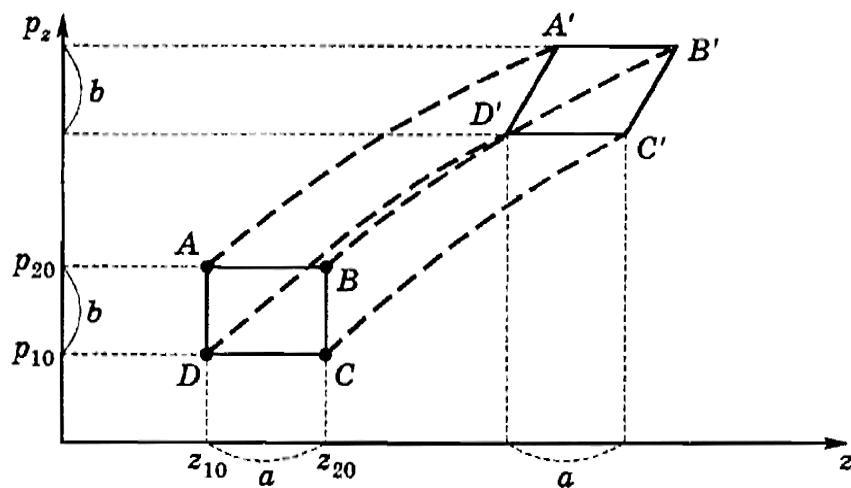


Рис. 8. До прикладу 3.

**Приклад 4.** Знайти рівняння фазової траєкторії лінійного гармонічного осцилятора з енергією  $\mathcal{E}$ .

**Розв'язок.** У якості лінійного гармонічного осцилятора будемо розглядати частинку масою  $m$ , на яку діє квазіупружна сила  $F = -kx$ . Запишемо рівняння руху цієї частинки:

$$m\ddot{x} = -kx.$$

Перепишемо це рівняння у вигляді

$$\ddot{x} + \omega^2 x, \text{ де } \omega^2 = \frac{k}{m}.$$

Безпосередньою перевіркою можна впевнитись, що розв'язок диференціального рівняння руху частинки можна записати у вигляді

$$x = A \sin(\omega t + \alpha),$$

у якому постійні  $A$  і  $\alpha$  визначаються із початкових умов. Таким чином, частинка здійснює гармонічні коливання. Тоді швидкість та імпульс частинки будуть дорівнювати:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= A\omega \cos(\omega t + \alpha), \\ p &= m\dot{x} = mA\omega \cos(\omega t + \alpha). \end{aligned}$$

Визначимо повну енергію даного осцилятора.

Оскільки

$$F_x = -dU / dx,$$

то

$$U = \frac{kx^2}{2} = \frac{m\omega^2 x^2}{2}.$$

Запишемо вираз для повної енергії осцилятора  $\varepsilon = K + U$ :

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} = \frac{m\omega^2 A^2 \cos^2 \omega t}{2} + \frac{m\omega^2 A^2 \sin^2 \omega t}{2} = \frac{m\omega^2 A^2}{2} = \text{const.} \quad (\text{I})$$

Якщо переписати останній вираз у вигляді

$$\frac{x^2}{A^2} + \frac{p^2}{(m\omega A)^2} = 1,$$

То легко побачити, в системі координат  $(p, x)$  одержане рівняння є рівнянням еліпса з півосями

$$(a = A), \quad (b = m\omega A).$$

Таким чином, фазова траєкторія гармонічного осцилятора – це еліпс.

У даному випадку фазова траєкторія обмежує фазовий об'єм, який відповідає даному стану (енергії) осцилятора. Визначимо

зазначений фазовий об'єм: Виразимо півосі еліпса через енергію

$\Gamma = S = \pi ab$ . Для цього із (I) знаходимо  $A = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$ . Тоді

$$a = A = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}, \quad b = m \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$$

Тому фазовий об'єм (з урахуванням  $\omega = 2\pi\nu$ ) дорівнює  $\Gamma = \frac{\varepsilon}{\nu}$ :

**Додаткове завдання:** визначити ймовірність того, що  $x$  координата осцилятора знаходиться в межах від  $x$  до  $x+dx$ . Дослідити одержаний вираз на екстремум.

### Задачі для самостійної роботи

1. Для ідеального газу знайти залежність фазового об'єму від енергії та кількості молекул. Оцінити швидкість зростання фазового об'єму при збільшенні: а) – енергії, б) – кількості частинок.

2. Визначити фазову траєкторію частинки масою  $m$ , що рухається уздовж осі  $x$  з початковою швидкістю  $v_0$  при наявності сили опору, пропорційної швидкості (див. приклад 2) і квазіупругої сили  $F = -kx$ .

**Відповідь:**  $\left(x^2 + \frac{p^2}{k^2}\right) = \left(x_0^2 + \frac{p_0^2}{k^2}\right) e^{-\mu t} \Rightarrow$  рівняння еліптичної спіралі.

## 2.7. Заняття №7 (семінар)

### **Тема: Теоретичний аналіз розподілу Гіббса**

#### **План**

1. Мікроканонічний розподіл
2. Макроканонічний розподіл Гіббса
3. Канонічний розподіл Гіббса

#### **Теоретичний матеріал**

Теоретичний та методичний аналіз розподілу Гіббса, на основі відомих літературних джерел (див. список використаних джерел), виконано нами в, тому тут ми його використаємо, як основу. На попередніх заняттях ми розглянули основні положення статистичної фізики і тепер будемо переходити до розв'язання головної задачі – знайти явний вид функції розподілу системи за мікростанами, яка залежить від внутрішньої структури системи і способу виділення її із навколишнього середовища.

Розглядаючи наслідок із теореми Ліувілля, ми, на основі фізично обґрунтованих передумов, постулювали, що ця функція розподілу для систем, що знаходяться в рівновазі, залежить від її енергії, тобто розподіл за мікростанами повністю визначається розподілом за енергією.

При такому підході відмінність функцій розподілу для систем із різним сортом частинок буде дещо нівелюватись, оскільки ми оперуватимемо лише енергією системи, не аналізуючи, від чого вона залежить. Тому спочатку ми повністю не будемо конкретизувати модель системи. Проте, оскільки математичний апарат істотно залежить від того, з якими величинами ми маємо справу – дискретними чи неперервними, нам із самого початку доведеться обумовлювати, яку систему ми розглядаємо: класичну чи квантову<sup>14</sup>.

---

<sup>14</sup> Коли ми перейдемо до розрахунку термодинамічних властивостей конкретних систем, нам доведеться конкретизувати модель будови системи і це відразу ж дасть відмінність функції розподілу для різних систем (ідеальний газ, реальний газ тощо)

Функція розподілу, природно, відрізнятиметься для систем, різним чином виділених із навколишнього середовища. Тут, як наголошувалося, можуть бути наступні варіанти:

- 1) вибрана система абсолютно ізольована;
- 2) система може обмінюватися енергією з навколишнім середовищем, але кількість її частинок постійна;
- 3) система може обмінюватися з навколишнім середовищем як енергією, так і частинками.

### 2.7.1. Мікроканонічний розподіл

Розглянемо спочатку найбільш простий випадок – повністю ізольовану систему. Розподіл, що відповідає цьому випадку називається мікроканонічним.

Отже, система повністю ізольована. Тому, строго кажучи, енергія її постійна  $E = \text{const}$ .

У випадку класичного статистичного ансамблю кількість систем для точнішого опису еволюції системи повинно бути великим і їх фазові точки заповнять деяку область фазового простору, що відповідає даному макростану. Якщо ж розглядати не статистичний ансамбль, а одну систему протягом великого проміжку часу, то її фазова точка теж практично неперервно (квазіергодична гіпотеза) заповнить у фазовому просторі деяку область. Причому фазова траєкторія не перетинається. Іншими словами, рівноважна класична система за достатньо великий проміжок часу побуває в усіх мікростанах, сумісних з даним значенням енергії.

Нехай тепер маємо квантову систему. Число частинок, що мають енергію  $E$  і знаходяться в  $i$ -тому квантовому стані позначимо  $N_i$ , а число частинок, що мають ту ж енергію, але знаходяться в  $k$ -тому квантовому стані –  $N_k$ . Ймовірність переходу  $\omega_{ik}$  з  $i$ -того в  $k$ -тий квантовий стан, згідно з принципом мікроскопічної оборотності квантової механіки, дорівнює ймовірності зворотного переходу  $\omega_{ki}$ . Число частинок, що переходять з  $i$ -того в  $k$ -тий квантовий стан буде

рівне числу частинок, що переходять навпаки. Тому в рівноважній системі всі квантові стани з однаковою енергією є рівноймовірними.

Якщо розглядати два можливі макростани системи, які можуть реалізовуватись різною кількістю мікростанів, то, враховуючи рівноправність останніх, можна стверджувати, що більшу частину часу система буде перебувати у стані, якому відповідає більше число мікростанів. З точки зору теорії ймовірностей це означає, що такий стан системи є більш ймовірним. Таким чином, як для класичних, так і для квантових замкнутих систем можна сформулювати постулат:

**- всі мікростани системи, які сумісні з її макростаном, абсолютно рівноймовірні;**

**- ймовірність заданого макростану буде пропорційна термодинамічній ймовірності (кратності виродження):**

$$\omega \sim g$$

Даний постулат можна розглядати як постулат про мікроканонічний розподіл.

Оскільки енергія замкнутої системи не змінюється з часом, то функція розподілу та ймовірність буде відмінна від нуля лише в точці  $E = E_0$ .

Мікроканонічний розподіл можна представити математично через  $\delta$  - функцію Дірака:

$$\omega(E) = C\delta(E - E_0), \quad \delta(E - E_0) = \begin{cases} 0, & E \neq E_0; \\ +\infty, & E = E_0, \end{cases}$$

де  $C$  – константа нормування.

Реальні макроскопічні системи не можуть бути абсолютно ізольованими і тому їх енергія коливається в деяких межах від  $E$  до  $E+dE$  в околі  $E_0$ . Тому функція розподілу зазнає деяке розмиття (рис. 9). Площа під цією кривою за умовою нормування дорівнює одиниці і оскільки область розмиття  $dE$  дуже мала, то крива має дуже гострий пік, зобразити який в масштабі неможливо. Із сказаного зрозуміло, що система практично завжди знаходиться в станах, що відповідають максимуму кривої. Стани, в яких

енергія істотно відрізняється від  $E_0$ , малоімовірні і практично не зустрічаються.

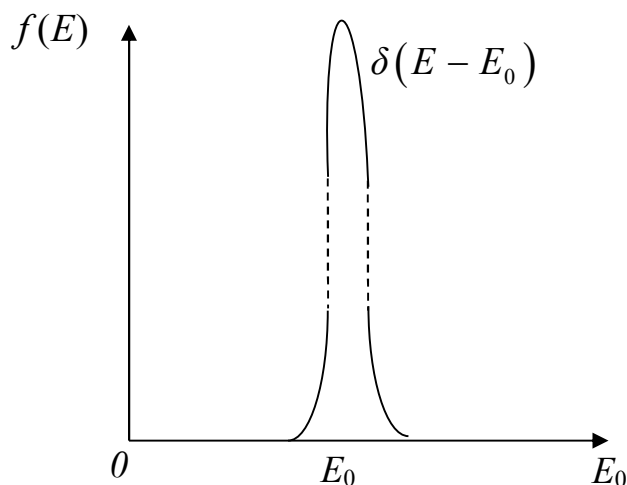


Рис. 9. Схематичний графік мікроканонічного розподілу

Зрозуміло, що викладений тут мікроканонічний розподіл не можна розглядати як доведення рівноймовірності квантових станів.

Це дійсно вихідний постулат, який базується на фізично правдоподібних міркуваннях, висновки з якого підтверджуються досвідом. У зв'язку з такими міркуваннями Ч. Кіттель писав: «Мы сконструировали ансамбль, установив однозначное соответствие между системой из ансамбля и допустимым состоянием рассматриваемой системы. Наше основное предположение сводится теперь к тому, что любая система из ансамбля столь же хороша или, другими словами, столь же вероятна, как и любая другая система ансамбля. Это предположение кажется разумным, поскольку практически мы пренебрегаем детальными характеристиками движения системы, однако доказать такое утверждение строго очень трудно. Указанное предположение следует рассматривать как основную гипотезу.

Это завершает наш анализ основного предположения о том, что замкнутая система с равной вероятностью может находиться в любом допустимом стационарном квантовом состоянии. Подобное предположение справедливо только для замкнутых систем... Без указанного выше или аналогичного ему постулата изложение статистической механики наталкивается на существенные трудности. С современной точки зрения наше основное предположение является

постулатом, справедливість якого підтверджується тим, що следствия из него всегда согласуются с опытными данными.

Методы, основанные на этом постулате, настолько просты и настолько действенны, что их стоило бы развивать, даже если бы вытекающие из них следствия соответствовали эксперименту всего один или два раза на протяжении человеческой жизни. К счастью, основания для принятия такого предположения имеют под собой более твердую почву: следствия из него согласуются с опытом всегда» [12, 36].

### 2.7.2. Макроканонічний розподіл Гіббса

Розглядаючи ізольовану систему з постійною енергією і постійною кількістю частинок ми, на основі фізично правдоподібних передумов, постулювали, що всі мікростани із заданою енергією рівноймовірні і чим більшою кількістю мікростанів даний макростан може реалізуватися, тим він ймовірніший. Кажучи іншими словами, ймовірність застати ізольовану систему в заданому стані буде пропорційна її кратності виродження:  $\omega \sim g$ .

Проте в природі немає абсолютно ізольованих систем. Ми зазвичай розглядаємо системи, виділені яким-небудь чином із навколишнього середовища. При цьому можливі як обмін енергією, так і обмін частинками з навколишнім середовищем. Зрозуміло, що для такої системи мікроканонічний розподіл не можна застосовувати. У такому випадку діятимемо наступним чином. Квантову систему ( $A$ ), що вивчається, і навколишнє середовище ( $B$ ), тобто тіла, з якими наша система яким-небудь чином взаємодіє (обмінюється енергією і частинками), вважатимемо підсистемами деякої великої ізольованої системи ( $A+B$ ) (рис. 10).

Причому загальна кількість частинок і сумарна енергія об'єднаної системи постійні:  $N=const$ ,  $E=const$ . У реальному випадку будь-яка вибрана система  $A$  знаходиться в оточенні великої кількості зрівняних з нею за розмірами інших систем, які, разом узяті, ми

назвали підсистемою  $B$ , тоді  $n \ll N$  і  $E_i \ll E$ . Оскільки дана підсистема  $A$  знаходиться у рівновазі з незрівнянно більшою підсистемою  $B$ , то останню часто називають термостатом.

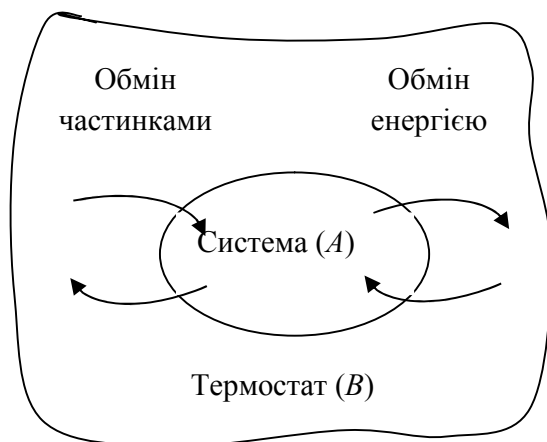


Рис. 10. Система в термостаті

Крім того, енергія кожної підсистеми буде пропорційна кількості частинок, а енергія взаємодії підсистем буде пропорційна кількості частинок на межі, що їх розділяє. Оскільки ця кількість мала, у порівнянні з кількістю частинок у підсистемах, то можна вважати, що підсистеми  $A$  і  $B$  статистично незалежні, тобто з одного боку взаємодією (обмін частинками і енергією) ми в даний момент нехтуємо, а з іншого – ця взаємодія, врешті-решт, призводить до зміни енергії й кількості частинок підсистем.

Наше завдання: знайти ймовірність застати підсистему  $A$  із заданою енергією  $E_i$  і заданою кількістю частинок  $n$ .

Нехай ймовірність того, що підсистема  $A$  знаходиться в стані з енергією  $E_i$  і кількістю частинок  $n$  буде  $\omega_A$ , ймовірність того, що термостат  $B$  знаходиться в стані з енергією  $(E - E_i)$  і кількістю частинок  $(N - n)$  дорівнює  $\omega_T$ . Оскільки підсистеми  $A$  і  $B$  незалежні і їх стани зумовлюють стан об'єднаної системи з ймовірністю  $\omega_{(E,N)}$ , то за відомою теоремою про добуток ймовірностей та мікроканонічного розподілу, який справедливий до об'єднаної системи, можна записати:  $\omega_{(E,N)} = \omega_A \omega_T \sim \mathcal{G}(E,N)$ .

Кратність виродження всієї системи  $\mathcal{G}(E, N)$ , як мультиплікативна величина, визначається через кількість квантових

станів системи  $A$  і термостата  $B$  співвідношенням  $\mathcal{G}(E,N) = \mathcal{G}_{A(E_i,n)}\mathcal{G}_{T(E-E_i,N-n)}$ , тому

$$\omega_A \omega_T \sim \mathcal{G}_{A(E_i,n)}\mathcal{G}_{T(E-E_i,N-n)}.$$

Підсистема  $A$  (що є предметом дослідження), як наголошувалося, в реальних випадках завжди набагато менша за своє оточення. Тому зміна стану системи  $A$  (тобто зміна  $\omega_A$ ) майже не змінить стану термостата (але не навпаки), тобто можна приблизно вважати:  $\omega_T = const$ . Тоді, вводячи коефіцієнт пропорційності, до якого увійде й  $\omega_T \approx const$ , одержимо:  $\omega_T = C\mathcal{G}_{A(E_i,n)}\mathcal{G}_{T(E-E_i,N-n)}$ . У правій частині цього виразу множник  $\mathcal{G}_{T(E-E_i,N-n)}$  залежить від енергії та кількості частинок термостата, про який відомо лише те, що його енергія й кількість частинок набагато більші відповідних величин системи  $A$ . Для того, щоб усі величини в останньому виразі відносилися лише до досліджуваної системи  $A$ , цей множник потрібно виразити через  $E_i$  і  $n$ . Якби кратність виродження термостату  $g_T(E-E_i, N-n)$  була звичайною математичною функцією і не мала певних фізичних властивостей, то з урахуванням того, що  $E_i \ll E$  і  $n \ll N$ , її можна було б розкласти в ряд за ступенями малої величини  $E_i$  і  $n$ , і обмежитися першими членами ряду:

$$g_T(E-E_i, N-n) \approx g_T(E, N) - E_i \left. \frac{\partial g_T}{\partial E} \right|_{E_i=0} - n \left. \frac{\partial g_T}{\partial n} \right|_{n=0} - \dots$$

В цьому виразі вже немає членів, які залежать від кількості частинок і енергії термостата. Але насправді такий розклад в ряд робити не можна, оскільки енергія й кількість частинок у правій частині – адитивні величини, а ліва частина – мультиплікативна величина, тобто ліва й права частина не володіють однаковими властивостями. Тому представимо величину  $g_T(E-E_i, N-n)$  у вигляді:  $g_T(E-E_i, N-n) = e^{\sigma(E-E_i, N-n)}$ , де  $\sigma(E-E_i, N-n) \geq 0$  нова функція тих же

аргументів. Це завжди можна зробити, оскільки  $g_{T(E-E_i, N-n)} \geq 1$ . Нова функція є адитивною і її розкладемо в ряд за малими величинами  $E_i$  та  $n$ . Обмежившись першими членами розкладу, одержимо:

$$\sigma(E - E_i, N - n) \approx \sigma(E, N) - E_i \left. \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right|_{E_i=0} - n \left. \frac{\partial \sigma}{\partial n} \right|_{n=0} - \dots$$

Вводячи позначення:

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right|_{E_i=0} = \frac{1}{\theta}, \quad \left. \frac{\partial \sigma}{\partial n} \right|_{n=0} = -\frac{\mu}{\theta}, \quad (7.1)$$

для нової функції  $\sigma$  маємо:  $\sigma_{(E-E_i, N-n)} \approx \sigma_{(E, n)} - \frac{E_i}{\theta} + \frac{\mu n}{\theta}$ . Отже, з урахуванням цих позначень, перепишемо вираз для шуканої ймовірності:  $\omega_i = B e^{\frac{\mu n - E_i}{\theta}} g_{i(E_i, n)}$ .

У цьому виразі константа  $B$  дорівнює добутку коефіцієнта пропорційності  $C$  і постійного множника  $e^{\sigma(E, N)}$ , який не залежить від властивостей підсистем. Цю константу визначимо з умови нормування:

$$B = \left( \sum_{i, n} e^{\frac{\mu n - E_i}{\theta}} g_{i(E_i, n)} \right)^{-1}.$$

Таким чином, ймовірність того, що квантова система  $A$ , що знаходиться в термостаті, з яким вона може обмінюватися енергією та частинками, знаходиться в стані з енергією  $E_i$  і числом частинок  $n$  буде дорівнювати:

$$\omega = \left( e^{\frac{\mu n - E_i}{\theta}} g_{i(E_i, n)} \right) \left( \sum_{i, n} e^{\frac{\mu n - E_i}{\theta}} g_{i(E_i, n)} \right)^{-1}. \quad (7.2)$$

Вираз (7.2) називається великим канонічним (макроканонічним) розподілом Гіббса для квантових систем. Введені раніше величини  $\theta$  і  $\mu$  називаються, відповідно, модулем канонічного розподілу й хімічним потенціалом. Їх фізичний зміст з'ясуємо пізніше.

Знаменник в (7.2):

$$Z = \sum_{i,n} e^{\frac{\mu n - E_i}{\theta}} g_{i(E_i,n)} \quad (7.3)$$

називається статистичною сумою. Вона відіграє дуже велику роль в статистичній фізиці, оскільки враховує внесок у ймовірність всіх можливих станів системи (підсумовування йде за всіма рівнями енергії ( $i$ ) та кількістю частинок ( $n$ )).

### 2.7.3. Канонічний розподіл Гіббса

Якщо досліджувана квантова система  $A$ , яка знаходиться в термостаті, може з ним обмінюватись лише енергією, то у виразі (7.2)

попереднього параграфу множник  $e^{\frac{\mu n}{\theta}}$  є константою і може бути внесений в константу  $B$ . У такому випадку ймовірність стану системи з енергією  $E_i$  буде дорівнювати:

$$\omega_i = \left( e^{\frac{-E_i}{\theta}} g_{i(E_i)} \right) \left( \sum_i e^{\frac{-E_i}{\theta}} g_{i(E_i)} \right)^{-1}. \quad (7.4)$$

Одержаний вираз називається канонічним розподілом Гіббса для квантових систем.

Для таких систем статистична сума виразиться наступним чином:

$$Z = \sum_i e^{\frac{-E_i}{\theta}} g_{i(E_i)}. \quad (7.5)$$

Якщо рівні енергії системи розташовані дуже близько й дискретністю можна знехтувати, то в (7.4) замість деякого рівня енергії  $E_i$ , необхідно розглядати значення енергії  $E(p, q)$ , що лежить в межах від  $E_i$  до  $E_i + dE_i$  (тут  $p, q$  – сукупність усіх канонічних змінних, від яких залежить енергія), а замість кратності виродження  $i$ -того рівня – ввести кількість мікростанів з енергією від  $E_i$  до  $E_i + dE_i$ , тобто термодинамічну ймовірність

$dW = \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}}$  і, нарешті, підсумовування заміниться інтегруванням.

Тоді для класичних систем з постійним числом частинок канонічний розподіл (7.4) запишеться так:

$$d\omega = \left( e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} dW(E) \right) \left( \int_{p,q} e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} dW(E) \right)^{-1} \quad (7.6)$$

або, з урахуванням (4.10):

$$d\omega = \left( e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} d\Gamma \right) \left( \int_{p,q} e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} d\Gamma \right)^{-1}. \quad (7.7)$$

Знаменник цього виразу:

$$Z = \int_{p,q} e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} d\Gamma \quad (7.8)$$

називається статистичним інтегралом. Він, як і статистична сума для квантових систем, несе всю інформацію про стан системи.

У деяких випадках скорочення множника  $N!h^{3N}$  у виразі (7.7) і, як наслідок – у (7.8), призводить до протиріч, тому більш точно статистичний інтеграл потрібно визначати у вигляді:

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{p,q} e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} d\Gamma. \quad (7.9)$$

Враховуючи (7.8), класичний канонічний розподіл Гіббса запишеться у вигляді, який найбільш часто використовується:

$$d\omega = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} d\Gamma. \quad (7.10)$$

Функція

$$\rho(E) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \quad (7.11)$$

(з урахуванням  $d\Gamma = \frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE$ ) є функцією розподілу за енергією.

Знаючи функцію розподілу (7.11), можна знаходити середні значення макроскопічних властивостей системи. Проте для цього

необхідно визначити статистичний інтеграл (або статистичну суму у випадку квантових систем), але це виявляється можливим лише у відносно простих випадках, які ми розглянемо у подальшому.

Обговоримо деякі властивості канонічного розподілу. Будемо використовувати для цього вираз (7.10), який напишемо у вигляді:

$$d\omega = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{\theta}} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE .$$

За умовою нормування ймовірності  $\frac{1}{Z} \int_0^E e^{-\frac{E}{\theta}} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE = 1$ , тобто площа під кривою функції розподілу дорівнює одиниці.

Функція розподілу (7.11) є добутком трьох множників:

$1/Z$  – це постійне для даної системи число, оскільки  $Z$  – визначений інтеграл.

$e^{-\frac{E}{\theta}}$  – швидко спадаюча із зростанням  $E$  функція.

$\frac{\partial \Gamma}{\partial E}$  – при великому  $N$  швидко зростаюча із зростанням  $E$  функція. Щоб у цьому переконатися, досить розв'язати задачу про залежність фазового об'єму від кількості частинок та енергії.

Тоді добуток швидко зростаючої та швидко спадаючої функції дасть дуже вузький пік, площею рівною одиниці (рис. 11) і ймовірність стану системи з енергією  $E$ , що значно відрізняється від енергії, яка відповідає максимуму кривої буде дуже мала, тому такі стани практично не зустрічаються. Таким чином, канонічний розподіл для систем, що містять велике число частинок, практично зводиться до мікροканонічного для ізольованих систем (рис. 9 і 11).

Визначимо фізичний зміст модуля  $\theta$  канонічного розподілу.

1) За означенням:  $\theta = \frac{\partial E}{\partial \sigma} \Big|_{E_i=0}$ , тобто  $\theta$  є однозначною функцією

енергії і відноситься не до даної системи ( $E_i = 0$ ), а до термостата, з яким досліджувана система знаходиться в рівновазі.

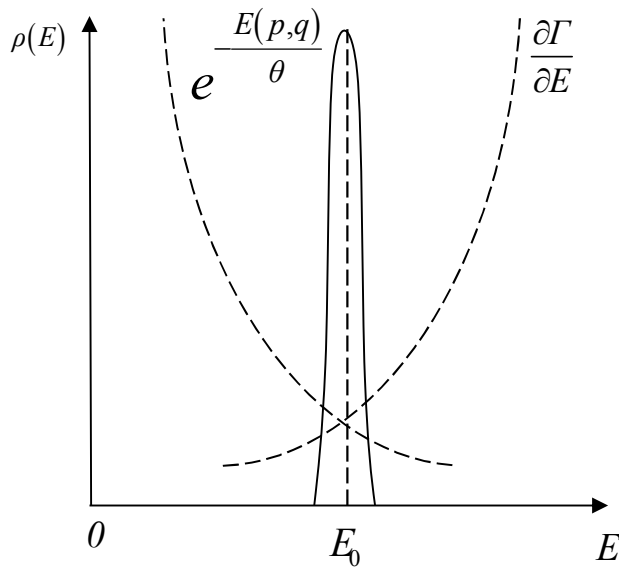


Рис. 11.  
Схематичний  
графік  
канонічного  
розподілу

2) Модуль канонічного розподілу істотно позитивна величина, оскільки інакше не виконуватиметься умова нормування.

3) Модуль канонічного розподілу є інтенсивною характеристикою стану рівноваги макроскопічної системи. Дійсно, поділимо рівноважну систему на дві макроскопічні частини. Тоді, згідно з (7.10) матимемо:

$$d\omega_{1(E_1)} = \frac{1}{Z_1} e^{-\frac{E_1}{\theta_1}} d\Gamma_1, d\omega_{2(E_2)} = \frac{1}{Z_2} e^{-\frac{E_2}{\theta_2}} d\Gamma_2, d\omega_{E_1} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{\theta}} d\Gamma.$$

Оскільки системи статистично незалежні, то  $d\omega = d\omega_1 d\omega_2$ , тобто

$$\frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{\theta}} d\Gamma = \frac{1}{Z_1} \frac{1}{Z_2} e^{-\left(\frac{E_1}{\theta_1} + \frac{E_2}{\theta_2}\right)} d\Gamma_1 d\Gamma_2.$$

Враховуючи мультиплікативність:  $Z = Z_1 Z_2$  і  $d\Gamma = d\Gamma_1 d\Gamma_2$ , приходимо до висновку, що в стані рівноваги модулі канонічного розподілу всіх макроскопічних частин системи однакові:  $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ .

4) Зробивши чисельний розрахунок для конкретних систем, наприклад, ідеальний газ, можна впевнитись, що при збільшенні модуля канонічного розподілу максимум функції розподілу зміститися у бік високих енергій, тобто стани з більшою енергією будуть більш ймовірними.

5) Надалі ми переконаємося, що модуль канонічного розподілу (у вигляді  $1/\theta$ ), подібно до термодинамічної температури  $T$ , є інтегруючим множником для кількості теплоти, тобто перетворює нескінченно малу кількість теплоти  $dQ$  у повний диференціал.

Такими властивостями, як відомо, володіє вимірювана на досліді термодинамічна температура  $T$ . Усі зазначені властивості дають підставу назвати модуль канонічного розподілу статистичною температурою. Оскільки показник степеня в експоненті  $e^{-\frac{E}{\theta}}$  повинен бути безрозмірною величиною, то статистична температура повинна мати розмірність енергії.

Перевідний коефіцієнт від одиниць енергії до кельвінів визначається з досліду і носить назву – стала Больцмана  $k=1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К:  $\theta = kT$ .

Оскільки канонічний розподіл визначає ймовірність стану рівноважної системи, тобто містить всю інформацію про систему, то його буде надалі використано для отримання всіх співвідношень феноменологічної термодинаміки, які встановлені експериментально (див. наступні заняття).

### *Запитання для самоперевірки*

1. Обґрунтуйте мікроканонічний розподіл Гіббса.
2. Довести макроканонічний розподіл Гіббса.
3. Обґрунтуйте канонічний розподіл Гіббса.
4. Поясніть фізичний зміст модуля канонічного розподілу.

## 2.8. Заняття №8 (семінар)

### Тема: Розподіл Гіббса

#### План

1. Розподіл Максвелла-Больцмана
2. Розподіл Максвелла
3. Розподіл Больцмана
4. Барометрична формула

#### Розподіл Максвелла-Больцмана

Розглядаючи макроскопічні системи, ми, ґрунтуючись на експериментальних даних, констатували, що ізольовані системи при будь-якому її початковому стані, завдяки руху і взаємодії частинок, врешті-решт, перейдуть у стан рівноваги, при якому зникнуть всякі макроскопічні процеси перенесення: маси, імпульсу, енергії, електричного заряду і т.п. У стані рівноваги термодинамічна ймовірність і ентропія системи будуть максимальними. Зрозуміло, що і в стані рівноваги термодинамічної системи молекули продовжують постійно рухатися і взаємодіяти. Між ними безперервно відбувається обмін енергією та імпульсом. Оскільки для енергії та імпульсу справедливий закон збереження, то обмін молекул енергією та імпульсом при зіткненнях не може бути довільним, зміна імпульсів та енергії молекул при взаємодії може бути лише такою, що задовольняє їх законам збереження. Отже, у стані рівноваги системи існує цілком певний і стаціонарний розподіл молекул за їх динамічними характеристиками. Тому виникає природне запитання про пошук функцій розподілу частинок за енергією, імпульсом, швидкістю, координатами тощо.

Оскільки кінетична енергія, імпульс та швидкість частинок можуть бути виражені один через одного й масу частинок, а потенційна енергія – через координати, то незалежними розподілами є лише розподіл за однією із динамічних величин, наприклад, імпульсами (використовуючи його можна одержати розподіл за

проекціями імпульсу й швидкості, за швидкістю та кінетичною енергією) і за координатами – із нього можна одержати розподіл за потенціальною енергією (і навпаки).

Питання про розподіл молекул за швидкостями було вирішене у 1859 р. англійським фізиком Максвеллом (це питання частково розглядалось на занятті 2), а розподіл за потенціальною енергією був встановлений австрійським фізиком Больцманом (1877). Розподіл частинок за повною механічною енергією носить назву розподіл Максвелла-Больцмана. Розглянемо пропоновану нами методику подання у навчальному процесі підготовки вчителя фізики питання про розподіли Максвелла й Больцмана. Ми пропонуємо це виконати, використовуючи загальний статистичний метод Гіббса.

Будемо вважати, що ідеальний газ в посудині об'ємом  $V$  знаходиться в силовому полі, для якого можна ввести поняття потенціальної енергії. Ідеальний газ будемо розглядати як класичну систему. Тому ймовірність того, що газ знаходиться в стані, коли його енергія лежить в межах від  $E$  до  $E+dE$  визначається розподілом Гіббса (2.23):

$$d\omega_{(E)} = \frac{e^{-\frac{E}{\theta}} d\Gamma}{\int_{\Gamma} e^{-\frac{E}{\theta}} d\Gamma}, \quad (8.1)$$

де внутрішня енергія  $E$  газу дорівнює сумі кінетичної енергії  $K(p)$  всіх молекул газу та їх потенціальної енергії  $U(q)$  у зовнішньому полі:  $E = K(p) + U(q)$ . Враховуючи також те, що фазовий об'єм  $d\Gamma$ , який відповідає зазначеним станам газової системи можна представити як добуток  $d\Gamma = d\Gamma_p d\Gamma_q$ , вираз (8.1) перепишемо наступним чином:

$$d\omega_{(E)} = \frac{e^{-\frac{K(p)}{\theta}} d\Gamma_p}{\int_{\Gamma_p} e^{-\frac{K(p)}{\theta}} d\Gamma_p} \frac{e^{-\frac{U(q)}{\theta}} d\Gamma_q}{\int_{\Gamma_q} e^{-\frac{U(q)}{\theta}} d\Gamma_q}. \quad (8.2)$$

Одержаний вираз і є розподілом Максвелла-Больцмана для ідеального газу в потенціальному силовому полі. Оскільки

ймовірність (8.2) вказаного стану газу представляється добутком двох множників, один із яких залежить лише від кінетичної енергії молекул, а інший – від потенціальної, то приходимо до висновку, що розподіл за кінетичною енергією (розподіл Максвелла)

$$d\omega_{(K)} = \frac{e^{-\frac{K(p)}{\theta}} d\Gamma_p}{\int_{\Gamma_p} e^{-\frac{K(p)}{\theta}} d\Gamma_p}, \quad (8.3)$$

не залежить від розподілу за потенціальною енергією (розподіл Больцмана)

$$d\omega_{(U)} = \frac{e^{-\frac{U(q)}{\theta}} d\Gamma_q}{\int_{\Gamma_q} e^{-\frac{U(q)}{\theta}} d\Gamma_q}. \quad (8.4)$$

Практичний інтерес мають розподіли Максвелла й Больцмана для окремих молекул. Для того щоб одержати такі розподіли, виразимо кінетичну й потенціальну енергії газу наступним чином:

$$K(p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}; \quad U(q) = \sum_{i=1}^N U_i.$$

Враховуючи мультиплікаційні властивості фазових об'ємів  $d\Gamma_p$  і  $d\Gamma_q$ , напишемо вираз (8.3) у вигляді:

$$\begin{aligned} d\omega_{(p)} &= \frac{e^{-\sum_i \frac{p_i^2}{2m\theta}} d\Gamma_p}{\int_p e^{-\sum_i \frac{p_i^2}{2m\theta}} d\Gamma_p} = \prod_i \frac{e^{-\frac{p_i^2}{2m\theta}} d\Gamma_{i,p}}{\int_p e^{-\frac{p_i^2}{2m\theta}} d\Gamma_{i,p}} = \\ &= \left( \frac{e^{-\frac{p_i^2}{2m\theta}} d\Gamma_{i,p}}{\int_0^{P_{i,\max}} e^{-\frac{p_i^2}{2m\theta}} d\Gamma_{i,p}} \right)^N = \left( \frac{e^{-\frac{p_i^2}{2m\theta}} 4\pi p^2 dp}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{p_i^2}{2m\theta}} 4\pi p^2 dp} \right)^N. \end{aligned} \quad (8.5)$$

(тут враховано, що елемент об'єму, як об'єм кульового прошарку в підпросторі з осями координат  $(p_x, p_y, p_z)$  розраховується за формулою  $d\Gamma_p = 4\pi p^2 dp$ , а також те, що підінтегральний вираз містить експоненту. Тому інтеграл швидко сходиться і верхню границю можна покласти рівною нескінченності). Аналогічні викладення можна виконати й в розподілі Больцмана (8.4):

$$d\omega_{(U)} = \frac{e^{-\frac{\sum_{i=1}^N U_i}{\theta}} d\Gamma_q}{\int_q e^{-\frac{\sum_{i=1}^N U_i}{\theta}} d\Gamma_q} = \prod_i \frac{e^{-\frac{U_i}{\theta}} d\Gamma_{i,q}}{\int_{\Gamma_{i,q}} e^{-\frac{U_i}{\theta}} d\Gamma_{i,q}} \quad (8.6)$$

У виразах (8.5) і (8.6) ймовірності, які визначають стан всієї системи представились добутком однакових множників, кожний із яких відноситься до окремих молекул. Тому, у відповідності із відомою теоремою про множення ймовірностей, можна стверджувати, що розподіл за імпульсами (і за потенціальною енергією) для окремих молекул однаковий. Даний висновок є математичним відображенням того, що в газовій системі в стані рівноваги панує хаос. Таким чином, можна записати розподіл Максвелла, який визначає ймовірність того, що довільна молекула має імпульс, який знаходиться у межах від  $p$  до  $p+dp$ :

$$d\omega_{(p)} = \frac{4\pi p^2 e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} dp}{(2\pi mkT)^{3/2}} \quad (8.7)$$

(тут у знаменнику ми використали один із інтегралів Пуассона) і розподіл Больцмана, який визначає ймовірність того, що довільно взята молекула має значення потенціальної енергії, що лежить у межах від  $U$  до  $U+dU$ :

$$d\omega_{(U)} = \frac{e^{-\frac{U(x,y,z)}{\theta}} dx dy dz}{\int_{x,y,z} e^{-\frac{U(x,y,z)}{\theta}} dx dy dz} \quad (8.8)$$

Вираз (8.7) насправді є лише однією із рівнозначних форм розподілу Максвелла. Дійсно, якщо виконати заміну  $p = mV$  і  $dp = mdV$  або  $p = \sqrt{2mK}$ ,  $dp = \sqrt{\frac{m}{2K}} dK$ , то можна одержати розподіл молекул за швидкостями (див. заняття 2) та кінетичною енергією

$$d\omega_{(K)} = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} K^{1/2} e^{-\frac{K}{kT}} dK. \quad (8.9)$$

Розглянемо більш детально розподіл Больцмана (8.8). Перш за все, наголосимо, що при його доведенні ми не конкретизували вид силового поля. Тому вираз (8.8) може бути застосований до будь-яких потенціальних полів. Найпростішим є випадок, коли потенціальна енергія залежить лише від однієї координати (окремий випадок – силове поле у деякій частині простору є однорідним). Практично такий випадок реалізується при розгляді полярної молекули у зовнішньому електричному полі, парамагнітної молекули у зовнішньому магнітному полі або молекул газу в полі тяжіння Землі. Розглянемо останній випадок.

Поле тяжіння Землі, із-за форми Землі та залежності гравітаційної сили від відстані, можна вважати приблизно однорідним лише у відносно невеликій частині простору, яку можна представити, наприклад, у вигляді вертикального циліндра з площею основи  $S$  і висотою  $H$  (малою у порівняння з радіусом Землі), вздовж якої направимо вісь  $z$ . Нехай загальна кількість молекул у цьому циліндрі дорівнює  $N$ .

Як відомо потенціальна енергія тіл в полі тяжіння Землі залежить лише від висоти над рівнем поверхні Землі, тобто від  $z$ :  $U = mgh = mgz$ . Тому можна формально записати:  $U(x, y, z) = U(x) + U(y) + mgz$ , де  $U(x) = U(y) = 0$ . Таким чином, розподіл (8.8) молекул за потенціальною енергією (він же буде розподілом молекул за координатами) можна записати у вигляді:

$$d\omega_{(U)} = d\omega_{(x,y,z)} \frac{e^{-\frac{U(x)}{\theta}} dx}{\int_x e^{-\frac{U(x)}{\theta}} dx} \frac{e^{-\frac{U(y)}{\theta}} dy}{\int_y e^{-\frac{U(y)}{\theta}} dy} \frac{e^{-\frac{U(z)}{\theta}} dz}{\int_z e^{-\frac{U(z)}{\theta}} dz}, \quad (8.10)$$

де  $U(z) = mgz$ .

Оскільки інтегрування в знаменнику ведеться за координатами у виділеному об'ємі циліндра, то всі три інтеграли є константами, причому при інтегруванні за координатами  $x$  та  $y$  ці константи будуть однаковими. Тому вираз (8.9), з урахуванням  $U(x) = U(y) = 0$ , можна записати наступним чином:

$$d\omega_{(U)} = d\omega_{(x,y,z)} = A dx A dy B e^{-\frac{mgz}{\theta}} dz = d\omega_{(x)} d\omega_{(y)} d\omega_{(z)} \quad (8.11)$$

Отже, розподіл за трьома координатами (потенціальною енергією) представляється трьома множниками, кожний із яких виражається лише через одну координату. Тому, за теоремою про множення ймовірностей, можна стверджувати, що розподіли за окремими координатами не залежать один від одного.

Із виразу (8.11) видно, що в горизонтальних напрямках розподіл молекул однаковий. Розглянемо розподіл молекул за висотою:

$$d\omega_{(z)} = B e^{-\frac{mgz}{\theta}} dz, \quad (8.12)$$

який визначає ймовірність того, що довільно взята молекула знаходиться в межах від  $z$  до  $z+dz$ .

Очевидно, що вказана ймовірність буде дорівнювати відношенню  $\frac{dN}{N}$  (при достатньо великому  $N$ ), де  $dN$  – число молекул у прошарку згаданого циліндра між висотами від  $z$  до  $z+dz$ . Тому маємо:

$$\frac{dN}{N} = B e^{-\frac{mgz}{\theta}} dz \text{ або}$$

$$\frac{dN}{dzS} = \frac{NB}{S} e^{-\frac{mgz}{\theta}}, \quad (8.13)$$

де  $S$  – площа поперечного перерізу циліндра.

Ліва частина даного виразу визначає концентрацію молекул у вказаному прошарку  $n = \frac{dN}{dzS} = \frac{dN}{dV}$ . Тому множник перед експонентою в (8.13) дорівнює концентрації молекул при  $z = 0$ , тобто  $n_0 = \frac{NB}{S}$ .

Таким чином, розподіл Больцмана для молекул у полі тяжіння Землі має вигляд:

$$n = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} = n_0 e^{-\frac{\mu gz}{RT}}. \quad (8.14)$$

Легко переконатись, що із виразу (8.8) слідує більш загальний вираз розподілу Больцмана:

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (8.15)$$

де  $U$  – потенціальна енергія частинки у довільному силовому полі.

Використовуючи (8.15) та рівняння стану ідеального газу  $pV = \nu RT \Rightarrow p = \frac{NRT}{N_A V} = nkT$ , запишемо вираз, відомий під назвою «барометрична формула», який визначає залежність тиску повітря від висоти:

$$p = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} = p_0 e^{-\frac{\mu gz}{RT}}. \quad (8.16)$$

Вирази (8.14) і (8.16) є наближеними, оскільки при їх доведенні не враховувались залежності температури та прискорення вільного падіння від висоти.

Одержані розподіли Максвелла й Больцмана мають дуже широкий діапазон застосування. Вони застосовні до всіх частинок: молекул ідеального та реального газу, молекул рідин, атомів твердого тіла і т.п. Проте вже у випадку електронного газу в металах, для якого необхідно враховувати квантові ефекти, максвеллівський розподіл у загальному вигляді непридатний.

Зазначимо також, що загальна форма розподілу Больцмана (8.15), через відсутність теорії взаємодії частинок, має обмежене практичне значення. Його використовують тоді, коли енергією взаємодії

частинок можна знехтувати, а явний вид потенціальної енергії у зовнішньому полі відомий.

### *Запитання для самоперевірки*

1. Поясніть фізичний зміст канонічного розподілу Гіббса.
2. Доведіть барометричну формулу.

## **2.9. Заняття №9 (практикум з розв'язування задач)**

### **Тема: Розподіл Максвелла-Больцмана. Барометрична формула.**

#### **План**

1. Розподіл Максвелла-Больцмана.
2. Розподіл Максвелла.
3. Розподіл Больцмана.

### **Основні формулі, які використовуються при розв'язуванні задач з теми «Розподіл Максвелла-Больцмана»**

Розподіл Гіббса

$$d\omega_{(E)} = \frac{e^{-\frac{E}{\theta}} d\Gamma}{\int_{\Gamma} e^{-\frac{E}{\theta}} d\Gamma}, \quad (1)$$

Розподіл молекул за кінетичною енергією та імпульсом (Розподіл Максвелла)

$$d\omega_{(K)} = \frac{e^{-\frac{K(p)}{\theta}} d\Gamma_p}{\int_{\Gamma_p} e^{-\frac{K(p)}{\theta}} d\Gamma_p} \quad (2)$$

$$d\omega_{(U)} = \frac{e^{-\frac{U(q)}{\theta}} d\Gamma_q}{\int_{\Gamma_q} e^{-\frac{U(q)}{\theta}} d\Gamma_q}. \quad (3)$$

$$d\omega_{(p)} = \frac{4\pi p^2 e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} dp}{(2\pi mkT)^{3/2}} \quad (4)$$

$$d\omega_{(K)} = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} K^{1/2} e^{-\frac{K}{kT}} dK. \quad (5)$$

Розподіл Больцмана

$$d\omega_{(U)} = \frac{e^{-\frac{U}{\theta}} d\Gamma}{\int_{\Gamma} e^{-\frac{U}{\theta}} d\Gamma} = \frac{e^{-\frac{mgh}{kT}} dh}{\int_h e^{-\frac{mgh}{\theta}} dh}. \quad (6)$$

$$n = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} = n_0 e^{-\frac{\mu gz}{RT}}. \quad (7)$$

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (8)$$

Барометрична формула

$$p = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} = p_0 e^{-\frac{\mu gz}{RT}}. \quad (9)$$

### Приклади розв'язування задач

**Приклад 1.** Записати в класичному наближенні розподіл Гіббса за енергіями для лінійного гармонічного осцилятора і обчислити середнє значення його енергії.

**Розв'язок.** У класичному наближенні розподіл Гіббса за енергією має вигляд:

$$d\omega_{(\varepsilon)} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} d\Gamma}{\int_{\Gamma} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} d\Gamma}.$$

Для класичного осцилятора

$$\Gamma = \frac{\varepsilon}{\nu} \Rightarrow d\Gamma = \frac{d\varepsilon}{\nu}$$

(див. приклад 4 заняття 6).

Тому статистичний інтеграл дорівнює:

$$J = \int_{\Gamma} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} d\Gamma = \frac{1}{\nu} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = \frac{kT}{\nu}.$$

Відповідно розподіл Гіббса за енергіями має вигляд:

$$d\omega_{(\varepsilon)} = \frac{1}{kT} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} d\varepsilon,$$

а середня енергія лінійного гармонічного осцилятора –

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} d\varepsilon = kT.$$

**Приклад 2.** Яка частина молекул ідеального газу має кінетичну енергію поступального руху вище середньої  $\langle K \rangle = \frac{3kT}{2}$

**Розв'язок.** Розподіл молекул за кінетичною енергією, який визначає долю молекул, які мають кінетичну енергію в інтервалі від

$$K \text{ до } K+dK, \text{ має вигляд: } d\omega_{(K)} = \frac{dN}{N} = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} K^{1/2} e^{-\frac{K}{kT}} dK.$$

Тому

шукана доля молекул буде дорівнювати

$$\frac{dN_{(K>\bar{K})}}{N} = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \int_{\bar{K}}^{\infty} K^{1/2} e^{-\frac{K}{kT}} dK.$$

Перейдемо до нової змінної  $x = \sqrt{K} \Rightarrow K = x^2 \Rightarrow dK = 2x dx$ ,

а потім виконаємо інтегрування частинами:

$$\begin{aligned} \int_{\bar{K}}^{\infty} K^{1/2} e^{-\frac{K}{kT}} dK &= 2 \int_{\bar{K}}^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{kT}} dx = -kT \sqrt{\langle K \rangle} e^{-\frac{x^2}{kT}} \Big|_{\langle K \rangle}^{\infty} + kT \int_{\bar{K}}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{kT}} dx = \\ &= kT \sqrt{\langle K \rangle} e^{-\frac{\langle K \rangle}{kT}} + \frac{1}{(kT)^{3/2}} \int_{\frac{\langle K \rangle}{kT}}^{\infty} e^{-t^2} dt. \end{aligned}$$

Останній інтеграл перетворимо до відомого інтегралу похибок:

$$\int_{\frac{\langle K \rangle}{kT}}^{\infty} e^{-t^2} dt = \int_0^{\infty} e^{-t^2} dt - \int_0^{\frac{\langle K \rangle}{kT}} e^{-t^2} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \sqrt{\frac{\langle K \rangle}{kT}} \right) \right\}.$$

Таким чином, шукана доля молекул дорівнює:

$$\frac{dN_{(K > \bar{K})}}{N} = \sqrt{\frac{6}{\pi}} e^{-3/2} + 1 - \operatorname{erf} \left( \sqrt{\frac{3}{2}} \right) = 0,31 + 1 - 0,92 = 0,39.$$

**Приклад 3.** У посудині об'ємом  $V = 30$  л знаходиться 100 г кисню під тиском  $p = 3 \cdot 10^5$  Па. Визначити найбільш ймовірне значення кінетичної енергії молекул кисню.

**Розв'язок.** Кисень у даних умовах можна вважати ідеальним газом. Ймовірне значення кінетичної енергії молекул відповідає максимум кривої розподілу Максвелла молекул за кінетичною енергією. Ця функція розподілу має вигляд (рис. 12):

$$f_M(E_k) = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} E_k^{1/2} e^{-\frac{E_k}{kT}}.$$

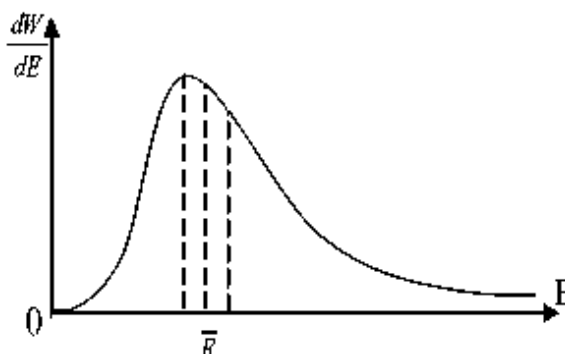


Рис. 12

Таким чином, запропонована задача зводиться до задачі про знаходження екстремуму функції розподілу. Визначивши першу похідну і прирівнявши до нуля, отримаємо:

$$f'_M(E_k) = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} E_k^{1/2} e^{-\frac{E_k}{kT}} \left( -\frac{1}{kT} \right) + 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{2} E_k^{-1/2} e^{-\frac{E_k}{kT}} = 0$$

Звідси знайдемо ймовірне значення кінетичної енергії молекул:

$$E_{k.b} = kT/2.$$

Температуру визначимо з рівняння Менделєєва – Клапейрона  $T = pV\mu/(MR)$ .

Використовуючи (2.2) і (8.9), можна знайти середнє значення кінетичної енергії молекул (у поступальному русі):  $\langle E_k \rangle = 3/2 kT$ .

Таким чином, середня кінетична енергія молекул ідеального газу в три рази більша ймовірного значення кінетичної енергії:  $\langle E_k \rangle / E_{k.йм} = 3$  (рис. 12).

Зауважимо, що різниця між середньою швидкістю молекул ідеального газу і їх ймовірною швидкістю значно менша:

$$\frac{\langle v \rangle}{v_B} = \frac{\sqrt{8kT/(\pi m)}}{\sqrt{2kT/m}} \approx 1,13.$$

**Приклад 4.** На якій висоті тиск повітря зменшиться наполовину, якщо температура постійна і дорівнює 0°C, а тиск на рівні моря  $P_0 = 1013 \text{ мбар} = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$  (нормальні умови) При розрахунках користуватися даними про склад повітря, наведеними в табл. 2.

Таблиця 2

Склад сухого повітря					
Порядковий номер	$i$	1	2	3	4
Газ		N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	CO <sub>2</sub>
Відносний вміст	$n_i$	0,7809	0,2095	0,0093	0,0003
Відносна молекулярна маса	$\mu_r$	28,013	31,999	39,948	44,010

**Розв’язання.**

Розглянемо повітря в першому наближенні як однорідний газ. Відносну молекулярну масу цього газу знайдемо, використовуючи табл. 22, за формулою

$$\mu_r = \sum_i n_i \mu_{ir}$$

Підставляючи числові значення, отримуємо  $\mu_r = 28,97$ . Обчислимо висоту  $H$ , на якій тиск повітря зменшується вдвічі. Відповідно до барометричної формули при цьому має виконуватися співвідношення  $p_0 e^{-\frac{\mu g H}{RT}} = \frac{p_0}{2}$ . Звідки, логарифмуючи, знаходимо  $H = \frac{RT}{\mu g} \ln 2$ . Підставляючи числові значення, отримуємо  $H \approx 5500 \text{ м}$ .

**Приклад 5.** Визначити середнє значення потенціальної енергії однієї молекули у рівноважному стовпі газу висотою  $H$  в однорідному полі сили тяжіння з прискоренням  $g$  при температурі  $T$ .

**Розв'язок:** Середнє значення потенціальної енергії знаходимо за відомою формулою:

$$\langle U \rangle = \int U d\omega_{(U)}.$$

Значення потенціальної енергії молекули на висоті  $h$  дорівнює:  $U = mgh$ , а розподіл молекул за потенціальною енергією в полі сил тяжіння – це розподіл Больцмана:

$$d\omega_{(U)} = \frac{e^{-\frac{U}{\theta}} d\Gamma}{\int_{\Gamma} e^{-\frac{U}{\theta}} d\Gamma} = \frac{e^{-\frac{mgh}{kT}} dh}{\int_h e^{-\frac{mgh}{\theta}} dh}. \quad (\text{I})$$

Тоді середнє значення потенціальної енергії дорівнює:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{z} \int_0^H (mgh) e^{-\frac{mgh}{kT}} dh$$

Розраховуємо знаменник (статистичний інтеграл  $z$ ) виразу (I):

$$z = \int_h e^{-\frac{mgh}{\theta}} dh = \int_0^H e^{-\frac{mgh}{kT}} dh = \frac{kT}{mg} \left( 1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right).$$

Тоді:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{\frac{kT}{mg} \left( 1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right)} \int_0^H (mgh) e^{-\frac{mgh}{kT}} dh.$$

Останній інтеграл легко береться за частинами.

$$\text{Відповідь: } \langle U \rangle = kT \left( 1 - \frac{mgh}{kT} \frac{1}{e^{\frac{mgh}{kT}} - 1} \right).$$

**Приклад 6.** Відшукати середню потенціальну енергію молекул ідеального газу, що знаходяться в центрифугі радіусу  $R$ , яка обертається з постійною кутовою швидкістю  $\omega$ .

**Розв'язок.** На кожну молекулу в центрифугі (у неінерціальній системі відліку, пов'язаній з центрифугою) на відстані  $r$  від осі діє відцентрова сила (сила інерції):

$$\vec{F} = -m\omega^2 \vec{r},$$

де  $\vec{r}$  – вектор, проведений від осі обертання (перпендикулярно їй) до молекули. Легко встановити, що робота цієї сили не залежить від траєкторії (для цього достатньо впевнитись, що  $\oint_L \vec{F} d\vec{r} = 0$ ), отже, цю силу можна розглядати як консервативну і можна ввести для неї потенціальну енергію.

Оскільки сила є градієнтом від потенціальної енергії, то можна записати  $\vec{F} = -\frac{dU}{d\vec{r}}$ . Тоді на відстані  $r$  від осі обертання потенціальна енергія дорівнює

$$U = -\int_0^r \vec{F} d\vec{r} = -\frac{m\omega^2 r^2}{2}.$$

Тому ймовірність знайти молекулу в інтервалі від  $r$  до  $r+dr$  буде визначатись розподілом Больцмана, який для даного випадку можна (по аналогії з (8.12)) записати у вигляді:

$$d\omega_{(U)} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{U}{kT}} d\Gamma = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2}\right)}{kT}} d\Gamma.$$

Потенціальне поле у даному випадку має осьову симетрію, тому при визначенні елемента фазового об'єму  $d\Gamma$  доцільно вибрати циліндричну систему координат  $(r, z, \varphi)$ , в якій  $d\Gamma = r dr d\varphi dz$ . Тоді:

$$d\omega_{(U)} = \frac{1}{z} e^{\frac{m\omega^2}{2kT} r^2} r dr d\varphi dz.$$

Вважаючи всі напрямки від осі обертання рівноправними і рівноправні все перетину, перпендикулярні осі Oz, для розподілу Больцмана отримуємо:

$$d\omega_{(U)} = d\omega_{(r)} = \frac{1}{z} e^{\frac{m\omega^2}{2kT} r^2} r dr.$$

Ввівши позначення  $a = \frac{m\omega^2}{2kT}$  і нову змінну  $r^2 = t$ ,  $dt = 2r dr$ , із умов нормування ймовірності, знаходимо статистичний інтеграл  $z$ :

$$z = \frac{1}{\int_0^R e^{\frac{m\omega^2}{2kT} r^2} r dr} = \frac{1}{\frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_2} e^{at} dt} = \frac{m\omega^2 / kT}{e^{\frac{m\omega^2}{2kT} R^2} - 1}.$$

Середнє значення потенціальної енергії визначаємо за відомою формулою  $\langle U \rangle = \int U d\omega_{(U)}$ .

Отже, маємо:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{z} \int_0^R U e^{\frac{m\omega^2}{2kT} r^2} r dr = \frac{m^2 \omega^4}{2kT} \frac{\int_0^R e^{\frac{m\omega^2}{2kT} r^2} r^3 dr}{e^{\frac{m\omega^2}{2kT} R^2} - 1} = -kT \frac{1 + \left( \frac{m\omega^2}{2kT} R^2 - 1 \right) e^{\frac{m\omega^2}{2kT} R^2}}{e^{\frac{m\omega^2}{2kT} R^2} - 1}.$$

Читачам пропонуємо впевнитись, що чисельник і знаменник одержаного виразу завжди мають додатний знак і пояснити знак середньої потенціальної енергії молекул.

**Приклад 7.** Для вимірювання числа Авогадро Перрен досліджував розподіл по висоті зважених в рідині зерен гумігута в однорідному полі сили тяжіння. Він знайшов, що при температурі 293 К при піднятті вгору на висоту в 100 мкм число зважених частинок зменшується в два рази. Частинки гумігута діаметром  $0,3 \cdot 10^{-6}$  м були зважені в рідині,

густина якої на  $0,2 \text{ г/см}^3$  менша густини частинок. Визначити за цими даними значення числа Авогадро.

**Розв'язок.** Розподіл частинок гумігута за висотою у полі сил тяжіння описується формулою Больцмана  $n = n_0 e^{-\frac{m g h}{k T}}$ , в якій потрібно врахувати, що на частинки гумігута діє не лише сила тяжіння, але й сила Архімеда, яка має протилежний до сили тяжіння напрям. Тому в розподілі Больцмана потрібно замість сили тяжіння використовувати, так звану, «ефективну силу тяжіння», яка дорівнює різниці дійсної сили тяжіння ( $P = \rho_{\text{гуміг.}} V_{\text{гуміг.}} g$ ) і сили Архімеда

$$(F_A = \rho_{\text{рід.}} V_{\text{гуміг.}} g).$$

Отже «ефективною силою тяжіння», яка діє на частинки гумігута в рідині буде

$$(\rho_{\text{гуміг.}} - \rho_{\text{рід.}}) V_{\text{гуміг.}} g.$$

Цю поправку ми введемо в кінцеву формулу.

Отже, кількість частинок, які фіксував Перрен на висоті  $h_1$  і  $h_2$  буде дорівнювати:

$$n_1 = n_0 e^{-\frac{m g h_1}{k T}},$$

$$n_2 = n_0 e^{-\frac{m g h_2}{k T}}.$$

Після їх почленного ділення і подальших елементарних перетворень і введення вказаної поправки, маємо:

$$N_A = \frac{RT \ln \frac{n_1}{n_2}}{g V (\rho_{\text{гуміг.}} - \rho_{\text{рід.}}) (h_1 - h_2)} = 6,02 \cdot 10^{23} (\text{моль}^{-1}).$$

## Задачі для самостійної роботи

1. Для релятивістської частинки з енергією  $\varepsilon$  і масою  $m$ , яка рухається в об'ємі  $V$ , знайти фазовий об'єм.

**Відповідь.** 
$$\Gamma = \frac{4}{3} \pi V \left( \frac{\varepsilon^2}{c^2} - m^2 c^2 \right)^{3/2}.$$

2. Імпульс і енергія частинки пов'язані виразом  $\varepsilon = pc$ . Знайти кількість мікростанів, які відповідають станам з енергією від  $\varepsilon$  до  $\varepsilon + d\varepsilon$ .

**Відповідь.** 
$$g = \frac{4\pi}{c^3 h^3} \pi V \varepsilon^2.$$

3. Відшукати ймовірність того, що кінетична енергія частинки ідеального одноатомного газу не перевищує заданого значення  $\tilde{\varepsilon}_0$ .

**Відповідь :** 
$$\omega = \operatorname{erf} \left( \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{kT}} \right) - 2 \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\pi kT}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}.$$

4. У полі земного тяжіння проводяться спостереження за шароподібними частинками діаметром  $2 \cdot 10^{-7}$  м, які знаходяться в підвішеному стані у повітрі при температурі  $0^\circ\text{C}$  і тиску 1 атм. Відомо, що концентрація частинок зменшується вдвічі на висоті 10 м. Чому дорівнює маса зваженої частинки? Обчислити їх густину в порівнянні з густиною повітря.

5. У полі земного тяжіння знаходяться частинки пилу, що мають масу  $8,50 \cdot 10^{-22}$  кг і об'єм  $V = 5 \cdot 10^{-22}$  м<sup>3</sup>. Визначити зменшення їх концентрації на висоті 3 м. На якій висоті концентрація зменшується в два рази?

6. У вертикальній циліндровій судині висота  $H$  знаходиться 1 моль одноатомного ідеального газу при температурі  $T$ . Знайти енергію і теплоємність газу, враховуючи наявність однорідного поля сили тяжіння. Розглянути два граничні випадки: а)  $\mu g H \ll RT$  б)  $\mu g H \gg RT$ , де  $\mu$  – молекулярна маса,  $R$  — універсальна газова стала.

$$\text{Відповідь: } E = \frac{5}{4} RT \sim \frac{\mu g H}{e^{\frac{\mu g H}{RT}} - 1}; \quad C_V = \frac{5}{2} R - R \left( \frac{\mu g H}{RT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\mu g H}{RT}}}{\left( e^{\frac{\mu g H}{RT}} - 1 \right)^2}.$$

$$\text{а) } C_V \approx \frac{3}{2} R; \quad \text{б) } C_V \approx \frac{5}{2} R.$$

7. Яка частка молекул кисню ( $O_2$ ), земної атмосфери може подолати гравітаційне поле Землі при температурі 300К?. Вказівка: значення потенційної енергії молекули на відстані  $R$  від центру Землі записати за формулою:  $U = mgR_0^2 \left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{R} \right)$ , де  $R_0 = 6371$  км – радіус Землі.

$$\text{Відповідь: } W = \frac{n_0}{n_{R_0}} \approx 10^{-344}.$$

8. У центрифугі знаходиться емульсія з води і деякої синтетичної речовини, густина якої 999кег/м<sup>3</sup>Т. Частинки цієї речовини можна вважати кульками радіусом  $10^{-2}$  мкм. Радіус центрифуги,  $R=0,12$ м, частота обертання  $\vartheta = 200$ Гц.Обчислити відношення концентрацій частинок в центрі ( $r=0$ ) і на краю ( $r=R$ ),якщо температура рівна 4°C

$$\text{Відповідь: } \frac{n_{r\omega\theta}}{n_{rR}} \approx 2,6 \cdot 10^5$$

9. Знайти молярну масу колоїдних частинок в центрифугі, що обертається, якщо відомо, що відношення їх концентрацій в точках, що знаходяться на відстанях  $r_2$  і  $r_1$  від осі центрифуги, рівне  $a$ . Густина частинок  $\rho_1$  густина розчинника  $\rho^0$ . Кутова швидкість обертання центрифуги  $\omega$

$$\text{Відповідь: } N_A = \frac{RT \ln \frac{n_1}{n_2}}{gV\Delta\rho(h_1-h_2)} \approx 6,1 \cdot 10^{23} (\text{моль}^{-1}).$$

10. Відшукати середньо квадратичну відстань молекул маси  $m$  від вісі центрифуги радіусу  $R$ . що обертається із сталою кутовою швидкістю  $\omega$ . Показати, що не існує найімовірнішої відстані до осі. Температура газу в центрифугі  $T$ .

$$\text{Відповідь: } r_m = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \left\{ \frac{e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}} \left( \frac{m\omega^2 R^2}{2kT} - 1 \right) + 1}{e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}} - 1} \right\}.$$

11. Знайти енергію і теплоємність ідеального газу, що міститься в центрифусі радіусу  $R$ , яка обертається з постійною кутовою швидкістю  $\omega$ . Температура газу  $T$ . число молекул  $N$ .

$$\text{Відповідь: } E = \frac{3}{2} NkT + NkT \left\{ 1 + \frac{m\omega^2 R^2}{2kT} \frac{e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}}}{1 - e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}}} \right\};$$

$$C_v = \frac{3}{2} Nk + Nk \left\{ 1 - \left( \frac{m\omega^2 R^2}{2kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}}}{\left( 1 - e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}} \right)^2} \right\}.$$

12. Отримати розподіл молекул газу у вертикальному циліндрі радіусом  $R$  і висотою  $H$ , що перебуває в однорідному полі тяжіння з прискоренням  $g$  і обертається навколо своєї осі з кутовою швидкістю  $\omega$ .

$$\text{Відповідь: } \frac{dN}{N} = \frac{g \left( \frac{m\omega}{kT} \right)^2 e^{\frac{m\omega^2 R^2}{kT}} e^{-\frac{mgz}{kT}}}{\left( 1 - e^{-\frac{mgz}{kT}} \right) \left( e^{\frac{m\omega^2 R^2}{kT}} - 1 \right)} r dr dz,$$

$N$  – кількість молекул.

13. Газ перебуває в полі з потенціальною енергією  $U = -a \cos \varphi$  (де  $a = const$ ,  $\varphi$  – кут між віссю молекули і деяким виділеним напрямом, наприклад, напруженістю зовнішнього однорідного електричного поля). Отримати розподіл молекул за напрямками і обчислити середнє значення потенціальної енергії молекули, вважаючи, що  $\varphi$  змінюється безперервно на інтервалі від  $0$  до  $a$ .

**Відповідь:**  $dW(\varphi) = Ae^{\frac{a \cos \varphi}{kT}} \sin \varphi d\varphi, \bar{U} = kT - \text{arctg} \left( \frac{a}{kT} \right).$

14. Газоподібний аміак, молекули якого володіють дипольним моментом  $\rho = 4,9 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$  поміщений в однорідне електричне поле з напруженістю  $E = 500 \text{ В/м}$ . У якій частині молекул аміаку при температурі  $45^\circ \text{ К}$  дипольні моменти утворюють з напрямом  $E$  кут, що не перевищує?

**Відповідь:**  $\frac{\Delta N}{N} = 0,15.$

15. Знайти магнітний момент моля газу, що складається із молекул з магнітним моментом  $\mu = 2,5\mu_s$  (де  $\mu_s$  - магнетон Вора) при температурі  $60 \text{ К}$  і напруженості магнітного поля  $50 \text{ кЕ}$ .

**Відповідь:**  $0,65 \text{ Дж}/(\text{Е} \cdot \text{моль}).$

16. Визначити вагу  $P$  газу, що міститься у вертикальній циліндричній посудині. Площа основи посудина  $S$ , висота  $h$ . Тиск газу на рівні нижньої основи циліндра  $P_0$ . Молярна маса газу  $\mu$ .

**Відповідь:**  $P = P_0 S \left( 1 - e^{-\frac{mgh}{kT}} \right)$

## 2.10. Заняття №10 (семінар)

### Тема «Перший закон термодинаміки»

#### План

1. Робота в термодинамічному процесі, внутрішня енергія та кількість теплоти.

2. Перший закон термодинаміки та його статистичне обґрунтування.

## Теоретичний матеріал

Термодинамічний метод дослідження макроскопічних систем опирається на три закони термодинаміки, які є узагальненням великої кількості дослідних фактів, не пов'язаних з уявленнями про внутрішню будову речовин.

Перевага такого феноменологічного підходу до вивчення широкого кола природних явищ полягає в тому, що загальні термодинамічні співвідношення, не дивлячись на великі відмінності в конкретних фізичних властивостях форм матерії, можуть бути застосовані до речовини у будь-якому стані – до газів, парів, твердих і рідких тіл, електромагнітного випромінювання тощо, і справедливість термодинамічних співвідношень і висновків не порушується, коли в ході розвитку фізики безперервно поглиблюються або навіть кардинальним чином змінюються уявлення про будову речовини.

Тому переважна більшість наукових досліджень макроскопічних систем у ХІХ та початку ХХ століть виконувались за допомогою трьох законів термодинаміки. Але, не дивлячись на вказані переваги термодинамічного методу, він має і незаперечні недоліки. Особливим недоліком вивчення в курсі теоретичної фізики питань, які традиційно називаються термодинамічними, є те, що самі закони термодинаміки вводяться аксіоматично. Наприклад у відомому посібнику Л.В. Радушкевича: «Перший закон термодинаміки в загальному вигляді є законом збереження і перетворення енергії. **Цей закон, як відомо,** (виділено нами І.М.) є одним із основних законів природи і служить одним із основних положень матеріалістичного погляду на властивості навколишнього світу. Багатовіковий досвід людства і незліченні експерименти, що доводять збереження енергії при усіх її перетвореннях, дають ясну реальну основу для матеріалістичного світогляду. Як всяке широке узагальнення, перший закон допускає ряд різних формулювань, загальний зміст яких один і той же, але їх використовують для обговорення різних конкретних завдань». Далі наводяться декілька еквівалентних формулювань

закону, наприклад,  $dQ = dU + dW$ . Але для читача, який лише приступає до вивчення предмета, факт збереження енергію ізольованої системи потрібно довести.

Базаров І.П., автор одного із найбільш авторитетних навчальних посібників для університетів, як і всі інші представники традиційних методик викладання термодинамічних питань, теж постулює: «Перший закон термодинаміки є математичним вираженням кількісної сторони закону збереження і перетворення енергії в застосуванні до термодинамічних систем. Воно було встановлене в результаті експериментальних і теоретичних досліджень в галузі фізики і хімії». І, добре розуміючи обмеженість термодинаміки, відмічає: «Природно, що таке вивчення не може вважатися остаточним і повним; це викликає необхідність молекулярно-статистичного підходу до розгляду явищ, що і складає зміст статистичної фізики». Тому автори існуючих традиційних методик, розуміючи обмеженість чисто термодинамічного опису явищ, змушені використовувати невластиві термодинаміці молекулярні пояснення механізму явищ, що є яскравим прикладом непослідовності її вивчення, а зміст термодинаміки в традиційній методиці навчання стає симбіозом двох несумісних наук – феноменологічної й мікроструктурної.

Статистичний метод навпаки у своїй основі опирається на ту чи іншу модель будови тіл і це дозволяє дати ймовірнісну трактовку можливих станів системи та вказати шляхи теоретичного визначення всіх макроскопічних характеристик систем, які в термодинамічному методі визначаються експериментально. Отже статистичний метод дослідження макроскопічних систем повинен привести до формулювання теоретичних положень, які за фізичним змістом будуть еквівалентними законам термодинаміки, тобто закони термодинаміки повинні мати статистичне обґрунтування.

Так, наприклад видатний американський фізик Ч. Кіттель, в передмові до книги «Элементарная статистическая физика» зазначає, що для вивчення статистичної фізики студенти повинні бути

знайомі з основами термодинаміки, що відбувається при вивченні загальної фізики.

Ландау Л.Д. у своєму монографічному 10-ти томному курсі теоретичної фізики в розділі «**Статистическая физика**» вводить одне із основних понть термодинаміки – ентропію, як безрозмірну величину, а в питанні «**Закон возрастания энтропии**» лише побіжно згадується другий закон термодинаміки: *«... если замкнутая система в некоторый момент времени находится в неравновесном макроскопическом состоянии, то наиболее вероятным следствием в последующие моменты времени будет монотонное возрастание энтропии системы. Это есть так называемый закон возрастания энтропии или второй закон термодинамики. Он был открыт Клаузиусом (R. Clausius, 1865), а его статистическое обоснование было дано Больцманом (T. Boltzmann, 1870-е годы)»*. В курсі статистичної фізики Ландау

Л.Д. і Є.М. Лівшиця, виходячи із означень  $T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V$  і  $p = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$ ,

які ми введемо в подальшому, дається обґрунтування виразу  $dE = TdS - pdV$ . Це відоме основне рівняння термодинаміки, звідки, з урахуванням  $dQ = TdS$ , маємо:  $dQ = dE + pdV$  тобто фактично записується перший закон термодинаміки, а термін «перший закон термодинаміки» навіть не згадується. Аналогічна ситуація і з «третім законом термодинаміки» – він у Ландау Л.Д. лише – теорема Нернста.

Але, враховуючи те, що термодинаміка була основним інструментом вивчення навколишнього світу на протязі цілого століття, і їй вдалося одержати багато наукових досягнень, описати важливі термодинамічні явища в природі й техніці, у науковій літературі прийнято писати не категоричне, але фактично правильне твердження «Термодинаміка – складова частина статистичної фізики», а використовувати більш делікатний вислів «Закони термодинаміки мають статистичне обґрунтування».

Статистичне обґрунтування цих законів почнемо із першого закону термодинаміки – закону збереження енергії стосовно теплових

процесів. Але для того, щоб сформулювати цей закон аналітично потрібно дати трактування трьом дуже важливим фізичним поняттям: внутрішня енергія, робота та кількість теплоти. Причому, на даному етапі вивчення фізики це можна зробити лише на основі механіки. Тому достатньо детально розглянемо поняття роботи й енергії, як це робиться в механіці, з'ясуємо зв'язок збереження механічної енергії з властивостями простору та часу, узагальнимо одержані знання на випадок термодинамічних систем, і на базі цього введемо поняття внутрішньої енергії, кількості теплоти та роботи у термодинамічному процесі й дамо математичне формулювання законів термодинаміки.

### 2.10.1. Робота в термодинамічному процесі, внутрішня енергія та кількість теплоти

**Робота у термодинамічному процесі.** Поняття про фізичну величину «робота» вводиться в механіці:  $dA = \vec{F} d\vec{r}$ . Саме робота відіграє дуже важливу роль у зміні механічного стану тіл і є єдиним чинником зміни їх енергії. Як буде показано нижче, робота відіграє дуже важливу роль і в термодинамічних процесах. Це пов'язано з тим, що при виконанні роботи в термодинамічному процесі може змінитись стан системи.

Будемо розглядати згадану вище механічну систему як термодинамічну, тобто будемо вважати, що ця система складається із дуже великої кількості частинок і знаходиться в термодинамічній рівновазі. Виділимо на поверхні системи елемент<sup>15</sup> площі  $d\vec{S}$ . На цей елемент (рис. 13, а) діє сила тиску  $\vec{F} = p d\vec{S}$ . Якщо під дією цієї сили вибраний елемент площі рухається, то на переміщенні  $d\vec{r}$  виконується робота  $\delta A = \vec{F} d\vec{r} = p d\vec{S} d\vec{r} = p dV$ , де  $p$  – тиск,  $dV = d\vec{S} d\vec{r}$  – зміна об'єму системи після переміщення вибраного елемента площі  $d\vec{S}$  на  $d\vec{r}$ . Одержаний результат становиться очевидним, якщо термодинамічна система має просту геометричну

<sup>15</sup> У фізичних дослідженнях дуже зручно вводити вектор – елемент площі  $d\vec{S}$ , який чисельно дорівнює площі виділеної ділянки, і спрямований вздовж зовнішньої нормалі (перпендикуляру) до цієї ділянки.

форму, наприклад, газ у циліндрі (рис. 13,б). Нехай під дією сили тиску ( $p dS$ ) газу поршень піднявся на нескінченно малу висоту  $dh$ . Виконана при цьому робота дійсно визначиться через збільшення об'єму і буде дорівнювати:  $\delta A = \vec{F} d\vec{r} = p dS \cdot dh = p dV$ .

Якщо поршень здійснить переміщення скінченної величини, то, очевидно, загальна робота буде дорівнювати алгебраїчній сумі робіт нескінченно малих переміщень. Таким чином, робота термодинамічної системи при зміні об'єму виразиться формулами:

$$\delta A = p dV, \quad A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (10.1)$$

Оскільки тиск, за означенням є додатною величиною, то знак роботи визначається знаком зміни об'єму ( $dV$ ). Таким чином, якщо об'єм збільшується, то термодинамічна робота додатна, і навпаки.

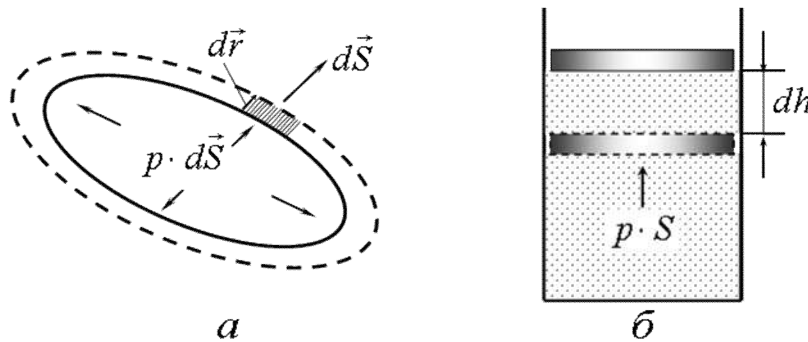


Рис. 13. До означення роботи при зміні об'єму системи

У розглянутому випадку робота (1) виконується при зміні єдиного для даної системи зовнішнього параметру – об'єму. Але зовнішнім параметром може бути, наприклад, напруженість електричного поля чи індукція магнітного поля, під дією яких речовина могла змінювати електричні або магнітні властивості. У цих випадках робота термодинамічної системи також буде виражатись через зміну відповідних зовнішніх параметрів<sup>16</sup>.

<sup>16</sup> Елементарна робота при зміні електричного поля в діелектрику та робота по його поляризації розраховуються відповідно за формулами:  $\delta A = -\vec{E} d\vec{D}$  і  $\delta A = -\vec{E} d\vec{P}$  ( $\vec{E}, \vec{D}, \vec{P}$  - вектори напруженості і індукції електричного поля та вектор поляризації діелектрика). Аналогічно розраховується елементарна робота зміни магнітного поля в магнетиках та робота по намагніченню магнетика:  $\delta A = -\vec{H} d\vec{B}$  і  $\delta A = -\vec{H} d\vec{M}$  ( $\vec{H}, \vec{B}, \vec{M}$  вектори напруженості і індукції магнітного поля та вектор намагнічення магнетика). Елементарна робота при зміні площі поверхні рідини визначається формулою  $\delta A = -\sigma ds$  ( $\sigma$  - коефіцієнт поверхневого натягу і  $ds$  - приріст площі).

Оскільки тиск, об'єм та температура пов'язані рівнянням стану<sup>17</sup>  $f = f(p, V, T) = 0$ , то тиск можна виразити із рівняння стану  $p = p(V, T)$ . Цю залежність схематично можна зобразити у вигляді деякої кривої (рис. 14, а). Тому робота (1), з урахуванням залежності  $p = p(V, T)$ , виразиться формулою:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V, T) dV. \quad (10.2)$$

Із формули (10.2), а також із рис. 14, а видно, що робота при термодинамічному процесі чисельно дорівнює площі  $\int_{V_1}^{V_2} p dV$  криволінійної трапеції під кривою, яка графічно зображує процес (якщо використовувати координати  $p, V$ ), і буде суттєво залежати від виду процесу (шляху інтегрування).

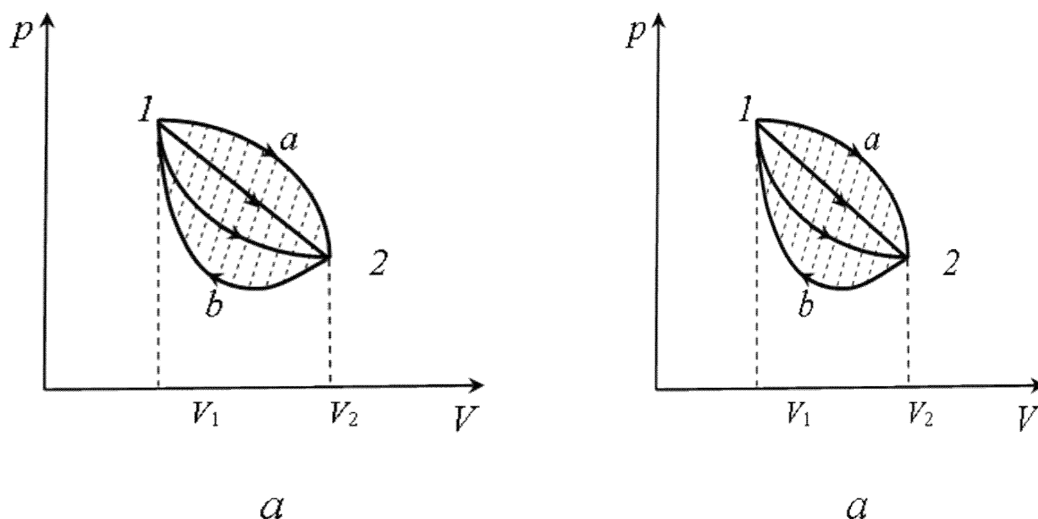


Рис. 14. Залежність роботи (площі) від виду процесу

Із рис. 14 також видно, що:

а) у загальному випадку, робота, яка виконується системою при переході зі стану (1) у стан (2) не дорівнює роботі при зворотному переході (2)  $\rightarrow$  (1) (див. рис. 3, а криві 1-а-2 і 2-б-1);

б) робота при зворотному переході (2)  $\rightarrow$  (1) від'ємна (тому що об'єм системи зменшується);

<sup>17</sup> У рамках термодинаміки теоретично одержати рівняння стану будь-якої системи неможливо. Його можна одержати лише емпіричним шляхом, або використати результати статистичного методу. Для ідеального газу рівняння стану - це рівняння Менделєєва-Клапейрона  $pV = \nu RT$ .

в) робота при круговому процесі (у подальшому будемо називати – циклічний процес, або просто – цикл) чисельно дорівнює площі, яка обмежується кривою циклічного процесу (рис. 13, *a* крива 1-*a*-2-*b*-1);

г) робота циклу, який відбувається за рухом годинникової стрілки додатна і навпаки. На цьому ґрунтується робота всіх теплових та холодильних машин. Якщо ж система повертається у початковий стан по тому ж шляху, що і при прямому процесі (рис. 14. *б*), то сумарна робота буде дорівнювати нулю, тобто такий циклічний процес не має ні практичного, ні теоретичного інтересу.

У зв'язку з тим, що площа під кривою процесу в координатах ( $p, V$ ) має фізичний зміст – вона чисельно дорівнює роботі в даному процесі, використання координат ( $p, V$ ) у багатьох випадках має переваги над системою ( $p, T$ ) чи ( $T, V$ ).

Як відомо із математики, якщо криволінійний інтеграл виду (10.1.2) залежить від шляху інтегрування, то підінтегральний вираз не є повним диференціалом. Таким чином, приходимо до висновку, що в загальному випадку робота системи в термодинамічному процесі, є функцією процесу і нескінченно мале її значення  $\delta A$  не є повним диференціалом (тому із самого початку ми використали позначення нескінченно малої роботи  $\delta A$ , а не  $dA$ ). У подальшому ми з'ясуємо, що є окремі випадки, коли елементарну роботу термодинамічної системи можна розглядати як повний диференціал:  $\delta A = dA$ .

Таким чином, розглядаючи роботу термодинамічної системи, можна підсумувати, що при виконанні роботи того чи іншого виду (зміна об'єму, зміна електричного чи магнітного поля в речовині тощо) відбувається зміна параметрів системи і робота, в загальному випадку, є функцією процесу. Результат виконання роботи при термодинамічному процесі може привести до суттєвої зміни стану системи. Ці зміни будуть детально обговорюватись нижче.

**Внутрішня енергія.** Перш за все зазначимо, що у рамках термодинаміки не можна розкрити зміст поняття внутрішньої енергії. Якщо не мати на увазі внутрішню будову речовини, то під внутрішньою енергією потрібно розуміти просто здатність системи виконувати роботу.

Слово «енергія», що зустрічається ще у Арістотеля, було введено Ранкином в науку лише в 1853 р. Більшість фізиків до цього використовували термін «запас роботи».

Таке означення не розкриває фізичний зміст зміни внутрішньої енергії в термодинамічному процесі і не дозволяє аналізувати механізм протікання того чи іншого процесу. Тому введемо означення внутрішньої енергії з урахуванням знань про атомно-молекулярну будову речовини.

*Внутрішня енергія макроскопічної системи (E) – це сукупність усіх видів енергії, якими володіє система, за виключенням кінетичної енергії, пов'язаної з рухом системи, як цілого (тобто систему відліку завжди зв'язуємо з даною макроскопічною системою). У внутрішню енергію входять: кінетична й потенціальна енергії молекул, кінетична й потенціальна енергія структурних елементів молекул (атомів, структурних елементів атомів – електронів, ядер та їх структурних елементів), енергія полів, які існують у системі тощо.*

А. Зоммерфельд вводить поняття енергії аксіоматично формулюючи тим самим перший закон термодинаміки: *«Каждая термодинамическая система обладает характеристической функцией состояния – энергией. Эта функция состояния возрастает на величину сообщенного системе количества тепла  $dQ$  и уменьшается на величину совершенной системой внешней работы  $dA$ . Для замкнутой системы справедлив закон сохранения энергии».*

Із означення внутрішньої енергії та закону збереження енергії слідує, що, на відміну від макроскопічної роботи при термодинамічному процесі, внутрішня енергія системи є функцією стану, а не функцією процесу. Іншими словами можна сказати, що даному стану термодинамічної системи відповідає певне значення внутрішньої енергії. Якби це було не так, то ми б зіткнулись з порушенням закону збереження енергії, який ми обґрунтуємо в

подальшому. Дійсно, припустимо зворотне – даному стану термодинамічної системи відповідають два різні значення внутрішньої енергії. Тоді можна надати можливість системі здійснити круговий процес (цикл), результатом якого буде деяка додатна робота, при цьому система повернеться у початковий стан. Ясно, що таких циклів можна здійснити безліч. Таким чином, без зміни стану системи будемо мати роботу, яка, в свою чергу, може бути затрачена на збільшення енергії якоїсь іншої системи, тобто буде порушення закону збереження енергії. Це протиріччя говорить про те, що наше припущення не вірне. Таким чином, даному стану системи дійсно відповідає цілком певне значення внутрішньої енергії.

Якщо стан системи зазнає нескінченно малих змін, то цьому відповідає нескінченно мала зміна внутрішньої енергії ( $dE$ ). Причому, ця зміна внутрішньої енергії  $dE$  є повним диференціалом. Оскільки при виконанні циклічного процесу система повертається у початковий стан, і внутрішня енергія системи не зміниться, то при такому круговому процесі:

$$\oint_L dE = 0. \quad (10.3)$$

Говорячи про внутрішню енергію, слід завжди мати на увазі, що, незважаючи на те, що до її складу входить потенціальна енергія взаємодії окремих структурних елементів між собою, яка не має адитивних властивостей, внутрішню енергію термодинамічної системи з великою точністю можна розглядати як адитивну величину, тобто внутрішня енергія макроскопічної системи дорівнює сумі внутрішніх енергій її окремих макроскопічних частин. Пояснюється це тим, що взаємодія окремих макроскопічних частин системи відбувається завдяки молекулам, які перебувають у дуже тонкому шарі речовини, який розділяє ці частини. А цих молекул дуже мало у порівнянні із загальною кількістю молекул макроскопічних частин системи. Тому енергією взаємодії молекул граничного шару, який відокремлює макроскопічні частини системи, практично завжди можна знехтувати. Виключенням є випадок явищ

поверхневого натягу, тому що самі поверхневі явища обумовлені цією поверхневою енергією.

Із означення внутрішньої енергії слідує, що вона включає в себе кінетичну й потенціальну енергії всіх частинок системи (та їх складових). Кінетична енергія руху частинок (атомів, молекул) залежить від температури, а потенціальна – від їх взаємного розташування. Тому внутрішня енергія є функцією температури і конфігурації частинок системи. Остання залежить від зовнішніх параметрів. Для простої системи єдиним зовнішнім параметром є об'єм. Тому можна вважати, що для таких систем внутрішня енергія є функцією об'єму та температури  $E = E(V, T)$ . Такого виду рівняння називають калоричним рівнянням стану. Рівняння  $f(p, V, T) = 0$ , яким зв'язані параметри стану, називається рівнянням стану, точніше – термічним рівнянням стану. Але у тих випадках, коли це не призводить до непорозуміння, слово „термічне» опускають. У подальшому ми знайдемо зв'язок між термічним та калоричним рівняннями стану.

**Кількість теплоти.** Якщо система знаходиться в адіабатичній оболонці, то змінити стан системи і її внутрішню енергію (внутрішня енергія є функцією стану) можливо лише єдиним способом – виконанням макроскопічної роботи (зміною зовнішніх параметрів: об'єму, напруженості зовнішніх полів тощо). Але, якщо адіабатичної оболонки немає, то внутрішню енергію системи можна змінити і без виконання роботи. Дійсно, повсякденний досвід показує, що стан води, наприклад, у чайнику можна змінити шляхом нагрівання на газовій горілці, чи (в загальному випадку) привівши в контакт з тілом, яке має більш високу (чи низьку) температуру. Нагрівання, тобто зміну стану системи (внутрішньої енергії), можна здійснити й шляхом опромінювання. В усіх цих випадках не виконується макроскопічна робота (якщо не змінюється об'єм системи та характеристики зовнішнього силового поля). У силу історичних причин, процес зміни внутрішньої енергії (опромінюванням чи при безпосередньому контакті тіл з різною температурою –

теплопровідністю), який не супроводжується виконанням макроскопічної роботи, називається теплообміном, а кількість енергії, яка передається при цьому від навколишнього середовища до системи (чи навпаки) називається кількістю теплоти ( $Q$ ).

Теплота, як і робота, не є видом енергії, яка може бути накопичена в системі. Теплота й робота є формами, у вигляді яких енергія може бути сприйнята (одержана) системою, або навпаки, віддана системою. Можна також сказати, що теплота, як і робота, є енергією в переході від системи до навколишнього середовища, або від навколишнього середовища до системи.

Таким чином, слід розрізняти енергію, яка може бути накопичена в системі (внутрішня енергія), і енергію, яка виявляється у процесі переходу від однієї системи до іншої (робота й теплота).

Найголовнішою особливістю енергії, що накопичується в системі (внутрішньої енергії), є те, що вона є функцією стану.

Енергія в переході (робота й теплота) має всі атрибути накопиченої енергії, окрім одного: вона не є функцією стану.

Отже, існують дві форми передачі енергії: робота (макрофізична форма) й теплота (мікрофізична форма). Ці дві форми еквівалентні у тому розумінні, що обидві вони вимірюються в одиницях енергії (або роботи), і завдяки їм змінюється внутрішня енергія систем. Але вони термодинамічно нерівноцінні, оскільки робота може бути безпосередньо використана для поповнення запасу будь-якого виду енергії (за рахунок виконання роботи може збільшуватись, наприклад кінетична енергія деякого тіла, як цілого), а теплота безпосередньо, тобто без проміжного перетворення в роботу, може бути направлена на поповнення лише запасу внутрішньої енергії тіла. Робота є формою передачі енергії направленої руху (наприклад, рухається поршень). При теплопередачі теж виконується робота – частинки більш гарячого тіла в процесі зіткнень з частинками менш нагрітого тіла виконують роботу і в результаті передають їм свою енергію. Однак ці взаємодії мають абсолютно хаотичний характер. Саме тому мікроскопічна робота, яка виконується при передачі тепла термодинамічно нерівноцінна макроскопічній роботі.

Із поняттям кількості теплоти, як формою зміни внутрішньої енергії, тісно пов'язана характеристика здатності системи (тіла, речовини) нагріватись при наданні їм теплоти – теплоємність.

**Теплоємністю** системи називається фізична величина, що чисельно дорівнює кількості теплоти, яку необхідно надати системі, щоб змінити її температуру на один градус:  $c = \frac{dQ}{dT}$ .

Більш детальною характеристикою є теплоємність, віднесена до одиниці маси чи до одного моля речовини. Це відповідно питома ( $c^m$ ) й молярна ( $c^v$ ) теплоємності:  $c^m = \frac{1}{M} \frac{dQ}{dT}$ ,  $c^v = \frac{1}{\nu} \frac{dQ}{dT}$ , де  $M$  – маса речовини (всієї системи),  $\nu$  – кількість молів.

Оскільки надалі буде використовуватися, в основному, лише молярна теплоємність, то верхній індекс ( $\nu$ ) писати не будемо.

На відміну від конденсованих систем, нагрівання газів, як показує досвід, істотно залежить не лише від їх індивідуальних властивостей, але й від умов нагрівання. Тобто теплоємність, як і робота, залежить від виду процесу. Тому молярну теплоємність для газів потрібно вводити у такий спосіб:  $c_\chi = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_\chi$ , де індекс ( $\chi$ )

означає вид процесу. Найчастіше ми будемо використовувати значення теплоємності при постійному об'ємі:

$$c_V = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad (10.4)$$

і постійному тиску:

$$c_P = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P \quad (10.5)$$

У загальному випадку, молярна теплоємність речовин в тій чи іншій мірі залежить від температури. Тому кількість теплоти, яка

надається системі, у тому чи іншому процесі, може бути розрахована, якщо відома температурна залежність теплоємності  $c=c(T)$ . Тоді шукана кількість теплоти виразиться наступним чином:

$$Q_{\chi} = \nu \int_{T_1}^{T_2} c_{\chi}(T) dT.$$
 У простому випадку, коли залежністю

теплоємності від температури можна знехтувати, кількість теплоти, яка надається системі чи, навпаки, віддається системою навколишньому середовищу, буде дорівнювати:  $Q_{\chi} = \nu c_{\chi} (T_2 - T_1)$ .

Аналізуючи цей вираз, потрібно пам'ятати, що молярна теплоємність  $c_{\chi}$  залежить від виду процесу, тому й кількість теплоти, незважаючи на те, що вона виражається лише через початкову й кінцеву температури, є функцією процесу.

Для визначеності будемо вважати, що тепло, яке надається системі, має додатний знак, і навпаки. Слід також завжди пам'ятати, що кількість теплоти (як і робота) у загальному випадку є функцією процесу, а не функцією стану. Тому для нескінченно малої кількості теплоти часто використовують позначення ( $\delta Q$ ), підкреслюючи цим позначенням те, що нескінченно мала кількість теплоти не є повним диференціалом. Але у попередніх виразах і в подальшому з метою одноманітності використано позначення ( $dQ$ ).

У подальшому, з цією ж метою, ми для нескінченно малої роботи й кількості теплоти завжди будемо використовувати позначення ( $dA$ ) і ( $dQ$ ), пам'ятаючи при цьому, що лише в окремих випадках, які будуть проаналізовані в наступному параграфі, нескінченно малу роботу й нескінченно малу кількість теплоти можна розглядати як повний диференціал.

### **2.10.2. Статистичне обґрунтування першого закону термодинаміки**

У навчальній літературі формулювання першого закону термодинаміки розглядається як само собою зрозуміле твердження,

яке відображає той факт, що повна кількість енергії в ізольованій системі тіл і полів завжди залишається постійною, енергія лише може переходити із однієї форми в іншу. Але такий, дуже спрощений на наш погляд, підхід не розкриває у повній мірі методологічне й пізнавальне значення цього закону і формує догматичне сприйняття навколишнього світу. Тому при вивченні першого закону термодинаміки потрібно зосередити увагу на його як феноменологічному, так і статистичному обґрунтуванні.

### а) – Обґрунтування закону збереження енергії на основі механіки Ньютона

Оскільки термодинаміка й статистична фізика вивчаються після механіки, то доцільно спочатку розглянути довільну механічну систему, яка складається із матеріальних точок (частинок). У цій системі діють внутрішні, як консервативні, так і неконсервативні сили  $\vec{F}^i(\vec{r})$ , а також зовнішні (у загальному випадку – нестационарні) сили  $\vec{F}^e(\vec{r}, t)$ . Запишемо диференціальне рівняння руху  $a$ -тої частинки системи:

$$m_a \frac{d\vec{v}_a}{dt} = \vec{F}_a^e(\vec{r}, t) + \sum_{\substack{j=1 \\ a \neq j}}^N \vec{F}_{aj, \text{кон}}^i(\vec{r}_a - \vec{r}_j) + \vec{F}_{a, \text{некон}}^i(\vec{r}_a), \quad j=1, 2, \dots, N. \quad (\text{I})$$

Помножимо ліву й праву частини виразу (I) на  $\vec{v}_a$  і скористаємось очевидним співвідношенням  $\vec{v} d\vec{v} = d\left(\frac{v^2}{2}\right)$ :

$$m_a \frac{dv_a^2}{2dt} = \vec{v}_a \vec{F}_a^e(\vec{r}_a, t) + \sum_{\substack{j=1 \\ a \neq j}}^N \vec{v}_a \vec{F}_{aj, \text{кон}}^i(\vec{r}_a - \vec{r}_j) + \vec{v}_a \vec{F}_{a, \text{некон}}^i(\vec{r}_a), \quad j=1, 2, \dots, N. \quad (\text{II})$$

Внутрішні й зовнішні консервативні сили можна виразити через відповідні внутрішню та зовнішню потенціальні енергії. Тоді:

$$\frac{d}{dt} \frac{m_a v_a^2}{2} = - \frac{\partial U^e(\vec{r}_a, t)}{\partial \vec{r}} \vec{v}_a - \frac{\partial U^i(\vec{r}_a)}{\partial \vec{r}_a} \vec{v}_a + \vec{v}_a \vec{F}_{a, \text{некон}}^i(\vec{r}_a), \quad j=1, 2, \dots, N. \quad (\text{III})$$

Підсумуємо всі рівняння (III) за всіма частинками системи від 1 до  $N$  та змінимо в лівій частині порядок підсумовування і диференціювання:

$$\frac{d}{dt} \sum_{a=1}^N \frac{m_a v_a^2}{2} = - \sum_{a=1}^N \frac{\partial U^e(\vec{r}_a, t)}{\partial \vec{r}_a} \vec{v}_a - \sum_{a=1}^N \frac{\partial U^i(\vec{r}_a)}{\partial \vec{r}_a} \vec{v}_a + \sum_{a=1}^N \vec{v}_a \vec{F}_{некон}^i(\vec{r}_a). \quad (IV)$$

Повна потенціальна енергія механічної системи складається з двох доданків (потенціальна енергія внутрішньої і зовнішньої взаємодій)  $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) = U^e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) + U^i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ . Повна похідна від цієї

функції за часом дорівнює  $\frac{dU}{dt} = \frac{\partial U^e}{\partial t} + \sum_{a=1}^N \frac{\partial U^e}{\partial \vec{r}_a} \vec{v}_a + \sum_{a=1}^N \frac{\partial U^i}{\partial \vec{r}_a} \vec{v}_a$ . Із урахуванням

останньої рівності, рівняння (IV) запишемо у такому вигляді

$dK = \frac{\partial U^e}{\partial t} dt - dU + \delta A_{неконс}$ . Повною механічною енергією системи

називається сума кінетичної та потенціальної енергій:  $E = K + U$ . У результаті маємо: елементарна зміна повної механічної енергій

дорівнює:  $d(K+U) = \frac{\partial U^e}{\partial t} dt + \delta A_{некон}$ . Це рівняння є математичним записом

теорему про зміну повної механічної енергії системи: елементарна зміна повної механічної енергії дорівнює роботі неконсервативних сил плюс зміна потенціальної енергії системи у зовнішньому силовому полі, яка пов'язана зі зміною останньої у часі. Зокрема, якщо неконсервативні сили відсутні, і зовнішнє поле стаціонарне,

тобто:  $\delta A_{некон} = 0$  і  $\frac{\partial U^e}{\partial t} = 0$ , тоді  $dE = 0$ , або

$$E = U + K = const. \quad (V)$$

У результаті ми одержали закон збереження механічної енергії: **за відсутності неконсервативних сил повна механічна енергія в ізольованих та замкнутих системах, що знаходяться у зовнішніх стаціонарних полях, є величиною постійною.** Оскільки при доведенні ми використовували закони Ньютона, які є наслідком властивостей простору та часу, то слід особливо наголосити, що цей закон є прямим наслідком однорідності часу й опосередкованим наслідком однорідності та ізотропності простору. Дійсно, *не збереження енергії ізольованої системи*

свідчило б про неоднорідність часу та не ізотропність і неоднорідність простору.

**б) – Обґрунтування закону збереження повної механічної енергії на основі аналітичної механіки**

Із класичної механіки відомо, що функція Лагранжа  $L = L(q_s, \dot{q}_s, t)$  несе в собі всю інформацію про рух системи тіл ( $q_s$  і  $\dot{q}_s$  – узагальнені координати й швидкості відповідно, функція Лагранжа це різниця між кінетичною й потенціальною енергіями  $L = K - U$  системи). Будемо розглядати не механічну систему, а термодинамічну, яка ізольована і знаходиться у рівноважному стані. Виконаємо диференціювання функції Лагранжа такої системи за часом:

$$\frac{dL}{dt} = \sum_{s=1}^l \left( \frac{\partial L}{\partial q_s} \dot{q}_s + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} \ddot{q}_s \right) + \frac{\partial L}{\partial t}. \quad (\text{I})$$

Використовуючи рівняння Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} - \frac{\partial L}{\partial q_s} = 0, \quad s=1,2,\dots,l \quad (\text{II})$$

( $l$  – кількість ступенів вільності), перепишемо похідну (I) у наступному вигляді:

$$\frac{dL}{dt} = \sum_{s=1}^l \left( \dot{q}_s \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial q_s} + \ddot{q}_s \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} \right) + \frac{\partial L}{\partial t} = \sum_{s=1}^l \frac{d}{dt} \left( \dot{q}_s \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} \right) + \frac{\partial L}{\partial t},$$

або 
$$\frac{d}{dt} \left( \sum_{s=1}^l \dot{q}_s \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} - L \right) = - \frac{\partial L}{\partial t}.$$

Якщо зовнішні силові поля і зв'язки стаціонарні (або відсутні) і термодинамічна система знаходиться у рівноважному стані, то функція Лагранжа у явному вигляді не може залежати від часу, тобто

$$\frac{\partial L}{\partial t} = 0. \quad \text{Тому величина}$$

$$H = \sum_{s=1}^l \dot{q}_s \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} - L = \text{const} \quad (\text{III})$$

є інтегралом руху, тобто не змінюється з часом. Її називають функцією Гамільтона. Легко впевнитись, що для системи, яка

складається із матеріальних точок, Функція Гамільтона дорівнює сумі їх кінетичної й потенціальної енергій  $H = K + U$ , тобто для термодинамічної системи це внутрішня енергія. Для того щоб впевнитись, що функція Гамільтона дійсно збігається з повною механічною енергією достатньо розглянути систему, яка містить лише одну частинку з повною механічною енергією

$$E = \frac{mv^2}{2} + U(x, y, z) = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + U(x, y, z) \quad (\text{IV})$$

Дійсно, елементарний розрахунок функції Гамільтона однієї частинки за формулою (III) дає результат (IV), який можна узагальнити на ізольовану рівноважну макроскопічну систему, для якої можна записати  $H = E = \text{const}$ . Зміна внутрішньої енергії макроскопічної ізольованої системи з часом свідчила б про неоднорідність часу.

**Узагальнимо одержані висновки.** Будемо вважати механічну систему, яку ми розглядали, термодинамічною, тобто будемо вважати, що ця система тіл складається з дуже великої кількості безструктурних частинок, які хаотично рухаються, зіштовхуються та взаємодіють між собою й оболонкою, за допомогою якої система виділена із навколишнього середовища. У такій системі динамічні закономірності, характерні для окремих частинок, у їх сукупному хаотичному русі замінюються статистичними закономірностями. Властивості оболонки, за допомогою якої система виділяється із навколишнього середовища, можуть бути дуже різноманітними. Розглянемо спочатку випадок, коли система має абсолютно жорсткі стінки (об'єм та інші зовнішні параметри системи не змінюються), зіткнення молекул системи зі стінками цієї оболонки носить абсолютно пружний характер, тобто кількість енергії, яка передається оболонці від системи, дорівнює кількості енергії, яка передається від оболонки до системи, тобто система й оболонка знаходяться в рівновазі між собою (це еквівалентне тому, що система не обмінюється з оболонкою і навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією). Така система, як уже зазначалось, називається

ізолюваною. На відміну від механічних систем тіл, у яких можлива дія неконсервативних сил (тертя, опору, внутрішнього тертя), у термодинамічній системі, що розглядається, відбувається лише взаємодія окремих структурних елементів (атомів, молекул) між собою та з молекулами оболонки, і ця взаємодія має абсолютно потенціальний характер, тобто на молекулярному рівні немає неконсервативних сил. Причому до цієї системи молекул, як системи матеріальних точок, можна застосувати всі висновки, які були одержані раніше. А це означає, що закон збереження повної механічної енергії системи матеріальних точок, існування якого обумовлене властивостями часу та простору, справедливий для будь-якої ізолюваної термодинамічної системи, для якої повна механічна енергія – це її внутрішня енергія. Більш детальний аналіз показує, що це буде справедливо й для макроскопічних систем, структурні елементи яких (атоми, молекули та їх складові тощо) мають внутрішню структуру, яка може змінюватись у результаті взаємодії. Зміна структури і пов'язана з цим зміна енергії молекул (атомів тощо) відбувається таким чином, що збільшення енергії однієї із взаємодіючих частинок обов'язково компенсується зменшенням енергії іншої частинки.

**Отже, глибоке осмислення питання про збереження механічної енергії, як наслідку властивостей простору та часу, приводить до висновку про існування у природі універсального закону збереження енергії руху і взаємодії всіх частинок ізолюваної системи, тобто її внутрішньої енергії.**

Але у неізолюваних термодинамічних системах внутрішня енергія може змінюватись, тому потрібно аналітично записати закон її зміни.

### 2.10.3. Аналітичне формулювання закону зміни внутрішньої енергії (Перший закон термодинаміки)

Із позицій сучасної фізики енергію системи ми будемо розглядати як сумарну енергію руху та взаємодії всіх частинок системи, не пов'язану з рухом центру мас системи.

Оскільки, всі частинки системи (атоми, молекули) володіють квантовими властивостями, то найбільш повний і послідовний підхід при вивченні термодинамічних систем – це підхід із квантових позицій. Тому будемо вважати, що система, яку ми розглядаємо, має дискретний ряд значень внутрішньої енергії. Причому, внаслідок взаємодії системи з навколишнім середовищем, яке відбувається через випадкові взаємодії молекул системи з молекулами навколишнього середовища, значення внутрішньої енергії у кожній момент часу є випадковим і усереднене за часом її значення може бути розраховане за відомою із теорії ймовірності формулою:

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i \omega_i, \quad (V)$$

де  $E_i$  – випадкове значення внутрішньої енергії,  $\omega_i$  – ймовірність даного випадкового значення енергії.

Система має дискретний ряд значень енергії, тобто має деякий ряд енергетичних рівнів, на яких розподіляються молекули. Значення енергії цих рівнів є характерним для вибраної системи, але може змінюватись при зміні зовнішніх параметрів, наприклад, об'єму, чи напруженості електричного (магнітного) поля. Заповнення енергетичних рівнів молекулами залежить від їх властивостей і від температури, тому що при більш високій температурі енергій молекул вища і вони можуть потрапляти на більш високій енергетичний рівень. Наведені міркування показують, що величини, які стоять під знаком суми у правій частині останнього виразу, можуть змінюватись при зміні зовнішніх параметрів та температури. Це може призвести до зміни внутрішньої енергії, яка, у рамках

статистичної фізики, визначається наведеним вище виразом. Тому можна записати диференціал (зміну) внутрішньої енергії у вигляді:

$$dE = \sum_i (d\varepsilon_i)\omega_i + \sum_i \varepsilon_i d\omega_i, \quad (\text{VI})$$

який можна розглядати як закон зміни внутрішньої енергії. Вияснимо фізичний зміст доданків у правій частині виразу (VI).

Припустимо, що зовнішнім параметром є деяка величина  $a$ . Якщо цей параметр внаслідок зовнішньої дії зміниться, то це призведе до зміни рівнів енергії. Тоді зміна внутрішньої енергії системи за рахунок зміни зовнішнього параметра  $a$  при незмінній ймовірності заповнення енергетичних рівнів (перший доданок в правій частині виразу (VI)) буде дорівнювати:

$$(dE)_\omega = \sum_i \left( \frac{\partial E_i}{\partial a} \right)_{\omega_i} \omega_i \cdot da.$$

Величину  $\left( \frac{\partial E_i}{\partial a} \right)_{\omega_i} = F_i$  можна розглядати як випадкове

значення узагальненої зовнішньої сили, за рахунок якої відбувається зміна зовнішнього параметра  $a$ . Тому зміна внутрішньої енергії системи за рахунок зміни зовнішнього параметра можна записати у

вигляді:  $(dE)_\omega = d\alpha \sum_i F_i \omega_i = \langle F \rangle d\alpha$ , де  $\sum_i F_i \omega_i = \langle F \rangle$  – середня

узагальнена сила, що призводить до зміни параметра  $\alpha$ . Величину

$\langle F \rangle d\alpha$  можна розглядати як роботу, виконану над системою при

зміні зовнішнього параметра  $\alpha$ . Щоб правомірність такого

трактування стала ще очевиднішою, розглянемо випадок, коли

зовнішнім параметром служить об'єм  $V$ . Тоді зміна внутрішньої

енергії при зміні об'єму  $V$  можна виразити таким чином:

$$\begin{aligned} (dE)_V &= \sum_i \left( \frac{\partial E_i}{\partial V} \right) dV \omega_i = \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial V} dV \omega_i = \\ &= - \left( \sum_i F_i \omega_i \right) dV = -pdV, \quad \text{де } \frac{\partial E_i}{\partial r} = -F_i, \quad \frac{\partial r}{\partial V} = \frac{1}{\frac{\partial V}{\partial r}} = \frac{1}{dS}, \end{aligned}$$

а  $\frac{\left(\sum_i F_i \omega_i\right)}{dS} = p$  – середнє значення тиску, який грає роль узагальненої сили.

Таким чином, у випадку, коли зовнішнім параметром є об'єм, зміна енергії системи, яка пов'язана із зміною зовнішнього параметра  $V$ , збігається з відомою в термодинаміці формулою для роботи над системою при зміні її об'єму  $\delta A = -pdV$ . Отже, внутрішню енергію системи можна змінити (без зміни ймовірності заповнення енергетичних рівнів), виконуючи над нею роботу або даючи можливість їй виконати роботу над навколишніми тілами. Іншими словами, при виконанні макроскопічної роботи відбувається лише зміна рівнів енергії без зміни кількості частинок на них. У цьому полягає статистичне трактування роботи як способу зміни внутрішньої енергії.

Другий доданок у виразі (VI) дає внесок у зміну енергії системи за рахунок зміни ймовірності заповнення енергетичних рівнів системи. Це відбувається внаслідок взаємодії частинок системи з частинками навколишнього середовища. При цьому, якщо вони запозичують енергію, то переходять на вищі енергетичні рівні без зміни останніх, тобто стан з більшою енергією стає ймовірнішим, система нагрівається і навпаки. Спосіб зміни внутрішньої енергії, який здійснюється взаємодією частинок системи з частинками навколишнього середовища і призводить до зміни ймовірності заповнення мікростанів системи, називається теплообміном, а кількість енергії, що надається при цьому, як і в термодинаміці назвемо кількістю теплоти. Тоді вираз (VI), який, по суті, визначає зміну внутрішньої енергії, як і перший закон в термодинаміці запишеться у вигляді

$$dE = \delta Q - \delta A. \quad (10.6)$$

або

$$\delta Q = dE + \delta A \quad (10.7)$$

Таким чином, статистичне обґрунтування першого закону термодинаміки і пояснення його зв'язку з властивостями простору та часу має не лише евристичне, але й методологічне значення, що дуже важливе для формування фізичного світогляду.

Відмітимо, що узагальнена сила в загальному випадку є функцією не лише зовнішніх, але і внутрішніх параметрів.

Наприклад,  $p = p(T, V)$ , тоді робота  $A = \int_{V_1}^{V_2} p(T, V) dV$  залежить від

форми шляху і є не функцією стану, а функцією процесу, тобто  $\oint p dV \neq 0$ . Отже, й кількість теплоти – це функція процесу і в загальному випадку не є повним диференціалом. Проте, в деяких окремих випадках нескінченно мала робота або кількість теплоти можуть бути повним диференціалом, тобто перший закон термодинаміки в таких випадках можна записувати у вигляді:

$$dQ = dE + dA. \quad (10.8)$$

У такому вигляді перший закон термодинаміки записується у багатьох навчальних посібниках і в загальному випадку, що не є помилкою, якщо величини  $dQ$  і  $dA$  розглядаються не як повні диференціали, а як нескінченно малі величини.

### Запитання для самоконтролю

1. Ввести поняття роботи в термодинамічному процесі. Пояснити, чому робота є функцією процесу.
2. Дайте означення внутрішньої енергії.
3. Дайте означення кількості теплоти та теплоємності.
4. Обґрунтуйте закон збереження механічної енергії ізольованої системи та узагальніть цей закон на термодинамічні системи.
5. Наведіть статистичне обґрунтування першого закону термодинаміки.

## 2.11. Заняття №11-12 (практикум з розв'язування задач)

### Тема: Перший закон термодинаміки

#### План

1. Робота в термодинамічному процесі, внутрішня енергія та кількість теплоти.
2. Аналітичне формулювання першого закону термодинаміки.
3. Статистичне обґрунтування першого закону термодинаміки.

#### Основні формулі, які використовуються при розв'язуванні задач з теми «Перший закон термодинаміки»

Робота в термодинамічному процесі при зміні об'єму системи:

$$\delta A = p dV, \quad A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (1)$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V, T) dV. \quad (2)$$

Елементарна робота при зміні електричного поля в діелектрику:

$$\delta A = -\vec{E} d\vec{D} \quad (3)$$

Елементарна робота по поляризації:

$$\delta A = -\vec{E} d\vec{P} \quad (4)$$

( $\vec{E}, \vec{D}, \vec{P}$  - вектори напруженості і індукції електричного поля та вектор поляризації ді)

робота зміни магнітного поля в магнетиках:

$$\delta A = -\vec{H} d\vec{B} \quad (5)$$

Елементарна робота по намагніченню магнетика:

$$\delta A = -\vec{H} d\vec{M} \quad (6)$$

( $\vec{H}, \vec{B}, \vec{M}$  вектори напруженості і індукції магнітного поля та вектор намагнічення магнетика).

Елементарна робота при зміні площі поверхні рідини:

$$\delta A = -\sigma ds \quad (7)$$

( $\sigma$  – коефіцієнт поверхневого натягу і  $ds$  – площа поверхневого шару.

Означення внутрішньої роботи як повного диференціалу:

$$\oint_L dE = 0. \quad (8)$$

$$c_V = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad (9)$$

Означення теплоємкості:

$$c_P = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P. \quad (10)$$

Перший закон термодинаміки:

$$dQ = dE + dA. \quad (11)$$

### Приклади розв'язування задач

**Приклад 1.** Знайти елементарну роботу поляризації діелектрика, пов'язану з рухом зарядів, що створюють поле.

**Розв'язок.** розглянемо систему, що складається з плоского конденсатора, у якому простір між обкладинками заповнений діелектриком. З'єднаємо обкладки провідником і дамо нескінченно малому заряду  $dq$  перейти з однієї пластини на іншу. При цьому буде здійснена робота по переміщенню заряду  $dA = -dq\Delta\varphi$ , причому  $\Delta\varphi = El$ , де  $E$  – напруженість поля,  $l$  – відстань між обкладинками.

Нехай заряд конденсатора буде  $q$ , а площа обкладок –  $S$ , тоді електрична індукція  $D = \sigma = \frac{q}{S}$ .

При зміні заряду змінюється й індукція:  $dD = d\sigma = \frac{dq}{S}$ .

Звідси  $dA = -lSEdD$ .

Робота, віднесена до одиниці об'єму діелектрика, дорівнює  $dA = -EdD$ .

Одержаний вираз справедливий для довільного середовища.

**Приклад 2.** Яку частку кількості теплоти, що надається ідеальному газу при ізобарному розширенні становить виконана ним робота?

**Розв'язок.** Робота, що здійснюється газом в при ізобарному розширенні, дорівнює

$$A = \nu R(T_2 - T_1),$$

А кількість теплоти, яка надається системі при цьому дорівнює

$$Q = \nu c_p (T_2 - T_1).$$

Тому шукане відношення дорівнює  $\frac{A}{Q} = 1 - \frac{1}{\gamma}$ .

**Приклад 3.** Обчисліть елементарну роботу одиниці об'єму однорідного магнетика при намагнічуванні.

**Розв'язок.** Розглянемо окремий випадок, коли котушка намотана навколо досить довгого циліндра з однорідної ізотропного магнетика. Напруженість магнітного поля в котушці зі струмом, у якої на одиницю довжини доводиться  $n$  витків, дорівнює  $nI$ .

Тоді робота, що здійснюється електричним джерелом проти е. д. с. індукції за час  $dt$ , виражається у вигляді:

$$dA = Idt \varepsilon, \text{ де } \varepsilon - \text{ЕДС або: } \delta A' = Idt \frac{d\Phi}{dt},$$

де магнітний потік  $\Phi$  через котушку, він дорівнює:

$$\Phi = SInB = VnB.$$

Тут  $V = lS$  – об'єм магнетика, а магнітна індукція  $B$  пов'язана з намагніченістю – співвідношенням:  $B = \mu_0 (H + M)$ .

Після нескладних перетворень отримаємо:

$$dA = d\left(\frac{1}{2} V \mu_0 H^2\right) + \mu_0 V H dM.$$

Перший член, що не залежить від наявності магнетика, характеризує роботу збудження магнітного поля напруженістю  $H$ . Вираз  $\mu_0 H dM$  є, очевидно, роботою, віднесеної до одиниці об'єму, необхідною для збільшення намагніченості на величину  $dM$ .

Тому  $dA = -\mu_0 \vec{H} d\vec{M} = -\vec{B}_0 d\vec{M}$ , де  $\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}$ .

**Приклад 4.** Знайти різницю молярних теплоємкостей  $c_p - c_V$  для газу Ван-дер-Ваальса, якщо  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$ ,

**Розв'язок.** Скористуємось відомим виразом:

$$c_p - c_V = \left[ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

І підставимо в нього значення похідної

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T,$$

Одержимо:

$$c_p - c_V = \left( p + \frac{a}{V^2} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Похідну  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  визначаємо шляхом диференціювання рівняння

Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V-b}{T} \cdot \frac{1}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}.$$

Тоді:

$$c_p - c_V = \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}.$$

**Приклад 5.** Знайти різницю теплоємкостей ідеального парамагнетика при постійній напруженості магнітного поля і постійній намагніченості  $C_H - C_M$ .

**Розв'язок.** Напишемо перший закон термодинаміки, з урахуванням розв'язку попереднього прикладу:

$$dQ = dE - \mu_0 H dM.$$

Розглядаючи  $E = E(T, M)$ , напишемо диференціал внутрішньої енергії і підставимо його в перший закон термодинаміки:

$$dQ = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_M dT + \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial M} \right)_T - \mu_0 H \right] dM.$$

Звідси:

$$c_M = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_M$$

$$c_H = c_M + \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial M} \right)_T - \mu_0 H \right] \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H.$$

Для ідеального парамагнетика  $\left( \frac{\partial E}{\partial M} \right)_T = 0$ , намагніченість пропорційна напруженості поля  $M = \chi H$  ( $\chi$  – магнітна сприйнятливість) і справедливий закон Кюрі  $\chi = \frac{A}{T}$ , ( $A = const$ )

тому:  $c_H - c_M = \frac{aH^2}{T^2}$ , де  $a = A\mu_0$ .

**Приклад 6.** Стержень довжиною  $l$  розтягується силою  $\vec{f}$  (у подальшому ми будемо використовувати поняття «вільна енергія», яку в термодинаміці прийнято позначати літерою  $F$ . Тому для сили у даному посібнику використовуємо позначення  $\vec{f}$ ). Знайти різницю теплоємностей при постійній довжині і при постійній силі натягу. Вважати, що деформація є пружною і довжина стержня залежить від температури і сили натягу.

**Розв'язок.** Робота сили дорівнює  $dA = \vec{f} d\vec{l}$ . У даному випадку ми розглядаємо роботу сили пружності, яка виникає при пружній деформації. Сила пружності має напрям протилежний деформації  $d\vec{l}$ .

Тому перший закон термодинаміки запишеться у вигляді:  
 $dQ = dE - fdl$ .

Розглянемо внутрішню енергію пружно деформованого стержня як функцію температури і величини деформації, напишемо її диференціал і підставимо одержаний вираз у перший закон термодинаміки. Одержимо:

$$dQ = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_l dT + \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial l} \right)_T - f \right] dl.$$

Звідси:

$$c_l = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_l = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_l.$$

У свою чергу:  $l = l(f, T) = dl = \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_f dT + \left( \frac{\partial l}{\partial f} \right)_T df$ .

Тому

$$\delta Q = \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_l + \chi \left( \frac{dl}{dT} \right)_f \right] dT + \chi \left( \frac{\partial l}{\partial f} \right)_T df,$$

де введено позначення:  $\chi = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - f$ .

Звідси:

$$c_f = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_f = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_l + \chi \left( \frac{dl}{dT} \right)_f.$$

Отже:

$$\begin{aligned} c_f - c_l &= \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_l + \chi \left( \frac{dl}{dT} \right)_f - \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_l = \chi \left( \frac{dl}{dT} \right)_f = \\ &= \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - f \right] \left( \frac{dl}{dT} \right)_f. \end{aligned}$$

**Приклад 7.** Теплоємність ідеального газу у деякому процесі змінюється за законом  $c = \alpha T$ , де  $\alpha = \text{const}$ . Знайти рівняння цього процесу.

**Розв'язок.** У виразі для першого закону термодинаміки  $dQ = dE + dA$ , записаного для одного моля газу, робимо заміну:

$$dQ = cdT, \quad dE = c_v dT, \quad dA = pdV.$$

Одержимо  $\alpha dT = c_v dT = pdV$ . У випадку ідеального газу

$$R = c_p - c_v, \quad pV = RT \Rightarrow p = R \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{p}{R} = \frac{T}{V}.$$

Тому маємо:  $\alpha dT = c_v dT + (c_p + c_v) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = c_v dT + (c_p + c_v) \frac{T}{V} dV$ .

Звідки

$$(c - c_v) \frac{dT}{T} = (c_p - c_v) \frac{dV}{V}.$$

Враховуючи, що за умовою задачі  $c = \alpha T$ , маємо:

$$\alpha dT - c_v \frac{dT}{T} = (c_p - c_v) \frac{dV}{V}.$$

Після інтегрування і подальшого потенціювання одержимо відповідь:

$$TV^{\alpha-1} e^{-\frac{c_v}{\alpha} \ln T} = \text{const}.$$

**Приклад 8.** Одержати різницю  $(c_p - c_v)$  і рівняння адіабатичного процесу в координатах  $V$  і  $T$  для довільної системи.

**Розв'язок.** Внутрішня енергія довільної системи включає в себе енергію руху (кінетичну) і енергію взаємодії (потенціальну) усіх частинок системи. Кінетична енергія частинок залежить лише від температури, а потенціальна енергія взаємодії визначається їх взаємним розташуванням. Тому внутрішня енергія простої (її стан описується єдиним зовнішнім параметром – об'ємом) довільної системи буде залежати від температури й об'єму, тобто  $E = E(V, T)$ . Нескінченно мала зміна внутрішньої енергії (це повний диференціал, так як внутрішня енергія є функцією стану) буде дорівнювати:

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT. \quad (\text{I})$$

Тому перший закон термодинаміки буде мати вигляд:

$$dQ = \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT. \quad (\text{II})$$

Застосуємо цей вираз для одного моля довільної речовини при  $p = \text{const}$ . У такому випадку  $dQ = c_p dT$  і  $dE = c_v dT$ . Підставляючи ці вирази у попередній, одержимо:

$$c_p - c_v = \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (\text{III})$$

Знайдемо тепер рівняння адіабатичного процесу для довільної простої системи, рівняння першого закону термодинаміки для якої, з урахуванням залежності внутрішньої енергії від об'єму, визначається виразом (II). При адіабатичному процесі  $dQ=0$ , тому маємо:

$$0 = \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT.$$

Виразимо величину, що стоїть у квадратних дужках, через різницю теплоємностей ( $c_p - c_v$ ) із формули (II), звідки:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p = (c_p - c_v) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p.$$

Тоді попереднє рівняння набуде такого вигляду:

$$c_v dT + (c_p - c_v) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0.$$

Нарешті, поділивши останнє рівняння на  $c_v$  і позначивши відношення теплоємностей  $c_p/c_v$ , як завжди, через  $\gamma$ , матимемо остаточно:

$$dT + (\gamma - 1) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0, \quad (\text{IV})$$

**Приклад 9.** Одержати рівняння адіабатичного процесу для газу Ван-дер-Ваальса в координатах  $(V, T)$ .

**Розв'язок.** Для одного моля реального газу емпіричне рівняння Ван-дер-Ваальса можна записати наступним чином:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

де  $a$  і  $b$  – поправки Ван-дер-Ваальса на сили взаємодії молекул.

Скористаємось виразами (IV), одержаними в прикладі 6:

$$dT + (\gamma - 1) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0, \quad (\text{I})$$

Виконаємо диференціювання рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$dp = - \left( \frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} \right) dV + \frac{RdT}{(V-b)}.$$

У випадку  $p = \text{const}$  із останнього рівняння одержуємо похідну:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{V-b}{R} \left[ \frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} \right],$$

яку підставляємо в (I):

$$dT + (\gamma - 1) \frac{V-b}{R} \left[ \frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} \right] dV = 0.$$

Враховуючи рівняння Ван-дер-Ваальса і нехтуючи малими величинами, наприклад, добутком констант  $(ab)$ , останній вираз можна привести до вигляду:

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V - b} = 0.$$

Після інтегрування одержуємо рівняння адіабатичного процесу реального газу в змінних  $(V, T)$ :

$$T(V-b)^{\gamma-1} = \text{const.}$$

**Приклад 10.** Знайдіть вираз для ККД карбюраторного чотиритактного двигуна внутрішнього згорання, що працює за циклом Отто, який складається з двох адіабатичних і двох ізохоричних процесів. Параметром циклу є величина  $\epsilon = \frac{V_1}{V_2}$  – ступінь стиснення горючої суміші, яку можна вважати ідеальним газом.

**Розв’язок.** При ізохоричному процесі  $2 \rightarrow 3$  (рис. 15) робоче тіло одержало кількість теплоти  $Q_1 = c_V (T_3 - T_2)$ .

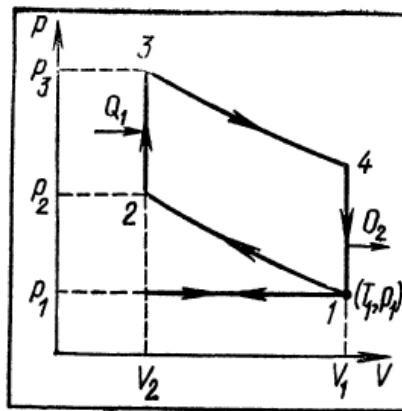


Рис. 15

При ізохоричному процесі  $3 \rightarrow 2$  робоче тіло віддає кількість теплоти  $Q_2 = c_V (T_4 - T_1)$ .

Підставляємо одержані величини в означення ККД:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Для вираження ККД через ступінь стиснення робочої речовини  $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$  напишемо рівняння адиабати 1→2:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow$$

$$T_2 = \frac{T_1 V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} = T_1 \varepsilon^{\gamma-1}.$$

Напишемо рівняння адиабати 3→4 і аналогічно визначаємо

$$T_3 = T_4 \varepsilon^{\gamma-1}.$$

Отже, шукане значення ККД дорівнює:  $\eta = 1 - \varepsilon^{1-\gamma}$ .

**Приклад 11.** Знайдіть вираз для ККД газотурбінної установки через параметри циклу, який складається з двох адиабатичних і двох ізобаричних процесів. Параметром даного циклу є ступінь зміни тиску  $\delta = \frac{p_2}{p_1}$  при адиабатичному стисненні (рис. 16).

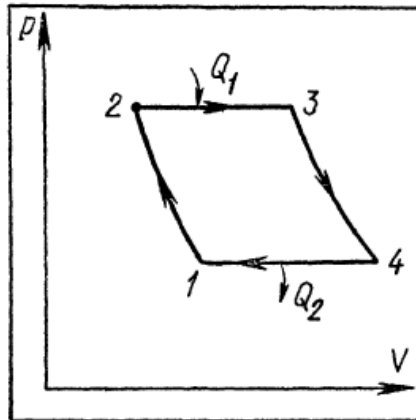


Рис. 16

**Розв'язок.** При ізобаричних процесах 2→3 і 4→1 (рис. 16) робоче тіло одержало кількість теплоти  $Q_1 = c_p (T_3 - T_2)$  і  $Q_2 = c_p (T_1 - T_4)$ .

Підставляємо одержані величини в означення ККД:

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

Напишемо рівняння адиабат 1→2 і 3→4 в змінних  $T, p$ ;

$$T_2 = T_1 \delta^{\gamma-1/\gamma}, \quad T_4 = T_3 \delta^{\frac{1}{\gamma}-1}.$$

Використовуючи рівняння ізобаричного процесу

$$\frac{T_2}{V_2} = \frac{T_3}{V_3},$$

одержуємо:

$$T_3 = \frac{V_3}{V_2} T_2 = T_1 \frac{V_3}{V_2} \delta^{1-\gamma}, \quad T_4 = T_1 \frac{V_3}{V_2}.$$

Підставимо значення температур в  $Q_1$  і  $Q_2$ , а потім в ККД, визначимо шукане значення ККД:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\delta^{1-\frac{1}{\gamma}}}.$$

### Задачі для самостійної роботи

1. Довести, що внутрішня енергія і теплоємність ідеального газу не залежать від об'єму, тобто  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ ,  $\left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T$ .

2. Визначити роботу, яку виконує 1 моль ідеального газу, і одержану кількість теплоти за цикл, який складається із 2 ізобаричних і 2 ізотермічних процесів. Виразити ці величини через  $T_1$ ,  $T_2$  і  $p_1$ ,  $p_2$ .

**Відповідь:**  $Q = A = R(T_2 - T_1) \ln \frac{p_1}{p_2}$ .

3. Визначте ККД циклу Карно, робочою речовиною в якому є газ Ван-дер-Ваальса, і покажіть, що він дорівнює ККД циклу Карно з ідеальним газом.

4. Знайдіть роботу ідеального газу для кругового процесу, що складається з двох ізохоричних і двох ізотермічних процесів. Послідовні стани описуються наступними параметрами:

1)  $V_1, T_1$ ; 2)  $V_1, T_2$ ; 3)  $V_2, T_2$ ; 4)  $V_2, T_1$ ; 5)  $V_1, T_1$ .

**Відповідь:**  $A = \nu R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

5. Знайдіть ККД теплової машини з ідеальним газом, що працює по циклу Стірлінга, і складається з двох ізохор і двох ізотерм, і порівняйте його з ККД машини, що працює за циклом Карно з тими ж температурами. Вкажіть шляхи підвищення коефіцієнта корисної дії для даного циклу.

**Відповідь:**

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + c_V \frac{T_1 - T_2}{R \ln \frac{V_1}{V_2}}} < \eta_{\text{Карно}}.$$

6. Цикл чотиритактного двигуна Дизеля (рис. 17) складається з наступних процесів:

- 1) всмоктування в циліндр повітря;
- 2) адіабатичне стиснення повітря до тиску  $p_2$  в кінці стиснення впрорскується паливо;
- 3) згоряння палива з розширенням при постійному тиску ;
- 4) адіабатичне розширення продуктів горіння;
- 5) ізохоричний відвід тепла з циліндра – вихлопу.

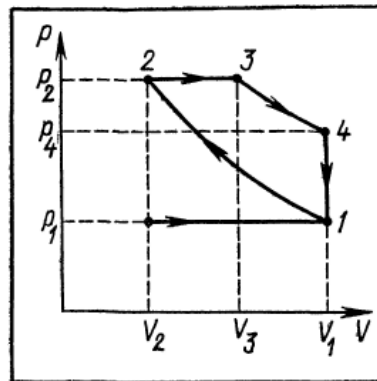


Рис.17

Знайдіть ККД цього циклу залежно від ступеня стиснення

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$$

і ступеня попереднього розширення  $\rho = \frac{V_3}{V_2}$ .

**Відповідь:**

$$\eta = 1 - \frac{\rho^{\gamma-1}}{\gamma \varepsilon^{\gamma-1} (\rho - 1)}.$$

7. Отримайте формулу для ККД циклу Ленуара, що складається з ізохоричного, адіабатичного та ізобаричного процесів (рис. 18).

Параметром циклу є ступінь підвищення тиску  $\delta = \frac{p_2}{p_1}$ .

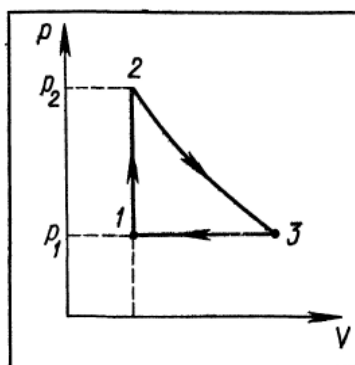


Рис. 18.

**Відповідь:**

$$\eta = 1 - \gamma \frac{\delta^{\frac{1}{\gamma}} - 1}{\delta - 1}.$$

8. Визначте ККД циклу Трінклера (рис. 19) для двигунів внутрішнього згоряння зі змішаним підведенням тепла, виразивши його через наступні параметри

- ступінь стиснення  $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$ ;

$$\delta = \frac{p_3}{p_2};$$

- ступінь збільшення тиску

- ступеня попереднього розширення  $\rho = \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_4}{V_2}$ .

**Відповідь:**

$$\eta = 1 - \frac{\delta^{\gamma} - 1}{\varepsilon^{\gamma-1} [(\delta-1) + \gamma \delta (\rho-1)]}.$$

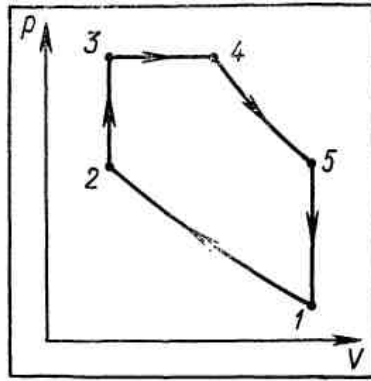


Рис. 19

Обчисліть ККД повітряно-реактивного двигуна з підведенням теплоти при ізобаричному процесі (рис. 19).

Параметрами циклу є ступінь збільшення тиску  $\delta = \frac{p_2}{p_1}$  і ступінь

додаткового збільшення тиску  $\lambda = \frac{p_3}{p_2}$ .

9.

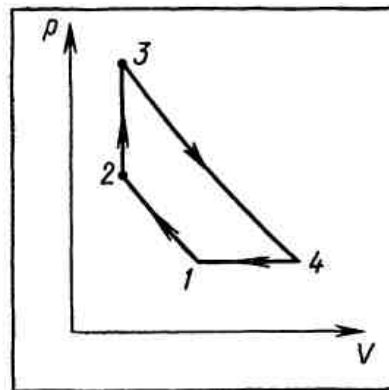


Рис. 20

$$\eta = 1 - \gamma \frac{\lambda^{\frac{1}{\gamma}} - 1}{(\lambda - 1)\delta^{\frac{1}{\gamma}}}$$

**Відповідь:**

## 2.13. Заняття №13-14 (семінар)

### **Тема: Другий та третій закони термодинаміки**

#### **План**

1. Постулати другого закону термодинаміки.
2. Статистичне обґрунтування другого закону термодинаміки.
3. Зв'язок закону зростання статистичної ентропії з постулатами другого закону термодинаміки.
4. Третій закон термодинаміки.
5. Статистичне обґрунтування третього закону термодинаміки

#### **Теоретичний матеріал**

Перший закон термодинаміки є законом збереження та перетворення енергії для теплових процесів. Він заперечує можливість протікання процесів, при яких порушується баланс енергії. Однак нескладний аналіз показує, що в природі могли б протікати процеси, які не суперечать першому закону термодинаміки, але, як свідчить практика, у дійсності такі процеси ніколи не спостерігались. Наведемо декілька прикладів таких можливих процесів.

1) Нехай є дві адіабатично ізольовані рівноважні системи з різною температурою. Приведемо їх у тепловий контакт, порушивши при цьому в місці контакту адіабатичність оболонок. З точки зору першого закону термодинаміки цілком можливий процес, при якому деяка кількість теплоти сама по собі перейде від холодного тіла до більш гарячого і в навколишньому середовищі ніяких змін не відбудеться.

2) Розглянемо посудину із жорсткими адіабатичними стінками, розділену на дві частини рухомою перегородкою. У першій частині знаходиться один газ, а у другій – інший з тими ж або іншими параметрами ( $p, T$ ). Якщо прибрати перегородку, то через деякий час

концентрація газів у всіх частинах посудини вирівнюється. Оскільки система ізольована, то внутрішня енергія при цьому не зміниться. Перший закон термодинаміки не забороняє й зворотний процес, при якому відбувалось би самовільне розділення компонентів в окремі частини посудини.

3) Нехай є ізольована посудина, розділена на дві частини. У одній – газ, інша – порожня. Якщо прибрати перегородку, що розділяє посудину на дві частини, то з часом газ рівномірно розповсюдиться по всій посудині. Перший закон термодинаміки не забороняє й зворотний процес самовільного стиснення газу, оскільки при цьому баланс енергії не порушиться.

4) Неважко помітити, що всі розглянуті приклади, а перелік їх можна було б продовжити, це приклади процесів, що відбуваються самі по собі при кінцевій різниці температур, концентрацій і таке ін., тобто вони є нерівноважними, а, отже, і необоротними. Наголосимо ще раз, що процеси, зворотні до розглянутих (самовільне стиснення газів, самовільне розділення суміші газів на окремі компоненти, самовільний перехід тепла від холодного тіла до гарячого тощо), протікання яких дозволяє перший закон термодинаміки, в дійсності в природі ніколи не відбуваються. Це приводить до висновку, що перший закон термодинаміки описує лише кількісну сторону процесів і не вказує на можливий напрям протікання процесів. Тому, для того щоб термодинаміка, як наука, утворила замкнену систему, її необхідно доповнити ще одним законом, який би вказував на можливий напрям протікання процесів. Таким законом є другий закон термодинаміки.

### **2.13.1. Постулати другого закону термодинаміки**

Другий закон термодинаміки спочатку був сформульований у вигляді декількох еквівалентних за змістом постулатів, які є узагальненням великої кількості дослідних фактів.

Найбільш повно зміст другого закону термодинаміки відображають постулати Клаузіуса і Томсона.

**Постулат Клаузіуса: Неможливий перехід тепла від холодного тіла до більш гарячого без змін у навколишньому середовищі.**

**Постулат Томсона: Неможливий круговий процес, єдиним результатом якого був би відбір теплоти від деякого теплового резервуару і повного перетворення її в роботу.** Цей постулат очевидно еквівалентний твердженню, що вічний двигун другого роду неможливий. Вічний двигун другого роду – це періодично діючий пристрій, який за рахунок тепла деякого нагрівача виконує роботу (без передачі частини тепла холодильнику).

Другий закон термодинаміки не є загальним законом природи, цей закон справедливий лише по відношенню до термодинамічних систем. **Макс Планк підкреслював: «Якщо принцип збереження енергії представляється у вигляді закінченого цілого, то цього ніяк не можна сказати про той принцип, який був введений Клаузіусом під назвою другого закону термодинаміки».**

Другий закон термодинаміки виник як результат узагальнення дослідних фактів про спрямованість термодинамічних процесів і про можливість взаємних перетворень тепла і роботи.

Аналітично другий закон термодинаміки був сформульований під час аналізу роботи теплових машин. Цей аналіз показав, що макроскопічні системи, окрім енергії, володіють ще однією функцією стану – ентропією, диференціал якої визначається кількістю теплоти, одержаною (відданою) системою при деякій постійній температурі:

$$dS = \frac{dQ}{T} . \quad (13.1)$$

Причому, як показує термодинамічний аналіз процесів в макроскопічних системах, напрям протікання процесів однозначно пов'язаний із зміною ентропії: рівноважні процеси протікають без зміни ентропії, а нерівноважні можуть протікати лише в такому напрямі, при якому ентропія ізольованої системи зростає. Тому для загального випадку (оборотні й необоротні процеси) другий закон термодинаміки записується у більш загальному вигляді:

$$dS \geq \frac{dQ}{T}, \quad (13.2)$$

де знак (=) відноситься до оборотних процесів, а знак (>) – до необоротних. Останній вираз, який є найбільш загальною формою математичного запису другого закону термодинаміки, часто називають законом зростання (не убуття) ентропії.

У рамках статистичної фізики, на відміну від термодинаміки, немає необхідності проводити подібний аналіз роботи теплових машин та й зробити це складно, оскільки важко врахувати всі деталі взаємодії частинок робочого тіла з нагрівником та холодильником. Тому будемо виходити із найзагальніших положень статистичної фізики.

### **2.13.2 Статистичне обґрунтування другого закону термодинаміки**

В основі статистичного методу дослідження макроскопічних систем лежить (експериментально повністю доведене) твердження, що всі тіла складаються з молекул (атомів, або інших мікроскопічних структурних елементів), які знаходяться в безперервному і хаотичному русі та взаємодіють між собою (окремий випадок – ідеальний газ – модель системи, в якій взаємодією структурних елементів між собою можна знехтувати). Будь-який процес в системі відбувається в результаті руху і взаємодії структурних елементів, які надалі будемо називати молекулами. Причому для простоти молекули будемо розглядати як матеріальні точки, які не мають внутрішньої структури (це не звужує загальність подальших міркувань). Стан кожної такої структурної частинки системи визначається лише її положенням у системі і тим, як вона рухається, тобто її координатами ( $x, y, z$ ) та проекціями імпульсу ( $p_x, p_y, p_z$ ), або квантовими числами – у тому випадку, коли систему потрібно розглядати не з позицій класичної, а з позицій квантової фізики.

Зрозуміло, що в даний момент часу значення цих величин для різних молекул різне. Внаслідок руху і взаємодії молекул координати та проєкції імпульсу (квантові стани) окремих молекул, тобто мікростани системи, змінюються.

Отже, даному макростану (як рівноважному, так і нерівноважному) відповідає велика кількість мікростанів (термодинамічна ймовірність). Причому ці мікростани, як раніше зазначалось (див. цитату в кн. Кіттеля: *(Мы сконструировали ансамбль, установив однозначное соответствие между системой из ансамбля и допустимым состоянием рассматриваемой системы. Наше основное предположение сводится теперь к тому, что любая система из ансамбля столь же хороша или, другими словами, столь же вероятна, как и любая другая система ансамбля. Это предположение кажется разумным, поскольку практически мы пренебрегаем детальными характеристиками движения системы, однако доказать такое утверждение строго очень трудно. Указанное предположение следует рассматривать как основную гипотезу.*

*Это завершает наш анализ основного предположения о том, что замкнутая система с равной вероятностью может находиться в любом допустимом стационарном квантовом состоянии. Подобное предположение справедливо только для замкнутых систем. Предполагается, что ансамбль, содержащий по одной системе в каждом допустимом состоянии, представляет реальную рассматриваемую систему. Другие случаи обсуждаются в главах 4—6, где выводятся результаты для систем, находящихся в контакте с резервуаром. Такие системы не замкнуты.*

*Без указанного выше или аналогичного ему постулата изложение статистической механики наталкивается на существенные трудности. С современной точки зрения наше основное предположение является постулатом, справедливость которого подтверждается тем, что следствия из него всегда согласуются с опытными данными. Методы, основанные на этом постулате,*

*настолько просты и настолько действенны, что их стоило бы развивать, даже если бы вытекающие из них следствия соответствовали эксперименту всего один или два раза на протяжении человеческой жизни. К. счастью, основания для принятия такого предположения имеют под собой более твердую почву: следствия из него согласуются с опытом всегда.)*

не мають переваги один над одним, тобто вони наступають з однаковою частотою.

Таким чином, із найзагальніших положень статистичної фізики слідує **постулат**:

**кожному стану системи відповідає функція стану – термодинамічна ймовірність (для квантових систем – кратність виродження або інша назва – статистична вага).**

Як ілюстрацію сказаного, розглянемо простий приклад. Нехай є 4 молекули, які можна фізично розрізнити:  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ . В таблиці 1 наведені можливі способи розміщення цих молекул в посудині, яка розділена на дві частини: (I) і (II). Із табл. 3 видно, що, дійсно, кожний стан системи із 2 частинок характеризується цілком закономірною кількістю мікростанів.

Із наведеної таблиці також прослідковується надзвичайно важлива закономірність: найбільша кількість можливих розміщень 2 молекул (термодинамічна ймовірність) відповідає рівномірному розподілу і найменша – найбільш нерівномірному розподілу. Ця закономірність, як покаже подальший аналіз, визначає поведінку і термодинамічних систем

## Розміщення 4 молекул в 2-х половинах посудини

Макросистема			Мікросистема				Кількість мікростанів	
Номер ділянки	Номер об'єму	Кількість молекул						
1	I	4	Abcd				1	
	II	0						
2	I	3	abc	abd	Acđ	bcd	4	
	II	1	d	c	B	a		
3	I	2	b	c	c	d	d	6
	II	2	d	d	d	c	c	
4	I	1	d	c	B	a	4	
	II	3	abc	abd	Acđ	bcd		
5	I	0					1	
	II	4	Abcd					

Можна довести, що кількість способів, якими може розміститись  $N$  молекул між двома частинами посудини, так щоб у одній було  $n$  молекул, а в іншій  $(N - n)$  дорівнює:  $W = \frac{N!}{n!(N - n)!}$ . При значній кількості молекул  $N$  ця функція має гострий максимум, що відповідає рівномірному розподілу молекул за об'ємами. Підрахунок показує, що для  $1 \text{ м}^3$  газу за нормальних умов термодинамічна ймовірність рівномірного розподілу молекул за об'ємами в  $10^{10}$  разів більша за ймовірність стану, при якому всі молекули газу розташовуються лише в одній з половин цього об'єму. Тому ізольована система, яка надана самій собі, перейде у рівноважний стан, і знаходитиметься практично завжди у найімовірнішому стані, якому відповідає

максимум термодинамічної ймовірності. Цей стан буде відповідати стану статистичної рівноваги.

Якщо розглядати два можливі макростани системи, які можуть реалізовуватися різною кількістю мікростанів, то, враховуючи рівноправність останніх, можна стверджувати, що більшу частину часу система знаходитиметься у стані, якому відповідає більша кількість мікростанів. З погляду теорії ймовірності це означає, що такий стан системи є ймовірнішим. Таким чином, приходимо до висновку, що чим більшою є термодинамічна ймовірність ( $W$ ) даного стану системи, тим більша математична ймовірність ( $\omega$ ) того, що система знаходитиметься у даному стані. Якщо з цієї точки зору розглядати необоротні процеси, які проходять самі по собі в ізольованій системі і переводять її із нерівноважного стану в більш рівноважний стан, то їх можна розглядати як перехід системи від менш ймовірного до більш ймовірного стану. Отже, найбільш ймовірний стан системи – це стан термодинамічної рівноваги, в якій необоротні процеси закінчуються і в ньому стають можливими лише оборотні процеси.

Таким чином, постулат про існування функції стану будь-якої макроскопічної системи – термодинамічної ймовірності (статистичної ваги – для квантових систем), який був раніше сформульований, необхідно доповнити наступним твердженням:

**у міру протікання самовільного процесу і наближення системи до рівноважного стану, ця функція стану зростає, і в стані рівноваги термодинамічна ймовірність (статистична вага) приймає максимальне значення.**

Ці постулати можуть розглядатися як постулат другого закону термодинаміки в статистичній інтерпретації. Але, для того щоб встановити його еквівалентність термодинамічним постулатам і аналітичному формулюванню цього закону (13.2), сформулюємо вказаний статистичний постулат в іншій формі.

Як відомо із термодинаміки, необоротні процеси відбуваються із зростанням (до максимуму в стані рівноваги) термодинамічної ентропії системи. Отже, між термодинамічною ентропією й термодинамічною ймовірністю (кількістю мікростанів), яка вводиться в статистичній фізиці і змінюється точно так, як і термодинамічна ентропія, повинен існувати зв'язок. Але, не дивлячись на те, що термодинамічна ентропія і кількість мікростанів, синхронно зростають до максимуму в процесі переходу системи до стану рівноваги, між ними не може бути простої лінійної залежності, оскільки перша – адитивна функція стану, а друга – мультиплікативна. Це, в свою чергу, означає, що в рамках статистичного опису макроскопічних систем також потрібно ввести адитивну функцію стану системи, однозначно зв'язану з термодинамічною ймовірністю, яка має такий самий фізичний зміст, як термодинамічна ентропія<sup>18</sup>. Ця функція в статистичній фізиці теж була названа – ентропією. На існування зв'язку між термодинамічною ентропією і кількістю мікростанів (термодинамічною ймовірністю або кратністю виродження (статистичною вагою)) вперше вказав Больцман.

Якщо макроскопічну систему умовно розділити на дві частини (А) і (В), то для ентропії і термодинамічної ймовірності можна відповідно записати:

$$S_{(A+B)} = S_{(A)} + S_{(B)}, \quad (I)$$

$$W_{(A+B)} = W_{(A)} \cdot W_{(B)}. \quad (II)$$

Візьмемо логарифм від обох частин рівності (II), опускаючи при цьому індекси, які відносяться до всієї системи:

$$\ln W = \ln W_A + \ln W_B \quad (III)$$

Враховуючи те, що в ході самовільних процесів в ізольованій системі і ентропія (I), і термодинамічна ймовірність (та її логарифм (III)) одночасно ростуть до максимуму, тепер можна стверджувати, що між ентропією та логарифмом термодинамічної ймовірності (вони

---

<sup>18</sup> Еквівалентність статистичної й термодинамічної ентропій буде доведено в подальшому.

обидві є адитивними) існує лінійний зв'язок, який можна записати у наступному вигляді:

$$S_{cm} \sim \ln W, S_{cm} \sim \ln g. \quad (IV)$$

Коефіцієнт пропорційності, який потрібно записати, щоб останній вираз перетворився на рівність, повинен мати розмірність термодинамічної ентропії. Це може бути теплоємність або постійна Больцмана. Надалі ми переконаємося, що у виразі (IV) у якості коефіцієнта пропорційності між ентропією й термодинамічною ймовірністю потрібно вибрати постійну Больцмана. При цьому введена в статистичній фізиці ентропія (IV) співпадає з термодинамічною ентропією  $\left(dS = \frac{dQ}{T}\right)$  не лише за фізичним змістом, але й кількісно, а закон її зростання – з постулатами другого закону в термодинаміці. Тому відпадає необхідність використання індексів у відповідних формулах для ентропії, а також – необхідність уточнень: «статистична» чи «термодинамічна» в єдиному терміні – «ентропія».

Отже, можемо записати відповідно для квантових і класичних систем одну з найважливіших формул статистичної фізики – формулу Больцмана<sup>19</sup>:

$$S_{cm} = k \ln g, S_{cm} = k \ln W, \quad (13.3)$$

яка є математичним записом другого закону термодинаміки в статистичній трактовці.

Оскільки при необоротних процесах відбувається перехід системи від станів з меншою до станів з більшою термодинамічною ймовірністю (статистичною вагою), то останній вираз визначає не лише ентропію в статистичному трактуванні, але – й закон її зростання в необоротних процесах:

$$dS_{cm} \geq 0. \quad (13.4)$$

---

<sup>19</sup> Формула (12.2) є знаменитою формулою, яка висічена на могильному пам'ятнику Больцмана на Віденському кладовищі як символ його заслуг у розвитку статистичної фізики.

Для якісного підтвердження наведених положень розглянемо дві прості ізольовані системи (класичну та квантову), які знаходяться в деякому, однозначно нерівноважному початковому стані.

а) Припустимо, що ізольована класична система – ідеальний газ в початковий момент має наступний стан: її молекули рівномірно розподілені по об'єму посудини, але всі мають однакову швидкість, напрямлену, наприклад, уздовж осі  $x$ .

б) Задамо початковий стан квантової системи у наступному вигляді. Вона складається із двох рівних частин, ізольованих одна від одної (і від навколишнього середовища), і при цьому частинки однієї половини квантової системи знаходяться в однакових квантових станах з енергією  $E_1$ , а другої – з енергією  $E_2 > E_1$ . Термодинамічно цей стан квантової системи проявиться в тому, що друга половина системи матиме більш високу температуру.

Виникає питання: «Що відбудуватиметься з даними системами (п. а, б) з часом за умови, що обидві половини квантової системи приводяться в тепловий контакт?» Термодинаміка, спираючись на досвід, постулює, що обидві системи перейдуть, врешті-решт, із початкового нерівноважного стану в рівноважний. Але як і чому це відбудуватиметься, термодинаміка пояснити не може. У рамках статистичної фізики абсолютно очевидно, що рух і взаємодія частинок обох систем уже в наступний (після початкового) момент часу призведе до того, що координати та імпульси частинок (квантові стани в квантовій системі) зміняться, термодинамічна ймовірність стану збільшиться. З часом процес буде прогресувати, поки не наступить стан рівноваги з цілком певним розподілом частинок за енергією (квантовим станам) і кількість мікростанів системи в положенні термодинамічної рівноваги буде максимальною.

Краще зрозуміти статистичний (ймовірнісний) зміст другого закону термодинаміки можна за допомогою наступної чудової евристичної моделі, запропонованої в свій час Паулем Еренфестом і Тетяною Афанасьєвою-Еренфест.

Нехай є  $2N$  куль, пронумерованих від 1 до  $2N$ , розкладених в двох ящиках  $A$  і  $B$ . Нехай в дискретний момент часу  $t_0$  датчик

випадкових чисел видає деяке ціле число з інтервалу між 1 і  $2N$ . Тоді куля з відповідним номером перекладається з ящика, де він лежить, в інший. Потім ця процедура багато разів повторюється (зрозуміло, що у наш час, такий процес найпростіше реалізувати за допомогою комп'ютера, що ми рекомендуємо зробити читачам самостійно, причому – змінюючи кількість куль: 10, 20, 40, 100, 1000).

Інтуїтивно абсолютно зрозуміло, що буде відбуватись. Нехай, для простоти, у початковий момент часу всі кулі знаходяться у ящику  $A$ . Тоді на першому кроці ми обов'язково перенесемо кулю з  $A$  в  $B$ . На другому кроці ми можемо повернутися до початкового стану, але ймовірність цього дорівнює  $(2N)^{-1}$ . Якщо число  $2N$  досить велике, то з переважаючою ймовірністю рівною  $[1 - (2N)^{-1}]$  у ящик  $B$  потрапить і наступна куля. І взагалі, поки  $n_A$  (кількість куль у ящику  $A$ ) буде набагато більша  $n_B$  кількості куль у ящику  $B$ , ми «практично завжди» спостерігатимемо переходи лише з  $A$  в  $B$ .

Розглянемо цей процес трохи детальніше. Нехай у момент часу  $t$  у ящику  $A$  знаходиться  $n_A(t)$  куль, а в ящику  $B$  їх кількість –  $(2N - n_A)$ . Ймовірність появи в наступний момент  $(t+1)$  кулі з номером, що лежить у ящику  $A$  дорівнює  $\binom{n_A}{2N}$ , а ймовірність появи кулі з ящика  $B$ , очевидно, дорівнює  $1 - \binom{n_A}{2N}$ . Але поки

$n_A > 2N - n_A$  «відносна ймовірність»  $\left( \frac{n_A}{2N - n_A} \right)$  появи кулі з  $A$ , по відношенню до появи кулі з  $B$ , очевидно, більша за одиницю. Тому ймовірніший перехід ( $A \Rightarrow B$ ) і різниця між кількістю куль в обох ящиках зменшується. Ця тенденція існує, але стає все слабкішою в міру того, як різниця кількості куль в ящиках прямує до нуля ( $n_A - (2N - n_A) \Rightarrow 0$ ). Таким чином, у міру зрівнювання кількості куль в обох ящиках, різниця ймовірностей появи куль з  $A$  або  $B$  стає все меншою і результат стає все більш непередбачуваним. В результаті виймання чергової кулі може статися подальше вирівнювання

кількості куль в обох ящиках, але може статися й протилежне. На рис. 21 наведено результат конкретної реалізації такого експерименту з 40 кулями<sup>20</sup>. Видно, що спочатку процес здається безповоротним, але поблизу «положення рівноваги» виникають коливання (флуктуації!) різниці кількості куль.

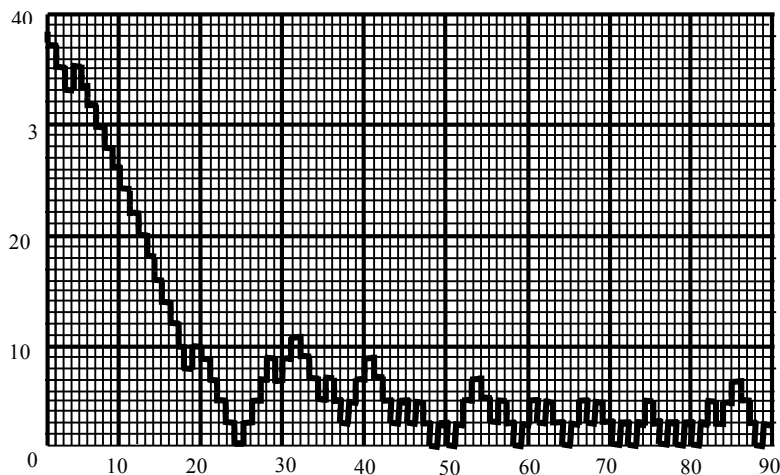


Рис. 21. Ілюстрація результатів дослідів П. й Т. Еренфест

Ми не можемо сказати, що ця різниця зменшується завжди, але ми можемо бути впевнені, що при великій кількості куль, вона зменшується «майже завжди», поки ми далекі від «рівноваги». Поведінка ентропії нерівноважної макроскопічної системи саме така (із зворотним знаком)!

Таким чином, на відміну від термодинаміки, в якій другий закон дає категоричне заперечення процесів, які в ізольованій системі могли б йти самі по собі без зростання ентропії, статистична фізика допускає можливість таких процесів. Дійсно, з погляду статистичної фізики будь-який термодинамічний процес реалізується шляхом хаотичного руху й взаємодії структурних елементів системи. Тому всі динамічні характеристики частинок системи у будь-який момент часу мають випадкові значення. Отже, в будь-якому стані системи можуть бути відхилення від середнього значення будь-якого макроскопічного параметра, оскільки останній залежить від випадкового значення динамічних характеристик частинок. Таким чином, можливі відхилення від монотонності зміни значень параметрів (у тому числі

<sup>20</sup> На вісі абсцис зображені дискретні моменти часу, а на вісі ординат – абсолютна величина різниці куль в ящиках  $A$  і  $B$ .

й ентропії) в ході процесів. Тому в статистичній фізиці другий закон термодинаміки формулюється менш категорично, ніж в термодинаміці. З погляду статистичної фізики найбільш ймовірним ходом необоротних процесів в ізольованій системі є процеси, що супроводжуються зростанням ентропії. Це твердження не заперечує можливість процесів, в яких ентропія може зменшуватися, але ймовірність таких процесів у макроскопічних системах неймовірно мала. Дійсно, раніше було показано, що величина відносних флуктуацій термодинамічних параметрів пропорційна величині  $\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)$ , де  $N$  – кількість частинок. Це означає, що в системах з величезною кількістю частинок, які і є предметом вивчення термодинаміки та статистичної фізики, флуктуації дуже малі, а значить флуктуації, які можливо експериментально зафіксувати, зустрічаються надзвичайно рідко (тому реально самовільні макроскопічні процеси зі зменшенням ентропії в природі й не спостерігаються), що й узгоджує категоричне трактування другого закону в рамках термодинаміки з ймовірнісною – в рамках статистичної фізики.

У системі з малою кількістю частинок відхилення від середніх значень (флуктуації) значні і такі системи в термодинаміці та статистичній фізиці не розглядаються. Тому нижньою межею застосування законів термодинаміки є системи з малою кількістю частинок. Такі системи вивчає механіка. Верхньою межею термодинаміки є достатньо великі макросистеми, які піддаються лабораторним дослідженням. Тому не можна закони термодинаміки поширювати на системи астрономічних масштабів, тим більше – на весь Всесвіт в цілому. Якщо це зробити, то ми зіткнемося з проблемою, так званої, «теплової смерті Всесвіту», яка хвилювала науковий світ у XIX столітті.

На закінчення зробимо наступні зауваження.

1. Із розглянутих прикладів (і безліч інших) про самовільний перехід системи з нерівноважного стану в рівноважний зрозуміло, що при таких процесах система переходить із більш впорядкованого в

менш впорядкований стан і рівноважний стан є найменш впорядкованим. Тому ентропію часто визначають як адитивну функцію стану, що є мірою неупорядкованості системи.

2. У вираз (V) ми ввели коефіцієнт пропорційності  $k$  – постійну Больцмана і тим самим визначили розмірність ентропії  $\frac{Дж}{К}$ . Введення цього коефіцієнту з погляду статистичної фізики є необов'язковим. Можна було б ввести ентропію у вигляді<sup>21</sup>  $S = \ln W$ . Введення коефіцієнту пропорційності  $k$  виправдане тим, що в термодинаміці ентропія має розмірність  $\frac{Дж}{К}$ , і в такому випадку всі величини та співвідношення, пов'язані з ентропією, в статистичній фізиці співпадатимуть з такими ж – в термодинаміці, в чому ми нижче переконаємось.

### 2.13.3. Зв'язок закону зростання статистичної ентропії з постулатами другого закону термодинаміки

Другий закон термодинаміки, як результат узагальнення дослідних фактів про спрямованість термодинамічних процесів, був спочатку сформульований у вигляді безлічі постулатів (Планка, Клаузіуса, Томсона та ін.), еквівалентних за фізичним змістом. Аналітичне формулювання другого закону термодинаміки  $\left( dS \geq \frac{dQ}{T} \right)$ , яке слідує із аналізу циклічних процесів (це легко довести) еквівалентне цим постулатам. Тому для доведення того, що статистична ентропія (V) та закон її зростання (VI), еквівалентні таким же за змістом термодинамічним законам, досить довести еквівалентність закону зростання статистичної ентропії з одним із термодинамічних постулатів.

Функція розподілу (див. заняття 6-7) ймовірностей стану системи як для класичних, так і для квантових систем в осях  $(\rho, E)$  має дуже

<sup>21</sup> Таким чином, наприклад, розглядають статистичну ентропію Л.Ландау і Є. Лівшиц.

гострий пік. Енергію, що відповідає максимуму кривої назовемо найбільш ймовірною  $E_{н.в.}$ . Розрахуємо величину внутрішньої енергії, з урахуванням гостроти піку:

$$E = \frac{\sum_i E_i \cdot e^{-\frac{E_i}{\theta}} g(E_i)}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{\theta}} g(E_i)} = \frac{E_{н.в.} \cdot e^{-\frac{E_{н.в.}}{\theta}} g(E_{н.в.})}{e^{-\frac{E_{н.в.}}{\theta}} g(E_{н.в.})} = E_{н.в.}$$

При підсумовуванні ми врахували, що стани з енергією, яка відрізняється від найбільш ймовірної  $E_{н.в.}$  практично відсутні. Таким чином, значення внутрішньої енергії відповідає максимуму кривої функції розподілу.

Врахуємо це й в умові нормування ймовірності:

$$\frac{1}{z} \sum_i e^{-\frac{E_i}{\theta}} g(E_i) = \frac{1}{z} e^{-\frac{E}{\theta}} g(E) = 1.$$

Звідки  $g = z \cdot e^{\frac{E}{\theta}}$ . Тоді статистичну ентропію (13) можна записати у вигляді:

$$S = k \left( \ln z + \frac{E}{\theta} \right). \quad (13.5)$$

Для розрахунків ця формула зручніша ніж (13.2) і в подальшому буде часто використовуватись.

Виразимо ще раз внутрішню енергію  $E$  системи через статистичну суму (інтеграл – для класичних систем):

$$E = \frac{1}{z} \sum_i E_i \cdot e^{-\frac{E_i}{\theta}} g(E_i).$$

Для подальшого перетворення цього виразу скористаємося очевидною рівністю:

$$\frac{\partial z}{z \partial \theta} = \frac{1}{z} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_i e^{-\frac{E_i}{\theta}} g(E_i) = \frac{1}{\theta^2 z} \sum_i E_i \cdot e^{-\frac{E_i}{\theta}} g(E_i).$$

Тоді

$$E = \theta^2 \frac{\partial \ln z}{\partial \theta} . \quad (13.6)$$

Ця формула показує, що для розрахунку внутрішньої енергії необхідно визначити статистичну суму (статистичний інтеграл) системи.

Внутрішня енергія системи залежить від властивостей системи (температури) та від зовнішніх параметрів ( $a_i$ ). Тому й статистична сума (інтеграл) є функцією цих параметрів. Розрахуємо диференціал ентропії (VII), з урахуванням цього зауваження:

$$dS = k \frac{\partial \ln z}{\partial \theta} d\theta + k \sum_i \frac{\partial \ln z}{\partial a_i} da_i + k \frac{dE}{\theta} - k \frac{E d\theta}{\theta^2} .$$

Підставимо (VIII) в останній доданок цього виразу:

$$dS = k \sum_i \frac{\partial \ln z}{\partial a_i} da_i + k \frac{dE}{\theta} .$$

Якщо зовнішні параметри не змінюються, то маємо:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_a = \frac{1}{T} . \quad (13.7)$$

Відмітимо також, що введена раніше (див. заняття 6-7) функція  $\sigma$ , як це слідує з (IX), може розглядатися як безрозмірна ентропія

$$\sigma = \frac{S}{k} .$$

Розглянемо тепер дві рівноважні ізольовані системи, що мають температури  $T_1$  і  $T_2$ . Через адитивність енергії та ентропії, для об'єднаної системи можна записати:

$$\begin{aligned} E_1 + E_2 &= \text{const}, \\ S &= S_1(E_1) + S_2(E_2). \end{aligned} \quad (V)$$

Якщо системи привести у тепловий контакт, то почнеться необоротний процес теплообміну, при якому, статистична ентропія

(12) зростає, тобто диференціал ентропії є додатним:

$$dS = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 > 0.$$

Із (V) слідує:  $dE_1 = -dE_2$ . Тоді:  $dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right) dE_1 > 0$ .

Враховуючи (13.2), напишемо:  $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dE_1 > 0$ .

Із цього виразу витікає, що якщо енергію одержує перша система  $dE_1 > 0$ , то  $T_2 > T_1$  і навпаки, тобто із постулату про існування статистичної ентропії і закону її зростання в необоротних процесах (VI) слідує термодинамічний постулат про неможливість самовільного переходу тепла від менш нагрітого тіла до більш нагрітого, без одночасних змін в навколишньому середовищі.

Таким чином, еквівалентність постулатів другого закону в термодинамічній і в статистичній трактовці доведена.

Доведемо також, що вираз для статистичної ентропії

$$S_{cm} = k \left( \ln z + \frac{E}{\theta} \right)$$

співпадає з виразом для термодинамічної ентропії

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

не лише за фізичним змістом, але і кількісно, і тим самим

підтвердимо, що співвідношення  $dS = \frac{dQ}{T}$ , яке є аналітичним формулюванням другого закону термодинаміки, може бути одержане і в рамках статистичного тлумачення першого і другого законів термодинаміки.

Для цього розглянемо рівноважну систему з постійною кількістю частинок. Внутрішню енергію  $E$ , як вже наголошувалося, ми ототожнюємо з середньою енергією, яку будемо визначати статистичним методом:

$$E = \sum_i E_i \omega_i.$$

Внутрішню енергію, як зазначалось, можна змінити шляхом виконання макроскопічної роботи, коли змінюються рівні енергії без зміни ймовірностей заповнення рівнів, і шляхом теплообміну, при якому рівні енергії не змінюються, але змінюється розподіл частинок на енергетичних рівнях:

$$dE = \sum_i \omega_i dE_i + \sum_i E_i d\omega_i \quad (\text{VI})$$

де  $\sum_i \omega_i dE_i = dA$  робота, виконана над системою,  $\sum_i E_i d\omega_i = dQ$  – кількість теплоти, яка надана системі (або віддана нею). Тоді з (VI) маємо:

$$dQ = dE - \sum_i dE_i \omega_i .$$

Враховуючи канонічний розподіл Гіббса, можемо записати:

$$dQ = dE - \sum_i dE_i \cdot \frac{1}{z} \cdot e^{-\frac{E_i}{\theta}} \cdot g_i(E_i) . \quad (\text{VII})$$

Статистична сума є функцією температури та енергії  $E_i$ . Тому її диференціал дорівнює:

$$\begin{aligned} dz &= d \sum_i e^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i(E_i) = -\frac{1}{\theta} \sum_i dE_i e^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i(E_i) + \frac{d\theta}{\theta^2} \sum_i E_i e^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i(E_i) = \\ &= -\frac{1}{\theta} \sum_i dE_i e^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i(E_i) + \frac{d\theta}{\theta^2} \cdot E \cdot z . \end{aligned} \quad (\text{VIII})$$

Поділимо ліву й праву частину (VIII) виразу на  $z$  і перетворимо його до вигляду:

$$-\sum_i dE_i \cdot \frac{1}{z} e^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i(E_i) = \theta \cdot \frac{dz}{z} - \frac{d\theta}{\theta} \cdot E .$$

Підставимо цей вираз в (VII). Одержимо:

$$dQ = dE + \theta \cdot \frac{dz}{z} - \frac{d\theta}{\theta} \cdot E ,$$

або

$$d\theta = T \cdot d \left\{ k \left( \ln z + \frac{E}{T} \right) \right\}.$$

Згідно (13.3),  $S_{cm} = k \left( \ln z + \frac{E}{T} \right)$  – це статистична ентропія, тоді

$dS_{cm} = \frac{dQ}{T}$ . Таким чином, статистичне визначення ентропії співпадає з термодинамічним. Узагальнюючи останні співвідношення на випадок необоротних процесів, як і в термодинаміці, запишемо:

$$dS \geq \frac{dQ}{T}.$$

Знак рівності відноситься до оборотних процесів, нерівності – до необоротних.

Останній вираз, одержаний в рамках статистичної фізики, співпадає з формулюванням другого закону термодинаміки. Об'єднуючи його з першим законом і враховуючи що «статистична» і «термодинамічна» ентропія збігаються не лише за змістом, але й чисельно, одержимо вираз, відомий під назвою «основне рівняння термодинаміки»:

$$TdS \geq dA + dE \quad (13.8)$$

Із основного рівняння термодинаміки виходить, що

$$dA \leq TdS - dE, \quad (IX)$$

тобто під час переходу системи з одного стану в інший один раз оборотно, а другий – необоротно, у випадку оборотного процесу буде виконана більша робота, ніж у випадку необоротного. Цей висновок часто називається принципом максимальної роботи. Він еквівалентний відомій в термодинаміці теоремі Карно про те, що коефіцієнт корисної дії (ККД) оборотного циклу Карно більший ККД необоротного циклу, що виконується в тих же температурних інтервалах.

Основне рівняння термодинаміки дозволяє ввести ще одну важливу функцію стану – вільну енергію, яка часто використовується

при вивченні макроскопічних систем. Дійсно, у випадку оборотних ізотермічних процесів вираз (XV) можна записати у вигляді

$$dA = TdS - dE = -d(E - TS).$$

Доданки, які стоять в дужках – це адитивні функції стану, отже і вся дужка є адитивною функцією стану. Її й називають вільною енергією

$$F = E - TS. \quad (13.9)$$

Враховуючи (13.3), вільну енергію можна виразити через статистичний інтеграл:

$$F = -\theta \ln z \quad (13.10)$$

і тоді канонічний розподіл Гіббса виразиться наступним чином:

$$d\omega = \frac{1}{z} e^{-\frac{E}{\theta}} d\Gamma = e^{-\frac{F-E}{\theta}} d\Gamma.$$

### ***Запитання та завдання для самоперевірки***

1. Довести, що постулати Томсона і Клаузіуса за фізичним змістом еквівалентні.

*Вказівки:* а) еквівалентність постулатів означає, що якщо вони еквівалентні, то виконання (не виконання) одного із них обов'язково призводить до виконання (не виконання) іншого; б) розглянути дві теплові машини, які мають загальний нагрівач і холодильник, але одна з них працює за прямим циклом Карно, інша за оберненим.

2. Довести вираз для ККД циклу Карно.

3. Довести, ККД циклу Карно не залежить від роду робочого тіла.

4. Використовуючи загальне означення ККД циклічних процесів  $\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ . і – ККД циклу Карно, довести, що для довільного

оборотного циклу справедливий інтеграл Клаузіуса:  $\oint_L \frac{dQ}{T} = 0$ .

5. Використовуючи інтеграл Клаузиуса, обґрунтувати аналітичний вираз другого закону термодинаміки для оборотних процесів ( $dS = \frac{dQ}{T}$ ).

Довести, що ККД оборотного циклу Карно завжди більший ККД необоротного циклу, який здійснюється з тим же холодильником і з тим же нагрівачем.

6. Обґрунтувати аналітичний вираз другого закону термодинаміки для необоротних процесів:  $dS > \left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{н.обор}}$ .

7. Наведіть статистичне обґрунтування другого закону термодинаміки.

8. Довести зв'язок закону зростання статистичної ентропії з постулатами другого закону термодинаміки.

9. Довести вирази:  $S = k \left( \ln z + \frac{E}{\theta} \right)$ ,  $E = \theta^2 \frac{\partial \ln z}{\partial \theta}$ ,  $\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_a = \frac{1}{T}$ ,

$$TdS \geq dA + dE.$$

### 2.13.4 Третій закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки описує кількісну сторону протікання термодинамічних процесів і забороняє протікання процесів, при яких порушується баланс енергії, тобто при яких енергія виникає або зникає без сліду.

Із другого закону термодинаміки витікає, що кожному стану макроскопічної системи відповідає адитивна функція стану, що характеризує близькість системи до рівноваги, її впорядкованість та є мірою знецінення енергії. Функція, що володіє цими властивостями, називається ентропією. Зміна ентропії вказує на можливий напрям

протікання процесів:  $dS \geq \frac{dQ}{T}$ . Згідно з цим законом, в адіабатично ізольованій системі оборотні процеси йдуть без зміни ентропії, а

необоротні – із зростанням ентропії. Вона визначається з точністю до довільної постійної, згідно із співвідношенням:

$$S = \int \frac{d\theta}{T} + S_0, \quad (13.11)$$

причому константу інтегрування, залишаючись у рамках першого і другого законів термодинаміки, визначити неможливо.

Ентропія, як функція стану, може залежати від властивостей системи (температури) і зовнішніх параметрів. Якщо зовнішні параметри не змінюються і теплообмін з навколишнім середовищем відсутній, то всі рівноважні процеси проходять без зміни ентропії.

Виникає питання, як поводитиметься ентропія, якщо зовнішні параметри не будуть змінюватись, але адіабатичність порушена і система, наприклад, охолоджується. На рис. 22 літерами  $a_1$  й  $a_2$  неперервними лініями показано схематичні криві зміни ентропії системи при різних початкових зовнішніх параметрах при охолодженні<sup>22</sup> і штриховими та пунктирними – можливий хід цих же кривих в області дуже низьких температур.

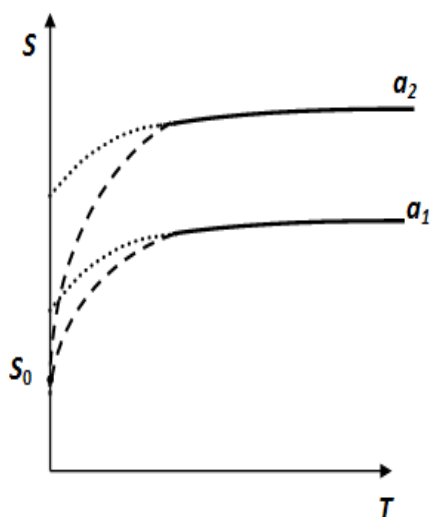


Рис. 22. До третього закону термодинаміки

В області наднизьких температур можливі два результати: криві йдуть по-різному (пунктирні лінії) або зближуються (штрихові лінії) і починаючи з деякої температури, не дивлячись на відмінність зовнішніх параметрів, зливаються. У рамках першого і другого

<sup>22</sup> Зменшення ентропії при охолодженні пояснюється зменшенням теплового руху молекул і відповідно – збільшенням впорядкованості.

законів термодинаміки результат не можна ні передбачити, ні пояснити. Відповідь міг дати лише експеримент. І Нернст у 1905 році, у результаті вивчення хімічної спорідненості, тобто з оцінкою здатності речовин вступати в хімічні реакції, експериментально встановив:

**Ентропія всякої рівноважної системи при зменшенні температури до абсолютного нуля прямує до деякої кінцевої границі, однакової для всіх систем.**

Це і є формулювання теплової теореми Нернста. Враховуючи, що різниця ентропій системи при одній і тій же температурі але при різних зовнішніх параметрах  $a_1$  і  $a_2$  зменшується, теорему Нернста можна сформулювати аналітично:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \int_{T_1 a_1}^0 \frac{d\theta}{T} - \int_{T_1 a_2}^0 \frac{d\theta}{T} \right) = 0.$$

У більшості випадків значення константи  $S_0$  не суттєве, оскільки в термодинамічних процесах має значення лише зміна ентропії.

Але ентропія входить у комбінації з температурою у вигляді ( $TS$ ) в означення вільної енергії та деякі інші важливі функції стану, через які можна визначати параметри системи (вони будуть розглянуті в подальшому). Тому, в зв'язку з цим, величина константи  $S_0$  набуває самостійного значення.

Оскільки постійна  $S_0$  однакова для всіх тіл, то, за пропозицією Планка, зручно робити відлік ентропії від цього рівня, прийнявши його за нульовий, подібно тому, як потенціальну енергію тіла, піднятого над землею, зручно відлічувати від рівня поверхні Землі. Тоді ентропія при будь-якій іншій температурі вже визначатиметься однозначно, якщо із досвіду відома температурна залежність теплоємності  $c=c(T)$ :

$$S = \int_0^T \frac{d\theta}{T} = \int_0^T \frac{c(T)dT}{T},$$

де інтегрування ведеться впродовж деякого рівноважного процесу і, таким чином, вирішується питання про визначення константи  $S_0$  у виразі (13.11) для ентропії.

Із теореми Нернста слідує два дуже важливі наслідки.

**Наслідок 1. Абсолютний нуль температур недосяжний.**

Доведемо цей наслідок.

Розглянемо оборотний цикл Карно і припустимо, що абсолютний нуль температур можна досягти (рис. 23).

У такому випадку в тепловій машині Карно холодильник може мати температуру – абсолютний нуль, а нагрівач – деяку температуру  $T > 0$ .

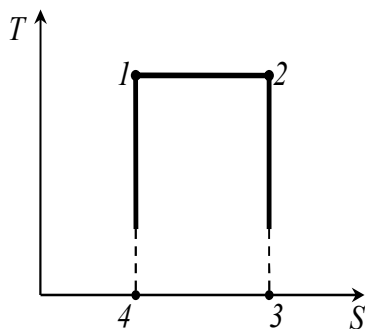


Рис. 23. До доведення недосяжності абсолютного нуля температури

Оскільки в результаті оборотного циклу Карно робоче тіло повертається у початковий стан, то його ентропія не зміниться:

$$\Delta S = 0.$$

Зміна ентропії робочого тіла за цикл складається із її змін в окремих процесах:

$$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41}.$$

При ізотермічному процесі (1-2) зміна ентропії дорівнює:

$$\Delta S_{12} = \frac{Q_1}{T_1} > 0.$$

Процеси (2-3) і (4-1) адіабатичні, тому  $\Delta S_{23} = 0$  і  $\Delta S_{41} = 0$ .

Процес (3-4) відбувається при абсолютному нулі температур, тому (за теоремою Нернста) протягом цього процесу ентропія не змінюється:  $\Delta S_{34} = \int_3^4 dS = 0$ .

Отже, припущення про можливість досягнення абсолютного нуля температури призвело до суперечності:

$$\Delta S = 0; \quad \Delta S = \frac{Q_1}{T_1} \neq 0.$$

Таким чином, наше припущення невірне і незмінність ентропії при  $T \Rightarrow 0$  означає, що в області абсолютного нуля будь-яка ізотерм співпадає з адіабатою  $S = S_0$ .

Теорема Нернста, із важливим для фізики наслідком – **абсолютний нуль температур недосяжний**, одержала назву третій закон термодинаміки. Він має менше значення, ніж перший і другий закон, але, тим не менш, є важливим – особливо при описанні систем із низькими температурами.

Висновок про недосяжність абсолютного нуля температур не означає, що неможливо одержати температури скільки завгодно близькі до  $T=0$ . Відзначимо, що температури близькі до 0,3К можна досягти шляхом випаровування рідкого гелію при швидкому відкачуванні, адіабатичне розмагнічування парамагнітних солей дозволяє одержувати температури  $\sim 0,001\text{К}$ . Для досягнення температур близьких до  $10^{-6}\text{К}$  використовується адіабатичне розмагнічування ядерних спінів. Гази, що перебувають під незникаючим малим тиском, конденсуються при температурах, значно вищих у порівнянні з  $T=0$ . Із всіх речовин лише гелій залишається рідиною при  $T \Rightarrow 0$  і тиску порядку атмосферного. Усі інші речовини переходять у твердий стан задовго до температури  $T=0$ . Тому третій закон термодинаміки відноситься до конденсованих рівноважних систем, тобто до твердих і рідких тіл.

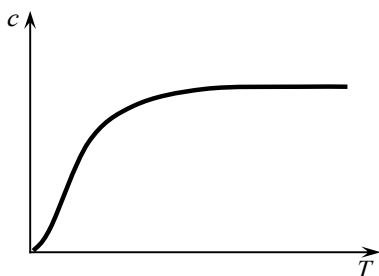
**Наслідок 2.** Поблизу абсолютного нуля частинні похідні по температурі не лише від ентропії, але і від усіх інших термодинамічних функцій (внутрішньої енергії, ентальпії, вільної

енергії тощо, а також тиску і об'єму), при  $T \Rightarrow 0$  прямують до нуля. Наприклад:

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_P = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{\nu} \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{T \partial S}{\partial T} \right)_P = 0.$$

Як ілюстрація зменшення до нуля частинної похідної від ентальпії (теплоємності при постійному тиску) на рис. 24 схематично показано експериментальну залежність теплоємності твердих тіл від температури.

Можна розглянути й інші температурні коефіцієнти і переконатися, що вони також прямують до нуля при наближенні температури до абсолютного нуля.



*Рис. 24. Схематична залежність теплоємності твердих тіл від температури*

Твердження про недосяжність абсолютного нуля не пов'язане з другим законом термодинаміки, із якого слідує лише нездійсненність теплового двигуна Карно з температурою холодильника, рівною абсолютному нулю, а є самостійний закон природи. На останок слід зазначити, що ідеальні гази не задовольняють тепловій теоремі

Нернста. Дійсно, для ідеального газу похідна по температурі  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

дорівнює  $R/V$  і при  $T \rightarrow 0$  не обертається в нуль, як це повинно бути згідно з тепловою теоремою Нернста; різниця теплоємностей  $(c_p - c_v)$  при  $T \Rightarrow 0$  не є нулем, а дорівнює газовій сталій  $R$ . Невідповідність властивостей ідеальних, тобто сильно розріджених газів, тепловій теоремі, пов'язана з непридатністю до них при низьких температурах рівняння Менделєєва-Клапейрона. Поблизу абсолютного нуля гази підкорюються не рівнянню Менделєєва-Клапейрона, а складнішому рівнянню стану, що враховує квантові ефекти.

### 2.13.5. Статистичне обґрунтування третього закону термодинаміки

Третій закон термодинаміки, як зазначалось, був сформульований у зв'язку з проблемою хімічної спорідненості, тобто з оцінкою здатності речовин вступати в хімічні реакції. Вирішення цього питання було пов'язано з дослідженням властивостей макроскопічних тіл при низьких температурах. Велика частина цих досліджень не мають прямого відношення до даного питання, тому ми зупинимось лише на статистичному обґрунтуванні висновку, що цікавить нас, і який після довгих дискусій затвердився у фізиці як третій закон термодинаміки.

Раніше ми давали ентропії статистичну інтерпретацію – це адитивна функція стану, яка є мірою неврегульованості системи. Зрозуміло, що найбільш невпорядкованим є газоподібний стан речовини.

Яку б речовину ми не взяли, газова фаза є найбільш високотемпературною і їй відповідає максимальне значення ентропії. Коли ми все більше і більше знижуємо температуру, система, як правило, переходить спочатку в рідкий стан, потім – кристалізується, відповідно й ентропія зменшується. По мірі подальшого зниження температури коливання атомів (іонів) у вузлах кристалічної решітки поступово зменшуються. При певній температурі речовина може перейти в іншу кристалічну фазу, яка енергетично більш стійка, як наприклад, олово при 20°C переходить із білої модифікації в сіру – з іншим типом кристалічної решітки.

Яскравим прикладом збільшення впорядкованості при зниженні температури є поведінка сплаву Cu-Ag. При високих температурах атоми Cu і Ag випадковим чином розподілені по вузлових точках кубічної решітки, але при низьких температурах спостерігається тенденція до переходу у впорядкований стан, в якому атоми Cu і Ag чергуються у вузлах решітки. При певній температурі відбувається навіть фазовий перехід, в результаті якого збільшується впорядкованість фази, стабільної при нижчій температурі. Тенденція

до впорядкованості пояснюється тим, що енергія впорядкованого кристала менше енергії більш безладної кристалічної структури.

Іншим прикладом впорядкованості структури при зниженні температури є існування феромагнітного стану різних магнітних речовин. При охолодженні у точці Кюрі ці речовини переходять у більш впорядкований стан, в якому всі елементарні магнітики стають паралельними один до одного. Як показують експериментальні дослідження, багато речовин, парамагнітних при звичайних температурах, виявляють цю тенденцію при зниженні температури.

Отже, у всіх цих прикладах ми бачимо однакову картину: чим нижча температура, тим сильніше виявляється тенденція до реалізації стану з можливо повнішою впорядкованістю і найнижчою енергією та ентропією.

Як відомо, термодинамічні системи по мірі зниження температури потрібно розглядати із квантових позицій і при достатньо низькій температурі відносна відстань між рівнями енергії системи зростає, залишаються збудженими лише рівні з малими квантовими числами. Тому для визначення ймовірності заданого макростану будь-якої системи у області низьких температур необхідно використовувати квантовий канонічний розподіл Гіббса.

При дуже низьких температурах, при яких енергія теплового збурення ( $kT$ ) не достатня для переходу частинок на збуджені рівні  $[kT < (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)]$ , всі частинки переходять на основний рівень, тому для основного рівня енергії системи  $E_0$  ймовірність заповнення цього рівня дорівнює:

$$\omega_i(E_0) = \frac{e^{-\frac{E_0}{\theta}} g(E_0)}{e^{-\frac{E_0}{\theta}} g(E_0)} = 1,$$

а для всіх інших рівнів ймовірність дорівнює нулю. Це є віддзеркаленням типово квантових властивостей системи. Ентропія

системи в статистичній фізиці вводиться за означенням виразом  $S = k \left( \ln z + \frac{E}{\theta} \right)$ . Тому для основного рівня з енергією  $E_0$  маємо:

$$S = \lim_{T \rightarrow 0} S(T) = k \lim_{T \rightarrow 0} \ln g_0.$$

У квантовій механіці доводиться, що основний рівень більшості систем є неvirодженим, тобто  $g_0 = 1$ . Тоді при  $T \rightarrow 0$  ентропія прямує до нуля: ( $S \rightarrow 0$ ).

Якщо ж основний рівень є virодженим з кратністю, рівною, наприклад, кількості частинок:  $g_0 = N$ , то і в цьому випадку, враховуючи мале значення постійної Больцмана ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ ), можна вважати, що  $S \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ .

Отже, теорема Нернста є логічним наслідком загальних положень статистичної фізики квантових систем.

В природі існують тіла, які навіть при абсолютному нулю температури не переходять у рівноважний стан і їх ентропія не дорівнює нулю. Але це не є порушенням третього закону термодинаміки – просто до таких систем не можна застосовувати цей закон.

Таким чином, закони термодинаміки є наслідком статистичного розгляду макроскопічних систем і тому, на наш погляд, при вивченні теоретичної фізики доцільно усі традиційно термодинамічні питання розглядати з позицій статистичної теорії.

### *Запитання для самоперевірки*

1. Сформулюйте теорему Нернста та доведіть наслідки із неї.
2. Наведіть статистичне обґрунтування теореми Нернста.

## 2.14. Заняття №15-16 (практикум з розв'язування задач)

### Тема: Другий закон термодинаміки

#### План

1. Ентропія. Властивості ентропії.
2. Аналітичне формулювання другого закону термодинаміки.
3. Статистичне обґрунтування другого закону термодинаміки.

#### Приклади розв'язування задач

**Приклад 1.** Визначити зміну ентропії при змішуванні 2 кг води при температурі 300 К і 4 кг води при температурі 370 К.

**Розв'язок.** Кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання води масою  $m_1$  до температури  $\theta$  суміші, дорівнює

$$Q_1 = c \cdot m_1(\theta - T_1).$$

Кількість теплоти, що виділилася при охолодженні гарячої води до температури суміші  $\theta$ :

$$Q_2 = c \cdot m_2(T_2 - \theta).$$

Складемо рівняння теплового балансу:

$$c \cdot m_1(\theta - T_1) = c \cdot m_2(T_2 - \theta).$$

Виразимо температуру суміші:

$$\begin{aligned} m_1\theta - m_1T_1 &= m_2T_2 - m_2\theta \\ \theta &= \frac{m_2T_2 - m_1T_1}{m_1 + m_2} \end{aligned}$$

Виконаємо обчислення:

$$\theta = \frac{4 \cdot 340 - 2 \cdot 300}{4 + 2} = 347\text{K}$$

Отже, температура суміші складає 347 К.

Зміна ентропії при нагріванні води масою  $m_1$  дорівнює

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{\theta} \frac{dQ_1}{T} = \int_{T_1}^{\theta} \frac{cm_1 dT}{T} = cm_1 \ln \frac{\theta}{T_1}$$

Зміна ентропії при охолодженні води масою  $m_2$  дорівнює

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{\theta} \frac{dQ_2}{T} = \int_{T_2}^{\theta} \frac{cm_2 dT}{T} = cm_2 \ln \frac{\theta}{T_2}$$

Зміна ентропії системи дорівнює

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = c \left( m_1 \ln \frac{\theta}{T_1} + m_2 \ln \frac{\theta}{T_2} \right)$$

Виконаємо обчислення:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 4200 \left( 2 \ln \frac{347}{300} + 4 \ln \frac{347}{370} \right) = 4200 (2 \cdot 0,147 + 4 \cdot (-0,064)) \\ &= 4200 (0,294 - 0,256) = 159,6 \text{ (Дж/К)} \end{aligned}$$

**Відповідь:**  $\Delta S = 159,6$  Дж/К.

**Приклад 2.** Один моль газу Ван-дер-Ваальса, що має об'єм  $V_1$  і температуру  $T_1$ , перевели в стан з об'ємом  $V_2$  і температурою  $T_2$ . Знайти зміну ентропії у цьому процесі. Молярну теплоємність  $C_V$  вважати відомою.

**Розв'язок.** За означенням зміна ентропії визначається співвідношенням:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T},$$

$dQ = dU + pdV$  – за першим законом термодинаміки.

$dU = c_v dT$ , бо  $\nu = 1$  моль.

Для 1 моля газу Ван-дер-Ваальса рівняння стану має вигляд:

$$\left(p - \frac{d}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

звідки  $p = \frac{RT}{V - b} + \frac{a}{V^2}$

Тоді маємо:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{c_V dT + \frac{adV}{V^2} + \left(\frac{RT}{V - b} + \frac{a}{V^2}\right)dV}{T} = \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V - b} dV = c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}. \end{aligned}$$

**Відповідь:**  $\Delta S = c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}.$

**Приклад 3.** Водень масою  $m = 100$  г був ізобарно нагрітий так, що його об'єм збільшився в  $n = 3$  рази, потім водень був ізохорно охолоджений так, що тиск його зменшилася в  $n = 3$  рази. Знайти зміна  $\Delta S$  ентропії в ході зазначених процесів.

**Розв'язок.**

$$\Delta S = \Delta S_B - \Delta S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T},$$

$$p = \text{const}; Q = \frac{m}{\mu} c_p \Delta T$$

$$\Delta S_B = \frac{m}{\mu} c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{m}{\mu} c_p \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$V = \text{const},$$

$$Q = \frac{m}{\mu} c_V \Delta T \quad \Delta S_A = \frac{m}{\mu} c_V \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{m}{\mu} c_V \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta S_A = \frac{m}{\mu} \ln n (c_p - c_V) = \frac{m}{\mu} \ln n R = 457 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

**Відповідь:**  $457 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$

**Приклад 4.** Кисень масою  $m = 2$  кг збільшив свій об'єм в  $n = 5$  разів один раз ізотермічно, інший – адіабатно. Знайти зміну ентропії в кожному із зазначених процесів.

**Розв'язок.** 1) ізотермічний процес:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ$$

$$Q = A = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 5,$$

$$dS = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 836 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

2) адіабатний процес:  $\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$ ,  $Q = 0$ ,  $\Delta S = 0$

**Відповідь:**  $836 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ ,  $0$

**Приклад 5.** Знайти зміну ентропії тіла для випадку розширення його при постійному тиску.

**Розв'язок.** Складемо приріст ентропії, розглядаючи її як функцію тиску і об'єму :

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dP$$

Так як за умовою завдання тиск вважається постійним, то другий член виявляється рівним нулю. Отже,

$$(dS)_P = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV, \quad (\text{I})$$

Врахуємо, що ентропія повинна бути функцією температури, тоді розглянемо похідну в (i) як похідну від складної функції:

$$(dS)_P = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (\text{II})$$

Скористаємося математичним формулюванням 2-го закону термодинаміки:

$$dQ = TdS$$

Тепер складемо приріст ентропії, вважаючи її функцією температури і тиску, і підставимо в формулу (II):

$$dQ = T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \partial T + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_p dp \right]$$

Знову врахуємо, що процес розширення відбувається при постійному тиску. Тоді:

$$(dQ)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT$$

З цього співвідношення виразимо  $\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ :

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \int \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{c_p}{T}.$$

У виразі (II) є величина  $\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$  яка може бути виражена через коефіцієнт об'ємного розширення:  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V$  Складаючи вираз (II), остаточно одержуємо:

$$(dS)_p = \frac{c_p}{T} \cdot \frac{1}{\alpha V}$$

У нашому виразі усі величини, що стоять в правій частині рівності є додатніми. Тому, можна стверджувати, що в разі розширення тіла при постійному тиску його ентропія зростає.

**Приклад 6 .** Обчислити зміну ентропії одного моля ідеального газу при розширенні по політропі  $pV^n = \text{const}$  від об'єму  $V_1$  до об'єма  $V_2$ . Розглянути окремі випадки ізотермічного, адіабатичного, ізобарного процесів.

**Розв'язок.** Отримаємо загальний вираз для зміни ентропії. Для цього скористаємося формулою 2-го закону термодинаміки:  $dS = \frac{dQ}{T}$ , в яку підставимо вираз 1-го закону термодинаміки :

$$dQ = c_V dT + p dV$$

Об'єднаємо ці вирази та отримуємо:

$$S = \int \frac{c_V dT + p dV}{T} \quad (I)$$

Для перетворення виразу (I), скористаємося рівнянням стану ідеального газу (в кількості 1-го моля):

$$pV = RT \Rightarrow T = \frac{pV}{R} \Rightarrow dT = \frac{p dV + V dp}{R} \quad (II)$$

Тоді (з урахуванням рівняння Майєра) вираз (I) набуває вигляду:

$$S = \int \frac{c_V dp}{p} + \int \frac{c_p dV}{V} = c_V \ln p + c_V \ln V + S_0 \quad (III)$$

Складемо вираз (III) для двох станів газу і віднімемо один від іншого:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = c_p \ln \frac{V_2}{V_1} + c_V \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (IV)$$

Перетворимо вираз (IV), використовуючи рівняння політропного процесу:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-n} \quad (V)$$

Тоді замість (IV) отримуємо:

$$\Delta S = (c_p - n c_V) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (VI)$$

Застосуємо формулу (VI) для аналізу зазначених процесів.

1.  $n = 1$ , рівняння політропи набуває вигляду  $\therefore pV = const$ . Але це є рівняння Бойля – Маріотта, рівняння ізотермічного процесу. Скористаємося рівнянням Роберта Майєра:  $c_p - c_V = R$  Формула

(VI) спрощується:  $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$  Так як  $V_2 > V_1$ , то в процесі ізотермічного розширення газу його ентропія збільшується  $\Delta S > 0$ .

2.  $n = 0$ , рівняння політропи набуває вигляду  $p = const$ . Цій умові відповідає ізобарний процес, що аналітично виражається формулою закону Гей -Люсака:  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$ . Формула (IV) спрощується, так як  $\ln 1 = 0$

$$\Delta S = c_p \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

3.  $n = \gamma = \frac{c_p}{c_v}$ . Такий процес є адіабатичним. Рівняння політропи в цьому процесі запишеться так:  $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$  Тоді формулу (IV) можна перетворити:

$$\Delta S = c_p \ln \frac{V_2}{V_1} - \gamma c_v \ln \frac{V_2}{V_1} = \left( c_p - \frac{c_p}{c_v} c_v \right) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

**Приклад 7.** Грунтуючись на тому, що ентропія є однозначною функцією стану, довести справедливість співвідношення:  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$  для будь-якої однорідної системи.

**Розв'язок.** Використаємо 2 закон термодинаміки:  $dS = \frac{dQ}{T}$  та 1закон термодинаміки:  $dQ = dU + dA$ .

Маємо:

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (I)$$

Розглянемо приріст ентропії, вважаємо ентропію функцією об'єму і температури:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (\text{II})$$

Порівнявши останні два вирази одержимо:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + p \right] \end{aligned} \quad (\text{III})$$

Використаємо умову взаємності коефіцієнтів повного диференціалу

$$\left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V \quad (\text{IV})$$

Або врахувавши співвідношення (III):

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right\} \right]_T = \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T \quad (\text{V})$$

Відповідно для правої частини виразу (IV):

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right\} \right]_V = -\frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{\partial p}{\partial T} \right]_V \quad (\text{VI})$$

Прирівнявши вирази (V) і (VI) та провівши скорочення отримаємо:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot T \quad (\text{VII})$$

Взагалі ми одержали рівняння термодинамічної системи.

Самостійно перевірте це для випадку ідеального газу.

**Приклад 8.** При дуже низьких температурах теплоємність кристалів  $C = aT^3$ , де  $a$  — постійна. Знайти ентропію кристала як функцію температури в цьому температурному проміжку.

**Розв'язок.** За означенням ентропії:  $dS = \frac{dQ}{T}$ , тоді  $dQ = cdT$ .

За означенням теплоємності:  $c = \frac{dQ}{dT}$ ,

отже

$$dQ = TdS.$$

$$TdS = cdT$$

$$dS = \frac{cdT}{T}, \text{ де } C = aT^3$$

Маємо:

$$dS = \frac{aT^3 dT}{T} = aT^2 dT,$$

$$\int dS = \int aT^2 dT,$$

$$S = \frac{aT^3}{3}.$$

**Відповідь:**  $S = \frac{aT^3}{3}$ .

### Задачі для самостійної роботи

1. Довести, що ентропію ідеального газу можна визначити за такими виразами:

$$S = \nu c_V \ln T + \nu R \ln V + S_0,$$

$$S = \nu c_V \ln p + \nu c_p \ln V + S_0,$$

$$S = \nu c_p \ln T - \nu R \ln p + S_0.$$

2. Знайти зміну ентропії при переході льоду масою 1 кг в воду при температурі  $60^{\circ}\text{C}$ .

3. У скільки разів потрібно збільшити ізотермічно об'єм 4 молей ідеального газу, щоб його ентропія зросла на 23 Дж/К.

4. Знайдіть збільшення ентропії при нагріванні ідеального газу від температури  $T_1$  до температури  $T_2$  для двох процесів: 1) ізобарного, 2) ізохорного. Теплоємності  $C_p$  і  $C_v$  вважати постійними. У скільки разів більше збільшиться ентропія в першому випадку, ніж у другому?

**Відповідь:** 1)  $(\Delta S)_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ , 2)  $(\Delta S)_v = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$ ,  $\frac{(\Delta S)_p}{(\Delta S)_v} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma$ .

5. Визначити приріст ентропії одного кіломоля ідеального газу у результаті виконання оборотного процесу, який складається з двох послідовних процесів: ізохорного процесу, в якому тиск змінюється від  $p_1$  до  $p_2 = \frac{p_1}{2}$ , та ізобарного процесу, в якому об'єм змінюється від  $V_1$  до  $V_2 = 2V_1$ .

**Відповідь:**  $\Delta S = R \ln 2$

6. Обчислити зміну ентропії водню масою 100 г при ізотермічному розширенні його від об'єму  $V_1$  до  $V_2 = 10V_1$ . Газ вважати ідеальним.

**Відповідь:**  $\Delta S \approx 0,96 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$

7. Кожна з двох посудин містить по одному молю ідеального газу при температурах відповідно  $T_1$  і  $T_2$ . Посудини дотикають між собою і обом речовинам дають можливість перейти в стан рівноваги за допомогою теплопровідних стінок без зміни об'єму. Обчисліть зміну ентропії для цього процесу.

**Відповідь:**  $\Delta S = C_v \ln \frac{(T_1 + T_2)}{4T_1 T_2} > 0$

8. У посудині з гелієм початковий тиск становить  $p = 2,026 \cdot 10^7 \text{ Н / м}^2$ . Унаслідок того, що посудина нещільно закрита, газ повільно ізотермічно виходить з резервуара при температурі  $20^\circ \text{ С}$ . Визначити зміну ентропії на 1 кг газу, що вийшов з посудини. Газ вважати ідеальним.

**Відповідь:** 
$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{p}{p_0} \quad (p_0 - \text{атм. тиск, } p - \text{тиск в посудині}).$$

9. Два балони об'ємом  $V_0 = 10^{-3} \text{ м}^3$  кожен з'єднані трубою з краном. В одному знаходиться водень при тиску  $p_1 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Н / м}^2$  і температурі  $20^\circ \text{ С}$ , в іншому – гелій під тиском  $3p_1$  і температурі  $100^\circ \text{ С}$ . Знайдіть зміну ентропії системи після відкриття крана і досягнення рівноважного стану, якщо стінки балона і трубки забезпечують теплоізоляцію газів від навколишнього середовища. Гази вважати ідеальними.

**Відповідь:** 
$$\Delta S \approx 0,67 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

10. Шматочок заліза масою 100г, нагрітий до  $300^\circ \text{ С}$ , опускають у воду з температурою  $27^\circ \text{ С}$ . Питома теплоємність заліза  $c_p = 0,11 \text{ кал / (г} \cdot \text{град)}$ . Знайдіть сумарну зміну ентропії заліза і води, припускаючи, що води досить багато і стискуваність розглянутих речовин при атмосферному тиску практично дорівнює нулю.

**Відповідь:** 
$$\Delta S \approx 2,89 \text{ кал.}$$

11. Деяка кількість води при температурі  $T_1$  змішується з рівною за масою кількістю води при температурі  $T_2$ . Покажіть, що ентропія кінцевого стану, який виходить після вирівнювання температур, більша ентропії кінцевого стану цієї системи.

## **2.15 Елементи нанотермодинаміки**

### **2.15.1 Навий технологічний уклад світової економіки та розвиток фізичної науки**

Розвиток світової цивілізації і світової науки, у тому числі й фізики, це два взаємопов'язані процеси. Технічні проблеми, які виникають у різних країнах у процесі розвитку промисловості зумовлюють розвиток фізичної науки і навпаки, як свідчить історія взаємних відносин науки і виробництва, проривні досягнення науки приводять до радикальних змін в промислово-технологічній інфраструктурі і техніко-економічному стані світового суспільства.

На початку ХХІ ст. стратегічним напрямком науково-технологічного розвитку провідних країн світу стали нанотехнології. Поряд з інформаційними технологіями та біотехнологіями вони, спираючись на досягнення фізики, хімії, біології, електроніки та інших наук, багато в чому будуть визначати технологічний рівень ХХІ століття.

Наукові дослідження показали, що в технологічній структурі економіки всіх країн можна виділити групи технологічних сукупностей, пов'язані один з одним однотипними технологічними ланцюгами і вони утворюють, так звані, технологічні уклади. Кожен такий уклад являє собою цілісне і стійке утворення, в рамках якого здійснюється замкнутий цикл, що включає видобуток і отримання первинних ресурсів, всі стадії їх переробки і випуск набору кінцевих продуктів, що задовольняють відповідний тип громадського споживання. Життєвий цикл технологічного укладу охоплює близько століття, при цьому період його домінування в розвитку економіки становить від 40 до 60 років (у міру прискорення науково-технічного прогресу та скорочення тривалості науково-виробничих циклів цей період поступово скорочується).

Сучасний етап розвитку цивілізації безпосередньо пов'язаний з її переходом до нового шостого технологічного укладу, який базується

на досягненнях одного з ключових пріоритетів науково-технологічного прогресу – нанотехнології.

Становлення і зростання нового технологічного укладу буде визначати швидкий і глобальний економічний розвиток світової економіки та науки у найближчі два-три десятиліття. У міру завершення структурної кризи, пов'язаного з заміщенням попереднього технологічного укладу новим, світова економіка увійде в чергову довгу хвилю економічної кон'юнктури на новому рівні ефективності та з новою технологічною структурою, пронизаною нанотехнологіями.

Як показує аналіз, життєвий цикл нового технологічного укладу починається ще під час домінування попереднього, укоріненого в промисловій та інституційній структурі, у владних сферах і соціальних організаціях. У цей період можна говорити про сильну інерцію промислового капіталу, вкладеного в матеріальні і нематеріальні активи (рис. 25).

Сплеск і падіння цін на енергоносії, який сьогодні відбувається у всіх країнах, та світова фінансова криза – вірні ознаки завершальної фази життєвого циклу домінуючого п'ятого технологічного укладу і початку структурної перебудови економіки на основі наступного укладу. Криза в світовій економіці супроводжується кризовими явищами в науковому та освітньому середовищах. Очевидно, що ті країни, які швидше за інших перейдуть до нового, шостого технологічного укладу, основу якого складають нанотехнології, інформаційні технології та ін., будуть домінувати в конкуренції на глобальних ринках.

Сьогодні в світі уже формується відтворювальна система нового, шостого технологічного укладу, становлення і зростання якого буде визначати глобальний економічний розвиток у більшості країн світу. Точкою відліку становлення шостого технологічного укладу слід вважати освоєння нанотехнологій перетворення речовин і конструювання нових матеріальних об'єктів, а також клітинних технологій зміни живих організмів, включаючи методи генної інженерії. Ядром нового технологічного укладу є: наноелектроніка,

наноматеріали, наноустаткування і нанометрологія, нанобіотехнології, засновані на досягненнях молекулярної біології та генної інженерії, геліо- і ядерна енергетика.

Разом з електронною промисловістю, інформаційними технологіями, програмним забезпеченням цей ключовий фактор становить ядро шостого технологічного укладу. Вже, як зазначалось, ключові напрямки його розвитку – це біотехнології, засновані на досягненнях молекулярної біології та генної інженерії, нанотехнології, системи штучного інтелекту, глобальні інформаційні мережі та інтегровані високошвидкісні транспортні системи.

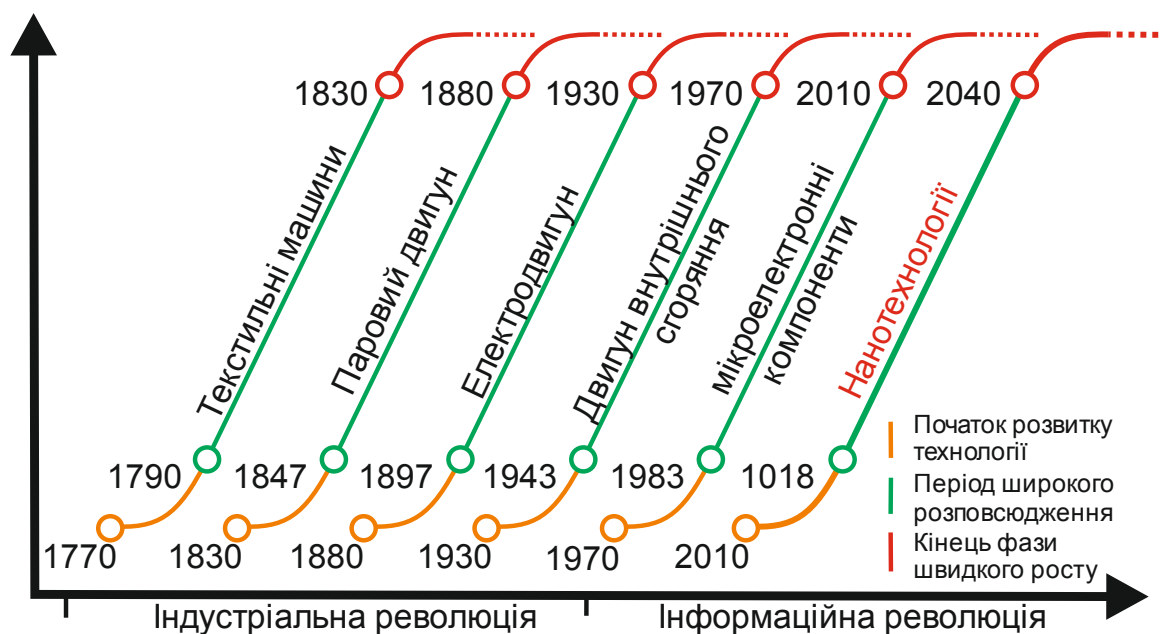


Рис.25. Цикли нового технологічного укладу

Подальший розвиток отримають гнучка автоматизація виробництва, космічні технології, виробництво конструкційних матеріалів з наперед заданими властивостями, атомна промисловість, авіаперевезення. Зростання атомної енергетики і споживання природного газу буде доповнено розширенням сфери використання водню в якості екологічно чистого енергоносія, істотно розшириться застосування відновлюваних джерел енергії. Відбудеться ще більша інтелектуалізація виробництва, перехід до безперервного інноваційного процесу в більшості галузей і до безперервної освіти в більшості професій.

Поряд з галузями ядра нового технологічного укладу, швидко зростаючими сферами застосування нанотехнологій стануть його провідні галузі. У їх числі залишаться галузі попереднього п'ятого технологічного укладу: електротехнічна, авіаційна, ракетно-космічна, атомна, галузі промисловості, приладобудування, верстатобудування, освіта, зв'язок. Революція, пов'язана з поширенням нанотехнологій, охоплює охорону здоров'я (ефективність якої багатократно зростає із застосуванням клітинних технологій і методів діагностики генетично обумовлених хвороб) і сільське господарство (завдяки застосуванню досягнень молекулярної біології та генної інженерії), а також створення нових матеріалів з наперед заданими властивостями. Завдяки появі наноматеріалів, в число провідних галузей нового технологічного укладу також увійдуть: хіміко-металургійний комплекс, будівництво, судно- і автомобілебудування

Прогнози показують, що до 2018 р. загальна чисельність персоналу різних галузей нанотехнологічної промисловості в світі може перевищити 2 млн осіб, а сумарна вартість товарів, вироблених з використанням наноматеріалів, складе, як мінімум, кілька сотень мільярдів доларів і, можливо, наблизиться до \$ 1 трлн.

Одним з критеріїв успішного освоєння нових технологій, свого роду індикатором перспектив економічного та технологічного зростання держави є такий показник, як частка технологічних укладів в економіці (табл. 4).

*Таблиця 4*

**Частка технологічних укладів в економіці деяких країн**

Країна	Технологічні уклади та їх частка в економіці			
	III	IV	V	VI
США	-	20 %	60 %	5 %
Росія	30%	50%	10%	1%
Україна	57,9 %	38 %	4 %	0,1 %

Як видно із цієї таблиці, економіка України, на жаль, не в лідерах навіть п'ятого технологічного укладу.

Причинами цього є обмеженість фінансування довготермінових нанотехнологічних програм та проектів, відсутність державної нанотехнологічної мережі, проблема підготовки відповідних кадрів, відставання освітніх програм і методичних розробок для ВНЗ та загальноосвітніх шкіл, відсутність різноманітних методичних джерел для популяризації знань про сучасний стан розвитку нанотехнологій, про властивості нанооб'єктів та можливе їх практичне застосування, включаючи застосування на діючих виробництвах регіону.

Виходячи із аналізу структурних складових економіки найбільш розвинених країн світу фахівці прийшли до висновку, що структура нового виробництва (шостого) технологічного укладу повинна виглядати наступним чином (рис. 27).

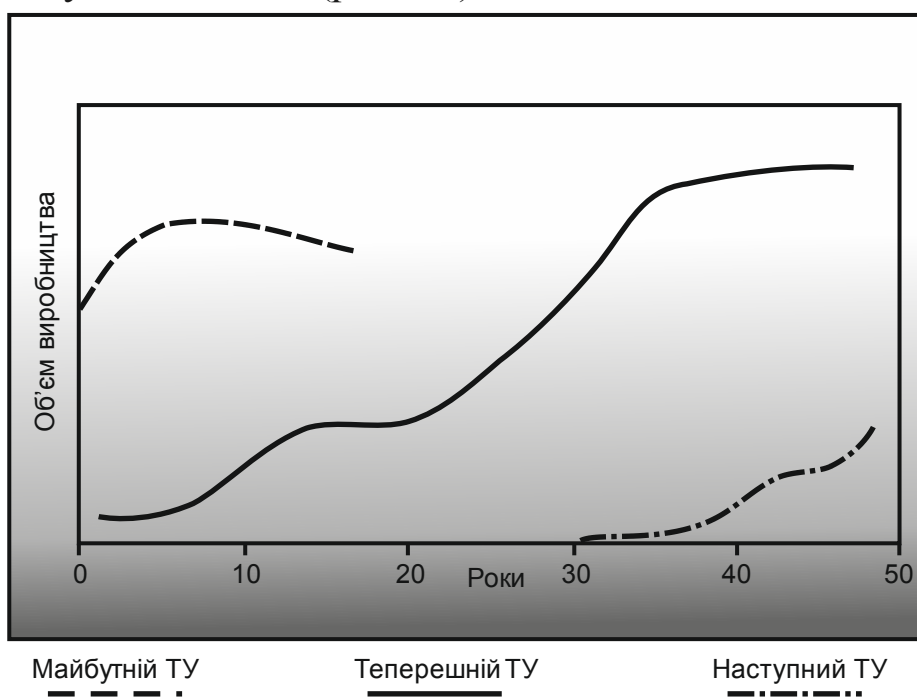


Рис. 26 Життєвий цикл технологічного укладу

У даний час новий технологічний уклад виходить із ембріональної фази розвитку, розгортається процес заміщення ним попереднього технологічного укладу, який уже досягнув меж свого зростання. Цей процес проявляється як фінансова і структурна криза

в економіці всіх провідних країн світу, що супроводжується злетом і подальшим падінням цін на енергоносії та інші сировинні матеріали.

Для подолання цих криз недостатньо заходів з порятунку банківської системи або реанімації фінансового ринку. Вони повинні бути доповнені програмами стимулювання зростання головної складової нового технологічного укладу – нанотехнології, розвиток і впровадження якої у виробництво може створити нову довготривалу хвилю економічного зростання. Зрозуміло, що перехід цього процесу у фазу зростання почнеться із завершенням структурної кризи світової економіки і формуванням її структури, яка забезпечує швидке і стає зростання економічного стану. Але це неможливо без одночасного створення і розвитку наукової бази нанотехнологій – нанонауки.



Рис.27. Структура нового (VI) технологічного укладу

Нанонаукою називають синтез знань із галузі фізики, хімії, біології, медицини та інших наук, які, спираючись на досягнення математики та інформатики, вивчають феномен створення матеріалів, шляхом маніпуляції на молекулярному, атомному та субатомному

рівнях, властивості яких значно змінюються в порівнянні з їх властивостями на більшому рівні. Нанотехнології включають у себе конструювання, характеристики, виробництво і застосування структур, пристроїв і систем шляхом керування формою та розмірами на нанометровому рівні. Крім того, це – маніпулювання, прецизійне розміщення, зміна, моделювання або виробництво матеріалів в масштабах до 100 нм.



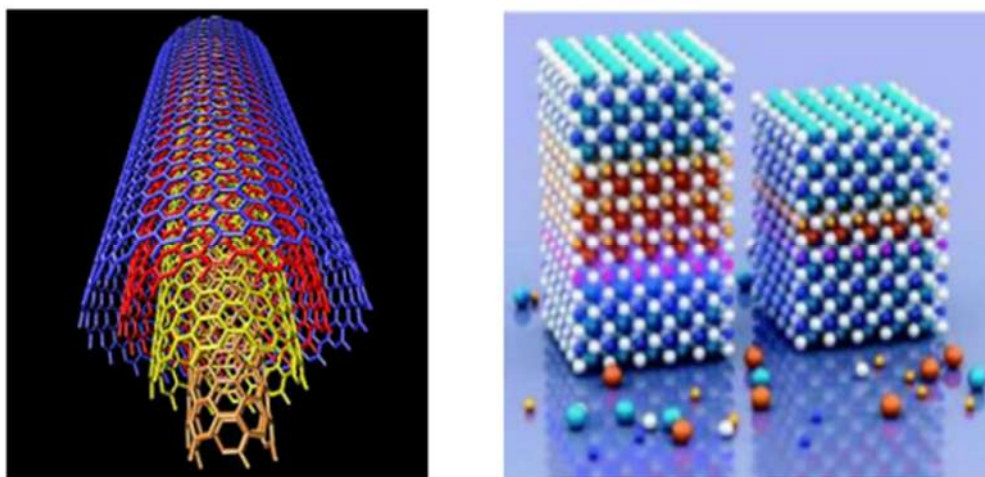
Рис. 28. Класифікація наноматеріалів

Нанотехнології займається функціональними системами, заснованими на використанні структурних складових, що володіють особливими властивостями, зумовленими їх розмірами, але передають ці властивості макросистемам в цілому, тобто нанотехнологія – сукупність методів і прийомів, що забезпечують можливість контрольованим чином створювати і модифікувати об'єкти, що включають компоненти з розмірами менше 100 нм, які мають принципово нові якості і дозволяють здійснювати їх інтеграцію в повноцінно функціонуючі системи більшого масштабу.

Наноматеріали – це матеріали, у яких хоч один із їх розмірів знаходиться в межах від 1 до 100 нм, і до числа яких відносяться наночастинки, нановолокна, нанотрубки, композитні матеріали і наноструктуровані поверхні (рис. 28) тощо, тобто – це матеріали, що містять структурні елементи, геометричні розміри, яких хоча б в одному вимірі не перевищують 100 нм і володіють якісно новими властивостями, функціональними та експлуатаційними характеристиками.

Агломерати наночастинок (поєднання наночастинок) можуть бути більшими 100 нм в діаметрі, але їх включають до наноматеріалів, оскільки вони можуть розпадатися на наночастинки при впливі слабких механічних сил або розчинників.

Нановолокна і гетероструктури (включаючи нанотрубки) відносяться до підкласу двухвимірних наночастинок <100 нм, проте третій (осьовий) розмір може бути значно більше (рис. 29).



*Рис.29. Модель нанотрубки та гетероструктури  
(Ж.Алферов, 2000р. -Нобелівська премія з фізики)*

Розвиток нанотехнологій, розробка і створення нанооб'єктів і наносистем в останні роки виявило безліч нових завдань, пов'язаних з тепловими властивостями таких систем. Відкриття та вивчення різних об'єктів наносвіту: наночастинок, нанодротів і нанодротових надрешіток, нанотрубок, а також складних наноматеріалів на їх основі (нанорідин і нанокомпозитів, кластерів і наноагрегатів, килимків з нанотрубок і т. п.) показало безліч протиріч при

використанні опису їх теплових властивостей на базі класичних закономірностей. Нарешті, створення останнім часом складних пристроїв на базі нанооб'єктів (нанотранзисторів, наноелектромеханічних пристроїв і т. п.) вимагає серйозного аналізу теплових процесів в нанооб'єктах і наносистемах.

Крім того, постійна мініатюризація інтегральних схем веде до розробки і створення наноелектроніки з гігантським рівнем інтеграції – сотнями мільйонів транзисторів, асамблірованих на одному чіпі розміром не більше кількох квадратних сантиметрів. Щільність схем в такій інтеграції можлива, якщо елементи схеми мають розмір порядку або менше 10 нм. Однак при такій щільності елементів виникає так звана енергетична проблема – відведення енергії дисипації від схеми. Якщо не буде знайдено вирішення цієї проблеми, то генерація тепла в чіпі призведе до неможливості його правильного функціонування і зменшення терміну служби. Густина потужності на такому сильно інтегрованому чіпі може становити до  $100 \text{ Вт/см}^2$ . У разі продовження інтеграції буде потрібно залучувати високоефективні системи охолодження інтегральної схеми. Це призведе до розробки концептуально нових систем охолодження (наприклад, на базі нанотермоелектричних матеріалів) або до значної зміни схем електроніки на такому рівні. Велику небезпеку також представляють гарячі плями на чіпі в області сильної локалізації тепловиділення і значного підвищення температури.

Крім проблем відведення тепла на просторових масштабах чіпа, ще однією, не менш серйозною проблемою є теплоперенос на наномасштабах всередині окремих нанотранзисторів. Тенденції розробок нової і більш складної геометрії електронних пристроїв веде до більш проблематичному відводу тепла, до пошуку нових матеріалів.

Однак, на жаль, зменшення масштабів впливає на характер самого перенесення тепла – зменшення, наприклад, теплопровідності у порівнянні з об'ємними матеріалами. Сучасні проекти пристроїв оперують просторовими масштабами компонентів порядку середніх довжин вільного пробігу електронів і фононів ( $\sim 5\text{-}10$  нм для

електронів і 200-300 нм для фононів в кремнії при кімнатній температурі). Мало того, що в такому діапазоні розмірів і довжин вільного пробігу домінують балістичні (не дифузійні) механізми перенесення, має місце і суттєва нерівноважність фононної та електронної підсистем. Електрон-фонона взаємодія призводить до просторової неоднорідності при генерації фононів. Незважаючи на малий внесок в теплопередачу оптичних фононів, вони можуть мати важливе значення при передачі енергії акустичним фононам, які і дають в теплопередачу основний внесок. На додаток до сказаного необхідно мати на увазі, що теплопровідність напівпровідникових плівок з товщиною порівнянної і менше довжини вільного пробігу фононів значно зменшується внаслідок утримання фононів і граничного розсіювання.

Поряд з бурхливим розвитком наноелектроніки виникли не менш несподівані наслідки впровадження нанотехнологій, зокрема в енергетиці, транспорті, ракетно-космічній техніці, прикладної хімії і т. п. Так, в енергетиці з'явилася можливість створення нових функціональних наноматеріалів з надзвичайними властивостями – механічними та тепловими (керованої теплопровідністю, наприклад). Більш того, виявилось, що застосування наносистем дозволяє в деяких випадках радикально вирішити нові енергетичні проблеми – це розробка нанотермоелектричних генераторів і рефрижераторів, отримання поверхонь з коефіцієнтом випромінювання, який істотно перевищує випромінювання абсолютно чорного тіла, незвичайними супер гідрофобними і супер гідрофільними властивостями.

Нарешті, з'явилися і активно досліджуються такі об'єкти, як нанорідини і нанокомпозити, які можуть використовуватися в якості нових матеріалів і нових робочих тіл в енергетичних установках.

Термогідродинаміка течії в мезомасштабних і наномасштабних каналах показала, що класичні закони (наприклад, закон Ньютона для сили тертя на стінці і закон «прилипання» рідини на стінки) повинні мати інший вигляд, ніж у класичній теплофізиці. Навіть класична проблема теплофізики – фізика кипіння і теплообмін при кипінні – отримала несподіваний розвиток – підвищення коефіцієнтів

тепловіддачі і значне збільшення критичного теплового потоку при використанні нанорідин або наноструктурованих поверхонь. Це дозволяє сподіватися на пояснення не тільки нових фізичних закономірностей, але й на істотну зміну деяких класичних підходів в тепловій та атомній енергетиці і в транспортних системах.

Таким чином, виявилось, що наносвіт надзвичайно багатий новими несподіваними закономірностями і явищами, які безпосередньо пов'язані з розмірними ефектами, що мають місце в наномасштабах і не зустрічались раніше в макромасштабах.

Навчальні курси і програми ВНЗ повинні відображати не тільки загальноновизнані наукові теорії, але повинні бути орієнтовані на перспективні напрямки досліджень. Розвиток нанотехнологій визначить не лише технологічний вигляд XXI століття але й розширить область досліджень включаючи в себе цілий ряд напрямків фізики, хімії, біології, електроніки та інших наук. Серед таких нових напрямків, у зв'язку з необхідністю розв'язання зазначених вище «теплових» проблемам нанотехнології, особливе місце буде займати нанотермодинаміка, хоча проблема застосовності методів термодинаміки до нанооб'єктів ще далека від свого вирішення і у багатьох дослідників визиває суттєвий скептицизм.

Ряд вчених, розглядаючи відмінність нанотермодинаміки і класичної термодинаміки і відзначають, що термодинамічні рівняння, які застосовуються до наносистем, мають більш складну структуру, але зі збільшенням числа молекул у системі до макроскопічних значень перетворюються в звичайні термодинамічні рівняння. Іншими словами, нанотермодинаміка, у їх розумінні, не тільки сумісна з макроскопічною термодинамікою, але одночасно є її логічним продовженням. Багато вчених ставлять під сумнів можливість використання законів класичної термодинаміки для вивчення нанооб'єктів, оскільки в їх розумінні ці об'єкти на являються термодинамічною системою в класичному розумінні цього терміну. Таким чином, нанотермодинаміка у наш час ще не є закінченою і внутрішньо не суперечливою і загальною призначеною теорією. Вона потребує подальшого розвитку, який, зважаючи на

запит і нагальну потребу, без сумніву доведе її до логічного і завершеного вигляду. І для підтвердження цієї думки на рис. 30 наведено результати, які ілюструють різке зростання наукового інтересу вчених розвинутих країн до питань нанотехнологій, у тому числі й до нанотермодинаміки.

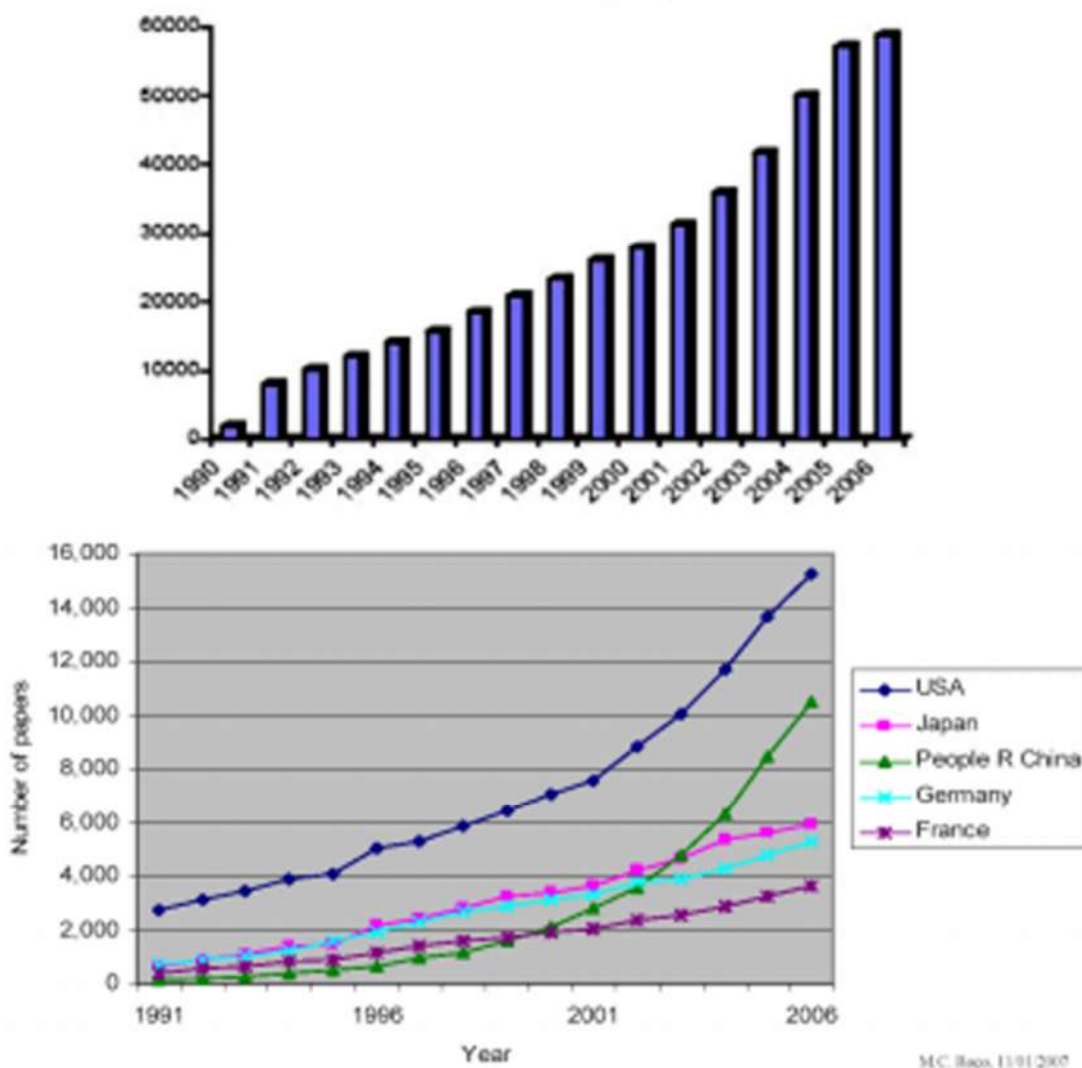


Рис. 30. Динаміка зростання кількості наукових публікацій в деяких розвинутих країнах світу

Зазначимо, що наукові дослідження та технологічні розробки, які зараз відносять до області нанонауки і нанотехнологій, відомі принаймні з середини ХХ століття, а деякі дослідники відносять до нанотехнологій і більш ранні технічні розробки, яким кілька сотень і навіть тисяч років.

Вважається, що, по суті справи, хіміки займалися нанотехнологіями протягом двох з половиною століть. Сучасна нанотехнологія відрізняється тим, що вона поєднала талант хіміка-синтетика з майстерністю інженера-фізика, і саме цей союз дозволив створювати такі «розумні» структури.

Термін «нанотехнології» ввів у науковий обіг Норіо Тонігучі (Norio Taniguchi) у 1974 р., який цей термін писав у два слова через рисочку: Nano-Technology.

У світовій літературі чітко відрізняють нанонауки (nanoscience) від нанотехнологій (nanotechnology). Для нанонауки використовується також термін – nanoscale science (нанорозмірних наука) [Www.rusnano.com].

Приставка «нано» (від грецького «нано» – карлик) позначає мільярдну частину =  $10^{-9}$ , тобто один нанометр дорівнює одній міліардній частини метра. На відрізку довжиною в один нанометр можна розташувати вісім атомів кисню. Неозброєним оком людина здатна побачити предмет діаметром приблизно 10 тисяч нанометрів (10 мікрометрів = 0,01 мм). Деяке уявлення про масштаби нанооб'єктів наведені на рис. 31.

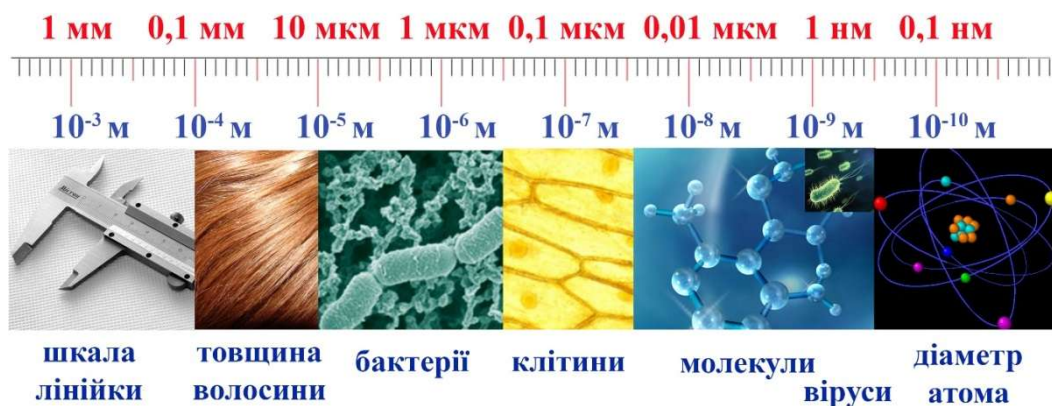


Рис. 31. Шкала розмірів матеріальних об'єктів

Інтерес до нанорозмірної області пов'язаний як з принципово новими фундаментальними науковими проблемами і фізичними явищами, так і з перспективами створення на основі вже відкритих явищ абсолютно нових квантових пристроїв і систем з широкими

функціональними можливостями для опто- та наноелектроніки, вимірjuвальної техніки, інформаційних технологій тощо.

На наш погляд, прийшов час і необхідність створення системи нанотехнологічної освіти студентів і навіть школярів, а також і відродження високого рівня інженерної освіти. Якою повинна бути інженерно-фізична та нанотехнологічна освіта і з чого її починати в школі та ВНЗ – це питання для невідкладного вирішення. Тому основи «нанонауки» необхідно обов'язково розглядати в системі підготовки вчительських кадрів, оскільки сформований науковий світогляд вчителя в подальшому багаторазово тиражується і дозволяє (або не дозволяє, якщо він не сформований) професійно готувати нове покоління працівників інноваційних підприємств, інженерів і дослідників, здатних працювати в наноіндустрії, тобто у цій новій, досить складній і мультидисциплінарній галузі науки і техніки.

Зважаючи на існуючі поки що неоднозначні і суперечливі підходи до термодинамічного вивчення нанооб'єктів пропонуємо читачам познайомитись із деякими нанотермодинамічними підходами.

### **2.15.2 Варіанти «нанотермодинаміки»**

Класична термодинаміка виникла у ХІХ столітті. Головною проблемою, яка стояла перед вченими і інженерами того часу було створення теорії роботи теплових машин, яка дозволила б поставити на наукову основу розрахунок і проектування поршневих парових машин, парових турбін, двигунів внутрішнього згорання, холодильних машин і так далі. Закони термодинаміки були установлені на основі багато чисельних дослідів та спостережень за властивостями макроскопічних систем, що знаходяться в стані термодинамічної рівноваги і процесів переходу між такими станами. Під кінець ХІХ-го століття вчені отримали підтвердження гіпотези про атомну будову речовин. Стало зрозумілим, що температура тіл пов'язана із хаотичним тепловим рухом атомів. З виникненням та

розвитком статистичної фізики стало можливим обґрунтування постулатів термодинаміки та виявлення їх зв'язку з властивостями і законами взаємодії частинок, з яких побудовані термодинамічні системи. Був установлений статистичний зміст термодинамічних величин, що дало можливість проводити їх розрахунки для певних систем. Статистична фізика дозволила з'ясувати також і межі застосування термодинаміки. Класична термодинаміка описує поведінку великих систем і зміну їх макроскопічних параметрів. При цьому з розгляду виключаються об'єкти астрофізичного масштабу і малі системи, які складаються з порівняно невеликої кількості частинок.

Протягом ХХ століття наші погляди на природу дуже змінилися. Класична фізика розглядала світ з точки зору рівноваги та стабільності. Ми ж спостерігаємо на всіх рівнях флуктуації, нестабільність та еволюційні зміни. Нас оточують необоротні процеси, в яких спостерігається порушення симетрії в часі. Для опису цього з явилася нерівноважна термодинаміка. На сьогодні сучасна термодинаміка, крім класичної, включає також такі напрями:

- строге математичне формулювання термодинаміки на основі опуклого аналізу;
- неекстенсивна термодинаміка;
- застосування термодинаміки до нестандартних систем.

В останнє десятиліття двадцятого століття з'явився новий напрямок в діяльності людства пов'язаний з використанням нанотехнологій, під якими розуміють процедури «збірки «будь-яких речовин з окремих атомів або молекул в якості вихідних матеріалів. Одним з об'єктів нанотехнологій є наночастинки, які містять обмежену кількість мікрочастинок (атомів, молекул, іонів). Такі частинки часто називають кластерами. Вони відрізняються за своїми властивостями як від макроскопічних тіл, так і від власне мікрочастинок. Вони мають яскраво виражений дуалізм властивостей. З одного боку, вони здатні брати участь в броунівському русі, створення тиску, тобто ведуть себе як мікрочастинки. З іншого боку, ці частинки можна розглядати,

застосовуючи таке поняття як «фаза». Однією з характерних особливостей наноматеріалів є відношення числа атомів на поверхні до їх числа в об'ємі. В наслідок поверхневих ефектів, які стають особливо важливі при зменшенні розмірів частинок, вільна енергія Гіббса такої системи, знаходиться в стані рівноваги, зростає. Це призводить до того, що поведінка нанокластерів істотно відрізняється від того, яке можна було б передбачити, використовуючи стандартні термодинамічні підходи. З іншого боку, абсолютно ясно, що при зменшенні розмірів частинок, все більший вплив мають флуктуації. При цьому перші кількісні вимірювання температурних флуктуацій у фізичній системі із застосуванням надчутливих магнетометров були проведені лише в 1992 році. З використанням останніх відкриттів в області вимірювання температури можна чекати нових відкриттів в найближчому майбутньому. Ці і багато інші аспекти спонукають дослідників займатися розвитком вже практично самостійної наукової дисципліни як нанотермодинаміка. Можна очікувати, що термодинамічні рівняння, застосовні до наносистем, мають більш складну структуру, але перетворюються у звичайні із збільшенням числа молекул в системі до макроскопічних значень. Виникає питання, які додаткові постулати необхідні для побудови цієї нової, «більш точної термодинаміки».

На часі розглядаються різні варіанти нанотермодинаміки, серед них:

### ***1. поверхнева термодинаміка (класична термодинаміка з урахуванням поверхневої енергії)***

Такий підхід застосовував Гіббс, він відмовився від складновизначальних кордонів шару і увів замість них всього одну гіпотетичну *роздільну поверхню* нульової товщини, яка проводиться паралельно до реальної поверхні, відтворює її форму і тому для досить плоских меж розділу має ту ж площу поверхні, що і реальна поверхня<sup>23</sup>. Далі вводиться модель, де приймається, що суміжні об'ємні фази зберігають властивості звичайних гомогенних фаз аж до

---

<sup>23</sup> Адамсон А. Физическая химия поверхностей. /Адамсон А. – М: Мир, 1974.;Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. // Андерсон Дж. – М: Мир, 1978

розділяючої поверхні, де їх властивості змінюються стрибком. Потім властивості реальної системи порівнюються з модельною і розраховується різниця абсолютних вмістів, яку Гіббс назвав *поверхневим надлишком* даного компонента або значень його функції стану. Величина поверхневих надлишків у загальному випадку розраховується за схемою

$$Y_S = Y_{\Sigma} - Y_A - Y_B,$$

де  $Y_S$  – поверхневий надлишок,  $Y_{\Sigma}$  – дійсний сумарний вміст компонента або значення функції стану в реальній системі,  $Y_A$  и  $Y_B$  – його вміст у модельній системі порівняння, що складається із двох гомогенних фаз А і В, розділених умовною межею розподілу.

В моделі Гіббса величина поверхневого надлишку залежить від положення розділяючої поверхні, але при кожному конкретному положенні цієї межі не залежить від товщини прикордонного шару<sup>24</sup>.

Надлишковий вміст компонента, поділений на величину поверхні, Гіббс назвав абсолютною питомою адсорбцією, цю величину часто називають гіббсовською адсорбцією і позначають  $\Gamma$  (моль/м<sup>2</sup>). Як випливає зі сказаного, величина  $\Gamma$  не залежить від реальної товщини прикордонного шару, але визначається положенням розділяючої поверхні. Роздільну поверхню, проведену так, щоб поверхневий надлишок одного з компонентів став рівним нулю, Гіббс назвав еквімолекулярною поверхнею. Але в багатокомпонентній системі такий стан може бути вибраний лише для однієї компоненти, при цьому для всіх інших компонент будуть ненульові поверхневі надлишки. Вибір компоненти з нульовим поверхневим надлишком визначається умовами завдання. Так, при дослідженні адсорбції компонентів розчину на поверхні рідкої фази зручно прирівняти до нуля надмірний вміст розчинника і вивчати адсорбцію розчиненого компонента як поверхневий надлишок по відношенню до його вмісту в розчиннику. При адсорбції на досить інертній поверхні монокомпонентної твердої фази зручніше

---

<sup>24</sup> Джейкок М. Химия поверхности раздела фаз./ Джейкок М., Парфит Дж.– М.:Мир, 1984.; Оно С. Молекулярная теория поверхностного натяжения./ Оно С., Кондо С. –М., 1963.; Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. / Русанов А.И.– Ленинград:Наука, 1967.– 388 с.

прирівняти до нуля поверхневий надлишок твердої фази і вивчати надлишки додаткових компонентів, які адсорбуються на поверхні при контакті з газовою або рідкою фазою.

## **2. неекстенсивна статистична термодинаміка (статистика Цалліса)<sup>25</sup>**

Цей підхід базується на такій гіпотезі: *цілком можливо, що сильна взаємодія в термодинамічно аномальних системах настільки міняє картину, що призводить до абсолютно нових ступенів свободи, до зовсім іншої статистичної фізики не-больцманівського типу.*

Цалліс в стандартний вираз для ентропії і замість логарифма ввів нову функцію – степеневу:

$$\ln(x) \rightarrow \ln_q(x) = (x^{1-q}) / (1-q)$$

з якимось числовим параметром  $q$ . Зауважимо, що при  $q$ , яка прямує до 1,  $\ln_q(x)$  переходить в справжній логарифм, у чому можна переконатися простим диференціюванням. У такому випадку нова формула для  $q$ -ентропії набуде вигляду:

$$S_q = -\sum_i (p_i^q \ln_q(p_i)) = (1 - \sum_i p_i^q) / (q - 1)$$

Якщо  $q \rightarrow 1$ , то  $q$ -ентропія переходить в стандартну больцманівського ентропію.

Головний наслідок такої заміни:  $q$ -ентропія є вже неекстенсивною функцією. Якщо всю систему розбити на дві незалежні підсистеми А і В, то ми отримаємо:

$$S_q(A + B) = S_q(A) + S_q(B) + (1 - q) S_q(A) S_q(B).$$

Отже, параметр  $q$  – це міра неекстенсивності системи. Як видно, величина  $q$  поки нічим не обмежена і може приймати значення від мінус нескінченності до плюс нескінченності, проте деякі обмеження можуть виникнути в тій чи іншій конкретній задачі.

Важливо, що обрана функціональна форма  $q$ -ентропії досить довільна. Таким чином Цалліс узагальнив термодинамічний підхід. Дійсно, звичайна термодинаміка виходить з підходу при цілком конкретному значенні параметра  $q = 1$ . Якщо ж  $q$  відмінно від 1, то

<sup>25</sup>C. Tsallis, J.Stat.Phys. 52, 479 (1988); C. Tsallis, Brazilian J.Phys. 29, 1 (1999).

маємо вже іншу теорію, зі своїми законами, які належить досліджувати. Таким чином, з нового виразу для ентропії отримуємо цілий клас різних термодинамік.

В термостатистиці Цалліса виділяють два наслідки. Перший – це наслідок переходу від логарифмічної до статичної функції. Якщо розглянути в рамках нової теорії канонічний ансамбль і отримати, скажімо, розподіл часток по енергії, то замість відомого розподілу Гіббса  $p(E) \sim \exp(-E/kT)$  отримаємо

$$p(E) \sim [1 + (1 - q) \cdot (-E/kT)]^{q/(1-q)}$$

Найважливішим тут є поведінка цього розподілу при великих значеннях енергії. При  $q > 1$  ми маємо статичне, а не експоненціальне падіння зі зростанням енергії, а при  $q < 1$  ми отримуємо, що існує максимально можлива енергія, тобто, розподіл обрізається на деякому значенні  $E$ .

Друге явище не менш цікаве. При переході від статфізики до термодинаміки зазвичай використовується термодинамічна межа: кількість частинок прагне до нескінченності і час, що минув між «приготуванням» системи і наглядом за нею, прагне до нескінченності (для того, щоб позбутися від залежності від початкових умов). У разі звичайної термодинаміки було неважливим, яку з цих двох меж брати першою. Тепер же, в разі термодинаміки Цалліса ці дві межі можуть відповідати різним фізичним ситуаціям.

Таким чином, в рамках термостатистики Цалліса, навіть для однієї і тієї ж фізичної системи ми можемо отримати зовсім різні термодинамічні картини.

Термостатистика Цалліса застосовується сьогодні до тих систем, які є неекстенсивними. Також підхід, заснований на термостатистиці Цалліса, дає набагато кращий опис галактик розподілу за швидкостями, ніж всі попередні спроби<sup>26</sup>.

Інший приклад систем, в яких можна заздалегідь підозрювати неекстенсивність, є плазма. Були досліджені<sup>27</sup> поздовжні

---

<sup>26</sup> A.Lavagno et al., *Astrophys. Lett. and Comm.* 35, 449 (1998).

<sup>27</sup> J.A.S.Lima et al., *Phys.Rev. E* 61, 3260 (2000).

(електростатичні) хвилі в бесстолкновительной плазмі в рамках термостатистики Цалліса. Ідея її застосування до плазмових хвиль базується на двох основних аргументах. По-перше, кулонівської взаємодії – це все-таки дальнодіючі сили, і тому можуть призводити до неекстенсивності плазми. Крім того, існують і експериментальні вказівки на те, що розподіл іонів за швидкостями в плазмі є відмінним від максвеллівського.

### 3. *теорія нанотермодинаміки Хілла*

Основна ідея, що дозволяє перейти до нанотермодинаміки, полягає в тому, що макроскопічна термодинаміка повинна бути застосовна до будь-яких рівноважних макроскопічних систем, включаючи мікрогетерогенні.

Т. Хілл розглянув ансамбль з  $N_A$  однакових наносистем і припустив, що енергія взаємодії між наносистемами в такому ансамблі достатньо мала в порівнянні з внутрішньою енергією окремої наносистеми.

Звісно ж, що ця умова має принциповий характер: існування у системи самостійних термодинамічних характеристик обумовлено тим, що внутрішні ступені свободи цієї системи повинні володіти статистичною незалежністю від ступенів свободи навколишнього середовища. Наприклад, формально виділена група з десяти молекул усередині однорідної рідини такою незалежністю не володіє, тому, з точки зору термодинаміки, її не можна вважати наносистемою; проте крапля з десяти молекул, оточена газовим середовищем, вже володіє повним набором самостійних термодинамічних характеристик і є типовою наносистемою.

Число наносистем в ансамблі  $N_A$  передбачається макроскопічним. Тому до ансамблю наносистем Т. Хілл застосував рівняння макроскопічної термодинаміки<sup>28</sup>:

$$dE = TdS_t - pdV_t + \mu dN_t + WdN_A \quad (I)$$

де індекс  $t$  означає, що мова йде про сумарні характеристики всього ансамблю.

---

<sup>28</sup> Hill T. L. Thermodynamics of small systems. Part 1. New York: Benjamin, 1963. 171 p.

Специфіка ансамблю як мікрогетерогенних систем проявляється в тому, що є додатковий параметр  $N_A$ , від якого залежить ступінь гетерогенності.

Очевидно, що у окремої наносистеми є середня енергія  $E$ , середній об'єм  $V$  і середнє число молекул  $N$ . Оскільки в ансамблі всі наносистеми передбачаються однаковими,

$$E_t = N_A E, \quad V_t = N_A V, \quad N_A A. \quad (\text{II})$$

Тепер залишається ввести ентропію  $S$ , що задовольняє рівнянню

$$S_t = N_A S, \quad (\text{III})$$

і отримаємо повний набір термодинамічних характеристик у окремій наносистемі.

Далі Т. Хілл застосовує до рівняння (I) принцип макроскопічної однорідності: по теоремі Ейлера про однорідні функції

$$E_t = TS_t - pV_t + \mu N_t + WN_A \quad (\text{IV})$$

В силу співвідношень (II) і (III) у окремій наносистемі

$$E = TS - pV + \mu N + W \quad (\text{V})$$

Нарешті, підставляючи (II) і (III) в (I) і використовуючи (V), приходимо до диференціального рівняння

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (\text{VI})$$

Тим самим доведено, що основна термодинамічна тотожність для будь-якої наносистеми має той же вигляд, що і в макроскопічній термодинаміці.

Чи буде будь-яке диференціальне рівняння макроскопічної термодинаміки справедливим і для наносистем? Ні це не так. Наприклад, диференціюючи обидві частини (V) і віднімаючи (VI), приходимо до співвідношення

$$-SdT + Vdp - Nd\mu = dW \quad (\text{VII})$$

В аналогічному макроскопічному рівнянні для однорідної системи (рівняння Гіббса-Дюгема) права частина дорівнює нулю. Внаслідок цього хімічний потенціал макроскопічної фази – функція двох параметрів,  $p$  і  $T$ . У наносистемі хімічний потенціал, а також питома вільна енергія та інші питомі екстенсивні величини залежать

не тільки від  $p$  і  $T$ , а й від третього параметра  $N$ . При  $N \rightarrow \infty$  зазначені величини прагнуть до своїх макроскопічних значень.

Основне джерело відмінностей між нанотермодинамікою і макроскопічною термодинамікою – додатковий доданок  $W$  в правій частині (V). У макроскопічному випадку величиною  $W$  можна знехтувати, однак в нанотермодинаміці таке спрощення неприпустимо, так як тут має враховуватися будь-яке завгодно мале порушення однорідності.

Поява величини  $W$  в правій частині (V) призводить до збільшення загальної кількості різних термодинамічних параметрів, до свого роду «роздвоєння» звичних термодинамічних понять<sup>29</sup>. Поряд з «диференціальним» хімічним потенціалом  $\mu$ , за рівнянням (VI), вводиться «інтегральний» хімічний потенціал  $\hat{\mu}$  як питома вільна енергія Гіббса:

$$F + pV = \hat{\mu} N \quad (\text{VIII})$$

(тут  $F = E - TS$  – вільна енергія Гельмгольца). Формули (V) і (VIII) означають, що

$$(\hat{\mu} - \mu)N = W. \quad (\text{IX})$$

В класичній термодинаміці перша частина (IX) рівна нулю, тому «інтегральні» величини ототожнюються з «диференціальними». У випадку наносистем таке ототожнення неприпустиме.

Строго кажучи, в класичній термодинаміці є розділи, де  $W$  не дорівнює нулю: при описі поверхневих явищ<sup>30</sup> в правій частині (V) з'являється доданок

$$W = f\sigma A_0, \quad (\text{X})$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг конденсуючої фази,  $A_0$  – площа її поверхні,  $f$  – постійний коефіцієнт, що залежить від форми поверхні. Наприклад, для сферичних краплин  $f=1/3$ .

<sup>29</sup> Hill T. L. Thermodynamics of small systems. Part 1. New York: Benjamin, 1963. 171 p.

<sup>30</sup> Павлов П. Н. О зависимости температуры плавления от поверхностной энергии твёрдого тела // Журн. Рус. физ.-хим. общества при С.-Петербур. ун-те. Часть химич. –1908. –Т. 40. –№ 6. – С. 1022–1067.

При  $N \rightarrow \infty$  значення  $W$  зростає повільніше, ніж інші доданки в рівняннях (V) і (VII), що як раз дозволяє знехтувати в цих рівняннях величиною  $W$ . Іншими словами, рівняння класичної термодинаміки встановлюють зв'язок між головними членами асимптотних розкладів при  $N \rightarrow \infty$ .

В протиставлення цьому, нанотермодинаміка прагне точно врахувати всі ефекти, пов'язані з граничним числом молекул в досліджуваній системі. Нерівність  $W$  нулю породжує нові ефекти, які відсутні у звичайній класичній термодинаміці. Наприклад, робота утворення краплі  $W$  описана формулою (12.28)<sup>31</sup>, тому, як показано в нанотермодинаміці<sup>32</sup> формула (IX) наводиться до виразу

$$\hat{\mu} - \mu = \frac{m_0}{\rho} \left( \frac{\sigma}{r} - \frac{\partial \sigma}{\partial r} \right) \quad (\text{XI})$$

де  $m_0$  – маса молекули,  $\rho$  – щільність наночастинки,  $r$  – радіус так званої еквімолекулярної поверхні<sup>33</sup>. Підкреслимо, що в стандартній формулі (10) величина  $A_0$  – площа «поверхні натягу», яка не збігається з еквімолекулярною поверхнею<sup>34</sup>.

У 1908 році було з'ясовано, що при зменшенні розмірів частинки температура її плавлення знижується<sup>35</sup>. З класичної термодинаміки випливало, що температура плавлення  $T_0$  зменшується до значення  $T_p$ , коли рівні «диференціальні» хімічні потенціали в двох станах, в рідкому і в кристалічному; нанотермодинаміка дає зниження температури плавлення до значення  $T_m < T_p$ , коли у рідкої краплі і у кристала співпадають «інтегральні» хімічні потенціали. Якщо в правій частині формули (11) знехтувати похідною від  $\sigma$  до  $r$ , то тоді<sup>36</sup>:

<sup>31</sup> Павлов П. Н. О зависимости температуры плавления от поверхностной энергии твёрдого тела // Журн. Рус. физ.-хим. общества при С.-Петербур. ун-те. Часть химич. –1908. –Т. 40. –№ 6. –С. 1022–1067.

<sup>32</sup> Павлов В. А. Использование термодинамики малых систем в теории плавления наночастиц // Вестн. С.-Петербур. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. –2007. – Вып. 3. – С. 70–74.

<sup>33</sup> Оно С. Молекулярная теория поверхностного натяжения./ Оно С., Кондо С. –М., 1963.

<sup>34</sup> Оно С. Молекулярная теория поверхностного натяжения./ Оно С., Кондо С. –М., 1963.

<sup>35</sup> Павлов П. Н. О зависимости температуры плавления от поверхностной энергии твёрдого тела // Журн. Рус. физ.-хим. общества при С.-Петербур. ун-те. Часть химич. –1908. –Т. 40. –№ 6. –С. 1022–1067.

<sup>36</sup> Павлов В. А. Влияние нанотермодинамики на диаграмму состояния вблизи перехода жидкость–кристалл // Вестн. С.-Петербур. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. –2009. – Вып. 3. –С. 132–135.

$$\frac{T_0 - T_p}{T_0 - T_m} = \frac{2}{3} \quad (\text{XII})$$

На рис. 32<sup>37</sup>, відрізки PC і AC співвідносяться один з одним згідно з формулою (XII). Тут ілюструється поведінка двох хімічних потенціалів, «диференціального» і «інтегрального».

Рівновага конденсованої та газової фаз визначається умовою рівності диференціальних хімічних потенціалів ( $\mu_l = \mu_v$  або  $\mu_s = \mu_v$ , де індекси l і s відповідають рідині і кристалу,  $\mu_v$  – хімічний потенціал газової фази).

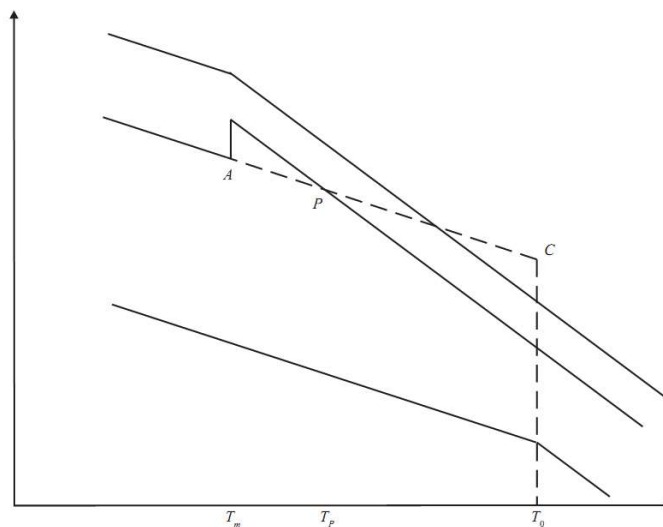


Рис.32. Температурні залежності (від низу до верху): хімічний потенціал макроскопічної фази  $\mu_0$ ; для малої системи – « диференціальний » хімічний потенціал  $\mu$  і «інтегральний» хімічний потенціал  $\hat{\mu}$ .

Т. Хілл показав<sup>38</sup>, що фазовий перехід рідина-кристал відбувається в умовах рівності інтегральних хімічних по-потенціалів ( $\mu_s = \mu_v$ ) . Внаслідок цього фазова діаграма, у випадку наносистеми, має незвичайну форму (рис. 33).

<sup>37</sup> Павлов В. А. Использование термодинамики малых систем в теории плавления наноча-стиц // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. –2007.– Вып. 3.– С. 70–74.

<sup>38</sup> Hill T. L. Thermodynamics of small systems. Part 1. New York: Benjamin, 1963. 171 p.

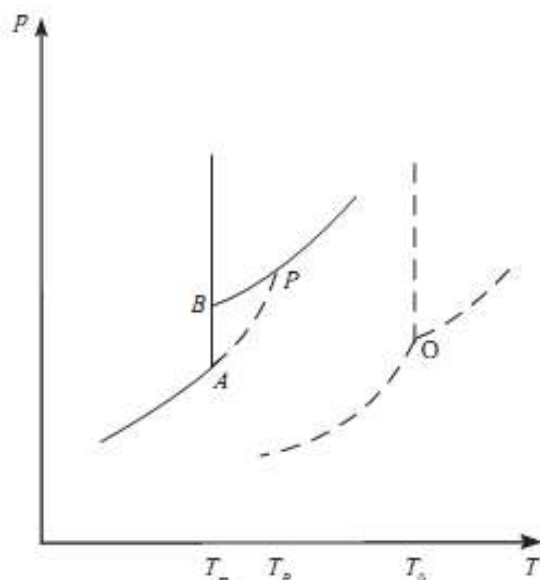


Рис.33. Фазова діаграма.

Роль ефектів нанотермодинаміки при фазовому переході рідина-кристал проілюструємо на прикладі наночастинок золота. Макроскопічне золото плавиться при температурі  $T_0 = 1320$  К. Згідно з експериментальними даними у частинок золота діаметром  $d_0 = 2$  нм температура плавлення знижується в два рази. При цьому додаткове зрушення ( $T_P - T_m$ ), пов'язане з ефектами нанотермодинаміки, складає більше 200 К.

Тому при плавленні найменшої металеві частинки (коли її діаметр близько 6 нм, тоді наночастинка складається з двох-трьох тисяч атомів) ефекти нанотермодинаміки можуть бути дуже значними.

#### 4. *хімічний підхід до нанотермодинаміки*<sup>39</sup>

Цей підхід базується на тому, що наночастинка складається з великої кількості атомів і молекул, і її можна представити на зразок єдиної, великої та як завгодно складної молекули або, якщо вона заряджена, на зразок багатозарядного іона. І те, і інше будемо називати надмолекулою. Будь яка надмолекула може бути розділена на будь-які структурні одиниці. Нехай вона включає в себе  $n_1$  структурних одиниць першого сорту,  $n_2$  структурних одиниць другого сорту і так далі. Всю сукупність чисел  $n_i$  позначимо як  $\{n\}$ .

<sup>39</sup> Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. / Русанов А.И.– Ленинград:Наука, 1967.– 388 с.

Сукупність  $\{n\}$  задає склад надмолекули, як би будучи її паспортом. Будемо далі використовувати позначення  $\{n\}$  у вигляді індексу для вказівки приналежності будь-якої величини до даного виду надмолекул. Як і для всякого іншого хімічного індивідуума, для надмолекул потрібно ввести хімічний потенціал. Позначимо його  $\mu_{\{n\}}$  і, користуючись відомими результатами статистичної механіки для звичайних молекул, запишемо детальний вираз хімічного потенціалу у вигляді

$$\mu_{\{n\}} = G_{\{n\}}^0 + kT \ln(c_{\{n\}} \Lambda_{\{n\}}^3 f_{\{n\}})$$

де  $G_{\{n\}}^0$  – енергія Гіббса надмолекули сорту  $\{n\}$  з центром мас, що знаходиться в стані спокою в даному середовищі (рідині або газі) у відсутності інших надмолекул;  $k$  – постійна Больцмана;  $T$  – температура, в дужках відповідно концентрація (число молекул в одиницю об'єму), середня довжина хвилі де Бройля і коефіцієнт активності молекул. Середня довжина хвилі де Бройля надмолекули дає вираз

$$\lambda_{\{n\}} = h(2\pi m_{\{n\}} kT)^{-1/2}$$

де  $h$  – стала Планка;  $m_{\{n\}}$  – маса надмолекули, що складається з мас її структурних одиниць  $m_i$

$$m_{\{n\}} = \sum m_i n_i.$$

Взаємодія надмолекули з середовищем уже врахована в величині  $G_{\{n\}}^0$ . Коефіцієнт активності  $f_{\{n\}}$ , що відображає взаємодію надмолекул одна з одною, в складі величини  $kT \ln f_{\{n\}}$  також можна включити до  $G_{\{n\}}^0$ . Тоді перший вираз набуде вигляду:

$$\mu_{\{n\}} = G_{\{n\}}^0 + kT \ln(c_{\{n\}} \lambda_{\{n\}}^3),$$

де  $G_{\{n\}}^0$  уже розуміється як енергія Гіббса надмолекули сорту  $\{n\}$  з центром мас, що знаходиться в стані спокою в дисперсійному середовищі, що містить інші надмолекули (тепер  $G_{\{n\}}^0$  враховує взаємодію надмолекули не лише з середовищем, а й з іншими присутніми в системі надмолекулами).

Далі після проведення розрахунків та деталізації енергія Гіббса  $G_{0\{n\}}$  набуде вигляду:

$$G_{\{n\}}^0 = \sum_i g_i^n n_i + \sum_i w_i^\alpha n_i + \sum_i w_i^{\alpha\sigma} b_i n_i^{2/3},$$

де  $b_i$  – коефіцієнт, що визначається хімічною будовою та геометричною формою над молекули,  $g_i^0$  – енергія Гіббса окремо взятої структурної одиниці  $i$ -го сорту з нерухомим центром мас у вакуумі,  $w_i^\alpha$  – робота по перенесенню структурної одиниці всередину над молекули,  $\sigma$  – вказує на поверхневу область над молекули, порядок індексів-напряму переходу.

Ілюстрацією такого підходу є процес розчинення наночастинки, який в літературі описується з позицій типового фазового переходу. При хімічному підході мається на увазі, що відбувається дисоціація молекули на її складові частини.

### **5. статистична термодинаміка малих систем**

Стосовно до малих об'єктів обмеженість чисто термодинамічного опису є цілком очевидною, оскільки під сумнів ставляться самі, що ні на є, базові поняття термодинаміки, які, як правило, практично не обговорюються стосовно макроскопічних систем. Зокрема, дискусійним є поняття термодинамічної системи, коли воно застосовується до нанорозмірного об'єкту. Дійсно, традиційно вважається, що термодинамічний і статистичний методи застосовні лише до макроскопічних термодинамічних систем. У свою чергу, макроскопічними вважають системи, що містять число атомів або молекул  $N$  порядку числа Авогадро. Таким чином, з чисто формальної традиційної точки зору, не тільки кластери, що містять 100-1000 атомів, а й об'єкти, що містять мільйони атомів або молекул, які не відповідають визначенню термодинамічної системи. Разом з тим, є ряд серйозних заперечень такій точці зору. Зокрема, ще в 60-х рр. А.І. Русанов відзначав, що навіть якщо малі об'єкти, що відповідають диспергуючій фазі, не відповідають визначенню термодинамічної системи, мікрогетерогенна система в цілому, представлена диспергуючою фазою і дисперсійним середовищем в повній мірі відповідає звичайному визначенню термодинамічної

системи<sup>40</sup>. Про застосовності, з певними застереженнями, поняття і концепцій термодинаміки до наносистем свідчать також результати теоретичних досліджень<sup>41</sup> і комп'ютерного моделювання<sup>42</sup>.

У звичайній термодинаміці, тобто в термодинаміці макроскопічних систем, поняття температури не викликає жодних дискусій. Навіть Дж.В. Гіббс<sup>43</sup> вважав питання про флуктуації температури чисто уможлядним і формальним. Навпаки, обговорення проблеми флуктуацій температури та інших термодинамічних характеристик наночастинок<sup>44</sup> викликало бурхливі дискусії і часом неприйняття. Висловлювалися, зокрема, думки, що поняття температури взагалі не може бути застосовано до наночастинок. У науковому середовищі циркулюють думки, часом не відображені в серйозних публікаціях, відповідно до яких для кластерів необхідно використовувати якусь особливу кластерну температуру.

Відповідно до огляду, кластерна температура  $T_{cl}$  визначається формулою

$$\frac{3N}{2} k_B T_{ci} = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{m_i (v_{c.m.} - v_i)^2}{2} \right\rangle,$$

де  $k_B$  – постійна Больцмана,  $v_{c.m.}$  – швидкість самого кластера, тобто його центру мас,  $v_i$  – швидкість  $i$ -того атома,  $m_i$  – його маса. Як видно з формули, вона відповідає звичайному статистичному визначенню

---

<sup>40</sup> Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. / Русанов А.И.– Ленинград:Наука, 1967.– 388 с.

<sup>41</sup> Самсонов В.М. О проблеме фазового состояния наночастиц / В.М. Самсонов // Известия РАН. Серия Физическая.– 2005.–Т. 69. –№ 7. –С. 1036–1038.

<sup>42</sup> Самсонов В.М. Молекулярно-динамическое исследование структурных и термодинамических характеристик наночастиц простого флюида / В.М. Самсонов, В.А. Хашин, В.В. Дронников // Коллоид. журн.– 2008. –Т. 70. –№ 6. –С. 816–823.; Самсонов В.М., Харечкин С.С., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц. / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель. Ю.Я. Гафнер // Кристаллография. - 2009. -Т. 54. –№ 3.– С. 530–536.

<sup>43</sup> Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. / Гиббс Дж. В. – М.-Л.:ГИТТЛ, 1950.

<sup>44</sup> Самсонов В.М. О флуктуациях термодинамических характеристик наночастиц. / В.М. Самсонов, А.О. Монтрезор // 13-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-13, Ростов-на-Дону, пос. Лоо, Россия, 9–15 сентября 2010. Труды симпозиума. Т. II. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН.–2010.– С. 156–159. ;Самсонов В.М. Флуктуации температуры и границы применимости термодинамики к наночастицам./ В.М. Самсонов, Д.Э. Деменков, В.В. Хашин, А.Г. Бембель // Второй международный симпозиум «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» Low Dimensional Systems (LDS-2), Ростов-на-Дону пос. Лоо, 3–8 сентября 2010 год. Труды симпозиума. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ ФПСН–2010. –С. 213–216.

температури як міри середньої кінетичної енергії теплового руху. Єдина специфічна особливість: швидкість атомів визначається по відношенню до центру мас кластера.

Запропоновано метод статистичного ансамблю<sup>45</sup>, елементом якого є наночастинки, а навколишнє середовище (реальне або умовне) відіграє роль термостату. Розглянутий ансамбль можна розглядати як аналог мікроканонічного ансамблю Гіббса, для якого, однак, і енергія і ентропія малих об'єктів, що входять до нього, не фіксуються. Найближчим прототипом запропонованого підходу є метод, який свого часу використовував Я.І. Френкель при розгляді флуктуацій температури. Є також певна аналогія між запропонованим підходом і розглядом А.Г. Самойловичем проблеми заміни мікроканонічного розподілу канонічним. З використанням запропонованого підходу введено поняття температури кластера і проаналізований її взаємозв'язок з температурою термостата.

---

<sup>45</sup> Самсонов В. М. Статистическая термодинамика наносистем как аналог метода гиббса / В. М. Самсонов, В. И. Карачаров // Вестник ТвГУ. Серия "Физика". – 2011. – Выпуск 14. – С. 14–26

## ДОДАТОК

### Деякі важливі інтеграли статистичної фізики

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^{\frac{1}{2}}} \quad \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x dx = \frac{1}{2\alpha}$$
$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^2 dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^2 dx = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^{\frac{3}{2}}} \quad \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^3 dx = \frac{1}{2\alpha^2}$$
$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^4 dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^4 dx = \frac{3}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^{\frac{5}{2}}} \quad \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^5 dx = \frac{1}{\alpha^3}$$

Доведення цих формул можна знайти, наприклад, В.И.Смирнов «Курс высшей математики», т. II, М.-Л-, 1954, с. 253.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. /Адамсон А. – М: Мир, 1974.
2. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. // Андерсон Дж. – М: Мир, 1978.
3. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. / Ансельм А.И. – М.: Наука, 1973. – 424с.
4. Базаров И.П. Термодинамика. / Базаров И.П. – М.: Высшая школа, 1991. – 376с.
5. Булавін Л.А. Молекулярна фізика. / Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоєв В.М. – К.: Знання, 2006. – 576с.
6. Василевский А.С. Статистическая физика и термодинамика: учеб. пособие [для студентов физ.-мат. фак. пед. ин-тов.]. / Василевский А.С., Мултановский В.В. – М. Просвещение, 1985. – 256с.
7. Гельфер Я.М. История и методология термодинамики и статистической физики. / Гельфер Я.М. — М.: Высшая школа, 1981. – 536с.
8. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. / Гиббс Дж. В. – М.-Л.:ГИТТЛ, 1950.
9. Горбунова О.И. Задачник-практикум по общей физике. Термодинамика и молекулярная физика: учеб. пособие [для студентов физ. -мат. фак. пед. ин-тов.]. / Горбунова О.И., Зайцева А.М., Красников С.Н. – М.: Просвещение, 1978. – 530с.
10. Джейкок М. Химия поверхности раздела фаз./ Джейкок М., Парфит Дж.– М.:Мир, 1984.
11. Задачи по термодинамике и статистической физике. / Под ред. Ландсберга П. – М.: Мир, 1974. – 640с.
12. Исихара А. Статистическая физика. / Исихара А. – М., мир, 1973. – 466с.
13. Квасников И.А. Термодинамика. Теория равновесных систем. Т.1 / Квасников И.А. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 234с.

14. Квасников И.А. Статистическая физика. Т.2 / Квасников И.А. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 432с.
15. Кикоин А.К. Общий курс физики. Молекулярная физика. / Кикоин А.К., Кикоин И.К. – М.: Наука, 1976. – 480с.
16. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. / Киттель Ч. – М.: Наука, 1977. – 336с.
17. Коновалов В.М. Курс теоретичної фізики. Термодинаміка. / Коновалов В.М. – К.: Радянська школа, 1962. – 296с.
18. Кубо Р. Термодинамика. / Кубо Р. – М.: Мир, 1970. – 308с.
19. Ландау Л.Д. Статистическая физика. / Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. – М.: Наука, 1964. – 568с.
20. Левич В.Г. Введение в статистическую физику. / Левич В.Г. – М-Л.: ГИТТЛ, 1950. – 530с.
21. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. / Леонтович М.А. – М.: Наука, 1983. – 416с.
22. Микрюков В.Е. Курс термодинамики. / Микрюков В.Е. – М.: УПИМП РСФСР, 1960. – 236с.
23. Мороз І.О. Основи термодинаміки та статистичної фізики. Навчальний посібник. / І.О. Мороз. – Суми: Видавництво «МакДен», 2012. – 565 с.
24. Новиков И.И. Термодинамика / Новиков И.И. – М.: Машиностроение, 1984. – 592с.
25. Ноздрев В.Ф. Курс термодинамики. / Ноздрев В.Ф. – М.: Просвещение, 1967. – 247с.
26. Ноздрев В.Ф. Курс статистической физики. / Ноздрев В.Ф., Сенкевич А.А. – М. Высшая школа, 1966. – 288с.
27. Оно С. Молекулярная теория поверхностного натяжения./ Оно С., Кондо С. –М., 1963.
28. Павлов В. А. Влияние нанотермодинамики на диаграмму состояния вблизи перехода жидкость–кристалл // Вестн. С.-Петербур. ун-та. Сер. 4: Физика, химия.– 2009.– Вып. 3.– С. 132–135.

29. Павлов В. А. Использование термодинамики малых систем в теории плавления наночастиц // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. –2007.– Вып. 3.– С. 70–74.
30. Павлов П. Н. О зависимости температуры плавления от поверхностной энергии твёрдого тела // Журн. Рус. физ.-хим. общества при С.-Петерб. ун-те. Часть химич. –1908. –Т. 40. –№ 6. –С. 1022–1067.
31. Радушкевич Л.В. Курс термодинамики. / Радушкевич Л.В. – М.: Просвещение, 1971. – 288с.
32. Рейф Ф. Статистическая физика. / Рейф Ф. – М.: Наука, 1986. – 336с.
33. Румер Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. / Румер Ю.Б., Рывкин М.М. — М.: Наука, 1972. – 400с.
34. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. / Русанов А.И.– Ленинград:Наука, 1967.– 388 с.
35. Самсонов В.М. О проблеме фазового состояния наночастиц / В.М. Самсонов // Известия РАН. Серия Физическая.– 2005.–Т. 69. –№ 7. –С. 1036–1038.
36. Самсонов В.М. Термодинамическая модель кристаллизации и плавления малой частицы / В.М. Самсонов, О.А. Мальков // Расплавы.– 2005. –№ 2. –С. 71–79.
37. Самсонов В.М. Молекулярно-динамическое исследование структурных и термодинамических характеристик наночастиц простого флюида / В.М. Самсонов, В.А. Хашин, В.В. Дронников // Коллоид. журн.– 2008. –Т. 70. –№ 6. –С. 816–823.
38. Самсонов В.М., Харечкин С.С., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц. / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель. Ю.Я. Гафнер // Кристаллография. – 2009. -Т. 54. –№ 3.– С. 530–536.
39. Самсонов В.М. О флуктуациях термодинамических характеристик наночастиц /В.М. Самсонов, А.О. Монтрезор // 13-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-13, Ростов-на-Дону, пос. Лоо, Россия,

- 9–15 сентября 2010. Труды симпозиума. Т. II. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН.–2010.– С. 156–159.
40. Самсонов В.М. Флуктуации температуры и границы применимости термодинамики к наночастицам /В.М. Самсонов, Д.Э. Деменков, В.В. Хашин, А.Г. Бембель // Второй международный симпозиум «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» Low Dimensional Systems (LDS-2), Ростов-на-Дону пос. Лоо, 3–8 сентября 2010 год. Труды симпозиума. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ ФПСН–2010. –С. 213–216.
  41. Самсонов В.М. Статистическая термодинамика наносистем как аналог метода гиббса / В.М. Самсонов, В.И. Карачаров // Вестник ТвГУ. Серия «Физика».– 2011. –Выпуск 14. –С. 14–26
  42. Серова Ф.Г. Сборник задач по термодинамике. / Серова Ф.Г., Янкина А.А. – М.: Просвещение, 1976. –160с.
  43. Сивухин Д.В. Общий курс физики: в 5т. / Сивухин Д.В. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 544 с. – Т.2: Термодинамика и молекулярная физика. – 2005. – 565с.
  44. Степан Королюк. Основи статистичної фізики та термодинаміки: підручник [для студ. вищ. навч. закл.]. / Степан Королюк, Степан Мельничук, Олександр Валь. – Чернівці: Книги – XXI, 2004. – 348 с.
  45. Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинаміки / Сычев В.В. – М.: Наука, 1981. – 224с.
  46. Терлецкий П.П. Статистическая физика. / Терлецкий П.П. – М.: Высшая школа, 1973. – 280с.
  47. Федорченко А.М. Вступ до курсу статистичної фізики та термодинаміки. / Федорченко А.М. – К.: Вища школа, 1973. – 187с.
  48. Федорченко А.М. Теоретична фізика: в 2т. / Федорченко А.М. – К.: Вища школа, 1993. – Т.2: Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика. – 1993. – 415с.
  49. Садовский М.В. Лекции по статистической физике. / Садовский М.В. Екатеринбург.: Институт Электрофизики УрО РАН, 1999. - 262с.

50. Щербаков Л.М., Самсонов В.М. Термодинамика поверхностных явлений. Калинин, 1985.
51. Hill T. L. Perspective: nanothermodynamics // Nano Lett. 2001. Vol. 1. N 3. P. 111–112.
52. Hill T. L. Thermodynamics of small systems. Part 1. New York: Benjamin, 1963. 171 p.
53. A.Lavagno et al., Astrophys. Lett. and Comm. 35, 449 (1998).
54. J.A.S.Lima et al., Phys.Rev. E 61, 3260 (2000).
55. J.A.Lima, R.Silva, A.R.Plastino, Phys.Rev.Lett. 86, 2938 (2001).
56. C.Tsallis, J.Stat.Phys. 52, 479 (1988).
57. C.Tsallis, Brazilian J.Phys. 29, 1 (1999).



Наукове видання

**Мороз Іван Олексійович,  
Завражна Олена Михайлівна**

**Основи статистичної термодинаміки  
та елементи нанотермодинаміки**

**Практичні заняття**  
зі статистичної фізики та термодинаміки

Частина 1

Суми : Вид-во СумДПУ імені А. С. Макаренка, 2016 р.  
Свідоцтво ДК № 231 від 02.11.2000 р.

Відповідальний за випуск: ***В. І. Шейко***  
Комп'ютерна верстка: ***О. М. Завражна***

Здано в набір 15.11.16. Підписано до друку 26.12.16.  
Формат 60x84/16. Гарн. Times. Друк ризогр. Папір друк.  
Ум. друк. арк. 13,95. Обл.-вид. арк. 12,64.  
Тираж 100 прим. Вид № 70.

Видавництво СумДПУ імені А. С. Макаренка  
40002, м. Суми, вул. Роменська, 87

Виготовлено на обладнанні СумДПУ імені А. С. Макаренка