

Равновесная и неравновесная феноменологическая термодинамика. Основные результаты.

Статистическая термодинамика.

Е. стр.175-177, стр.187-193.

Необходимо связать понятия феноменологической термодинамики с атомно-молекулярными теориями.

В узком смысле - задача состоит в том, чтобы выразить термодинамические величины через молекулярные параметры.

Макросостояние системы - характеризуется термодинамическими параметрами: температурой, давлением, объемом. Макросостоянию соответствуют внутренняя энергия, энтропия, энергия Гиббса и т.д.

Чтобы задать *микросостояние системы* - нужно точно охарактеризовать мгновенное состояние каждой из частиц, входящих в систему (импульсы, координаты каждой частицы). Одному макросостоянию может соответствовать множество микросостояний. Обозначим количество микросостояний данного макросостояния буквой W .

W - *термодинамическая вероятность состояния*. В отличие от обычной вероятности, термодинамическая вероятность не нормирована, т.е. $W \geq 1$.

Качественная связь между энтропией и количеством микросостояний системы.

Увеличение количества микросостояний – это увеличение хаоса. Интуитивно ясно, что хаос растет при равновесном плавлении, испарении и сублимации. Газообразное состояние более хаотично и т.п. Мы знаем, что энтропии плавления и испарения, рассчитанные по формулам феноменологической термодинамики – величины положительные. Итак,

Увеличение хаоса - это увеличение числа микросостояний и увеличение энтропии.

Энтропия как функция W .

Пусть наша система состоит из двух слабосвязанных частей (например, кусок железа и над ним - газ неон). Энтропия системы в целом будет суммой энтропий двух частей.

Термодинамическая вероятность системы в целом будет равна произведению термодинамических вероятностей подсистем, поскольку любое микросостояние железа может соединиться с любым из микросостояний неона. Итак:

$$S = f(W); \quad S_1 + S_2 = f(W_1 * W_2) = f(W_1) + f(W_2) \quad (1)$$

Подобным свойством обладает логарифм. Поэтому

$$S = f(W) = k \ln W, \quad (2)$$

$k = R/N_A$ – множитель, имеющий размерность энтропии.

Уравнение (2) определяет величину, которую можно назвать *статистическим аналогом энтропии*. Выбор k в качестве множителя должен обеспечить совпадение статистического аналога с *феноменологической энтропией*, определенной в лекции 4.

Рассмотрим систему при постоянных энергии, числе частиц (раньше мы говорили “числе молей”) и постоянном объеме. Система не достигла равновесия, но она движется к нему. В момент равновесия энтропия должна достигнуть максимума. Равновесному состоянию должно соответствовать максимальное число микросостояний. Для подсчета количества микросостояний необходима модель системы.

Метод ячеек Больцмана.

Е. стр. 193-200

В системе из N частиц задана полная энергия U и объем V .

У системы есть уровни энергии. Значения энергии частиц на уровнях \mathcal{E}_i заданы, энергия системы складывается из энергий отдельных частиц:

$$N = n_1 + n_2 + \dots + n_r = \sum n_j = \text{const}$$

$$U = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots + n_r \varepsilon_r = \sum n_j \varepsilon_j = \text{const} \quad (3)$$

$$V = \text{const}$$

Макросостояние задается числами n_i , т.е. количеством частиц на каждом уровне энергии.

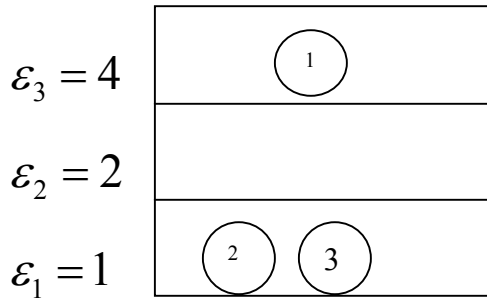
Микросостояние задается указанием номеров частиц, находящихся на каждом уровне. В статистике Больцмана частицы *различимы*, и каждой можно присвоить номер.

Посчитаем число микросостояний для системы из трех частиц. Пусть

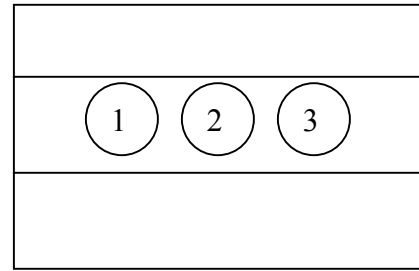
$$\varepsilon_3 = 4, \varepsilon_2 = 2, \varepsilon_1 = 1; U = 6.$$

Рассмотрим макросостояния $(n_3 = 1, n_2 = 0, n_1 = 2)$ и $(n_3 = 0, n_2 = 3, n_1 = 0)$

У первого макросостояния - три микросостояния, у второго - одно.

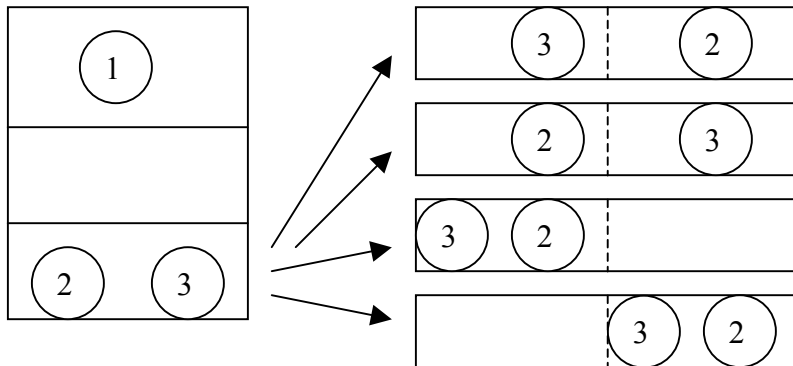


$$W = \frac{3!}{1! \times 0! \times 2!} = 3$$



$$W = \frac{3!}{0! \times 3! \times 0!} = 1$$

Учет вырожденности. *Вырожденность уровня* – это существование нескольких уровней с одинаковой энергией. Пусть в нашем примере вырожденность уровня 1 равна 2. Уровень 1 как бы разбивается на два отделения. Тогда каждое из прежних микросостояний разобьется на 4:



$$W = \frac{3!}{1!0!2!} \times 2^2 = 12$$

$$z^{n_i} = 4 \quad (z - \text{вырожденность, } n_i - \text{число частиц на уровне})$$

Общая формула для W :

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_r!} \times \prod_{i=1}^r z_i^{n_i} \quad (5)$$

$$\ln W = \ln(N!) - \ln(n_1!) - \ln(n_2!) \dots - \ln(n_r!) + \sum_{i=1}^r n_i \ln z_i \quad (6)$$

Найдем максимум W при изменении величин n_i и выполнении условий (3). Энергетическая структура системы задана. Меняется количество частиц на уровнях. Максимум W (состояние с максимальным количеством микросостояний) должен соответствовать максимуму энтропии, т.е. равновесному состоянию системы. Используем формулу Стирлинга (она справедлива для больших N):

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \ln W = & N \ln N - N - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2 \dots - n_r \ln n_r + \\ & + \sum_{i=1}^r n_i + \sum_{i=1}^r n_i \ln z_i \end{aligned} \quad (8)$$

Найдем максимум $\ln W$, считая переменными числа частиц на уровнях n_i

$$d \ln W = 0$$

$$\begin{aligned} d \ln W = & - (\ln n_1 + 1) dn_1 - \dots - (\ln n_r + 1) dn_r + \sum_{i=1}^r \ln z_i dn_i = \\ & - (\ln n_1 + 1 - \ln z_1) dn_1 - \dots - (\ln n_r + 1 - \ln z_r) dn_r = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

Поскольку $\sum_{i=1}^r dn_i = 0$, единицы в скобках исчезают.

$$-(\ln n_1 - \ln z_1) dn_1 - \dots - (\ln n_r - \ln z_r) dn_r = 0 \quad (10)$$

Необходимо найти n_i , удовлетворяющие соотношению (10) и дополнительным условиям (3). В дифференциальной форме условия (3) имеют вид

$$\sum_{i=1}^r dn_i = 0 \quad (11)$$

$$\sum_{i=1}^r \varepsilon_i dn_i = 0 \quad (12)$$

Находим условный экстремум $\ln W$ методом Лагранжа. Умножим уравнение (10) на (-1), условие (11) - на константу (α), а условие (12) - на (β) и сложим (10), (11) и (12):

$$\begin{aligned} & (\ln n_1 + \alpha + \beta \varepsilon_1 - \ln z_1) + (\ln n_2 + \alpha + \beta \varepsilon_2 - \ln z_2) + \dots \\ & (\ln n_r + \alpha + \beta \varepsilon_r - \ln z_r) = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

Предположим, что экстремум достигнут, и значения переменных n_1, n_2 в первых двух скобках ему соответствуют.

Подберем α и β таким образом, что бы первые две скобки обратились в ноль. Это всегда можно сделать, поскольку параметров - два, и скобок (уравнений) - тоже две. Остальные скобки *обязаны* обернуться в ноль, поскольку остальные n_i - независимые переменные.

Теперь дополнительные условия (3) учтены, ($r-2$) переменные можно рассматривать, как независимые и для равенства левой части нулю необходимо равенство нулю каждой из ($r-2$) скобок

$$(\ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i - \ln z_i) = 0 \quad n_i = z_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \text{ для любого } i.$$

Просуммируем n_i :

$$\sum_{i=1}^r n_i = N = \sum_{i=1}^r z_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} = e^{-\alpha} \sum_{i=1}^r z_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (14)$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_{i=1}^r z_i e^{-\beta \varepsilon_i}} = \frac{N}{Q}; \quad Q = \sum_{i=1}^r z_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (15)$$

$$n_i = \frac{N}{Q} z_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (16)$$

Величина Q называется *суммой по состояниям* для отдельной частицы или *молекулярной суммой по состояниям*. Суммирование ведется по всем уровням, доступным нашей частице. В показателе степени – энергии уровней. Величину

$$\rho_i = \frac{n_i}{N} = \frac{z_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{Q} \quad (17)$$

или

$$\rho_i = \frac{n_i}{N} = \frac{z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}} \quad (18)$$

назовем *плотностью вероятности* нахождения частицы на уровне i . Рассчитаем термодинамическую вероятность и энтропию. Подставив выражения (16) для n_i в формулу (8) для $\ln W$. Получим выражение, связывающее энтропию с суммами по состоянию:

$$S = k \ln W = -k \sum_i \ln(e^{-\beta \varepsilon_i}) + k \ln Q = k \beta E + k \ln Q \quad (19)$$

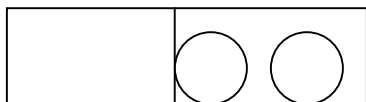
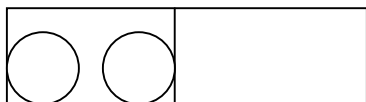
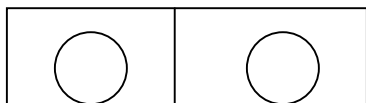
Модель Больцмана может быть применена только к идеальному газу (система невзаимодействующих частиц).

Недостатки статистики Больцмана: различимость частиц, использование формулы Стирлинга, невозможность применения к системам со взаимодействующими частицами.

Статистика Бозе-Эйнштейн.

Модель, отличающаяся от модели Больцмана. Способ подсчета микросостояний, отличающийся от формулы (5). Учитываются законы квантовой физики.

Частицы неразличимы (устраняется недостаток статистики Больцмана). Обмен между уровнями не приводит к появлению новых микросостояний. Разные микросостояния возникают за счет вырожденности на одном уровне. Нужно разложить n_i частиц по Z_i ящикам. Пример: $n_i = 2, z_i = 2, W_i = 3$ (см.рисунок).



$$W_i = \frac{(z_i + n_i - 1)!}{(z_i - 1)! \times n_i!} = \frac{3!}{1! \times 2!} = 3$$

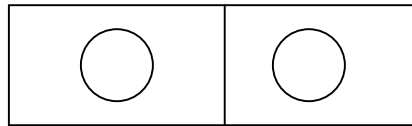
$$W = \prod_i W_i; \rho_i = \frac{z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}$$

Статистика Ферми-Дирак.

Ещё один вариант квантовой статистики.

Частицы неразличимы (устраняется недостаток статистики Больцмана). Разные микросостояния возникают за счет вырожденности. Нужно разложить n_i частиц по Z_i ящикам. В каждом ящике может быть только 1 или 0 частиц (ограничение, накладываемое принципом Паули!).

Для решения задачи нужно выбрать n_i занятых ящиков из общего числа Z_i . В нашем примере $n_i = 2, z_i = 2, W_i = 1$ (см. рисунок):



$$W_i = \frac{z_i!}{n_i! \times (z_i - n_i)!} = \frac{2!}{2! \times 1!} = 1 \quad z_i \gg n_i; \quad W = \prod_i W_i; \quad \rho_i = \frac{z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}$$

Сравнение формул для n_i в трех статистиках:

Больцмана:

$$\rho_i = \frac{n_i}{N} = \frac{Z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}} \quad (20)$$

Бозе:

$$\rho_i = \frac{n_i}{N} = \frac{Z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1} \quad (21)$$

Ферми – Дирака:

$$\rho_i = \frac{n_i}{N} = \frac{Z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1} \quad (22)$$

При больших значениях экспоненты ($e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \gg 1$) формулы неразличимы.

Фазовое пространство.

Е. стр. 177-179, П. стр. 187-191.

Для статистического описания системы, Гиббс ввел понятие *фазового пространства*. *Фазовое гамма-пространство* (Γ) - это воображаемое пространство огромной размерности. Координатами в нем служат пространственные координаты (q) и импульсы (p) всех частиц входящих в систему, по f -пространственных координат и f - импульсов на каждую частицу в системе. Если частица может двигаться только, как целое, то $f = 3$. Для многоатомных молекул, кроме того, возможны вращения, колебания и т.д., и $f > 3$.

Одна точка в фазовом пространстве описывается $2fN$ координатами. Если нет *внутренних* степеней свободы, то необходимы $6N$ координат.

Точка в фазовом пространстве - это микросостояние системы. Множество точек - макросостояние, оно должно описываться макропараметрами системы. Такое множество точек называется ансамблем. Ансамбль - это огромное число копий нашей системы. Каждая копия соответствует одному микросостоянию данного макросостояния.

По-прежнему, равновесное макросостояние при заданных условиях имеет максимальное число микросостояний.

Фазовое пространство должно описывать поведение реальной системы во времени. С течением времени, система внутри ансамбля должна переходить из одного микросостояния в другое.

Введем понятие *плотности вероятности* $\rho(i)$ в фазовом пространстве Γ :

$$dw = \rho(p,q) dpdq, \quad (23)$$

dw - вероятность того, что наша система находится в малом объеме фазового пространства $d\Gamma = dpdq$. $\rho(p,q)$ – непрерывная функция всех координат и импульсов в фазовом пространстве.

Свойства функции $\rho(p,q)$ как математической функции, и как функции, описывающей поведение термодинамической системы.

Плотность вероятности $\rho(p,q)$ неотрицательна, непрерывна, как функция координат и импульсов, нормирована по всему фазовому пространству:

$$\rho(p,q) \geq 0 \quad \int_{\Gamma} dw = \int_{\Gamma} \rho(p,q) dpdq = 1 \quad (24)$$

Очевидно, что $0 \leq w \leq 1$, а плотность вероятности может принимать любое неотрицательное значение.