

1. Введение.

В этом курсе мы будем изучать основы статистической физики. Статистическая физика - особенная наука. От всех физических дисциплин, с которыми вы имели дело до сих пор, её отличает тот факт, что в ней отсутствуют базовые уравнения, типа уравнений Ньютона в классической механике или уравнения Шредингера в квантовой механике. Единственным фактом, который оказывается важным для развития статфизического формализма, является наличие в изучаемых системах очень большого (макроскопического) количества элементов. В реальных физических системах, с которыми мы сталкиваемся в повседневной жизни, масштаб этого количества даётся числом Авогадро, $N_A = 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, равным числу молекул в единице количества вещества, одном моле. Однако, при описании таких систем наличие огромного количества частиц оказывается не минусом, а плюсом. Поведение таких систем можно охарактеризовать с помощью небольшого числа макроскопических параметров, тогда как мелкие подробности, оказываются не существенны на том масштабе, на котором обычно проводятся микроскопические наблюдения.

Из этого замечания видно, что важную роль в нашем дальнейшем изложении будет играть иерархия масштабов, которая допускает замкнутое описание происходящего на большем масштабе независимо от происходящего на меньших масштабах. Действительно, хорошо известно, что механическая эволюция систем на уровне отдельных частиц описывается уравнениями движения в рамках классической или квантовой механики. Однако решить эти уравнения для более чем двух частиц не только трудно, но в подавляющем большинстве случаев и невозможно. Однако, достаточно немного огрубить рассмотрение, и для описания системы становится пригодным язык теории вероятности. Детальную информацию о поведении системы можно получить, изучая ансамбли случайных величин с известным распределением - задача более простая, чем решение уравнений движения. Именно этим и занимается статистическая физика и в большей части посвящен данный курс. Наконец, переходя к еще большим масштабам, мы перестаём различать случайную природу микроскопических процессов, и изучаем взаимосвязи между детерминированными величинами, характеризующими систему как целое. Такие величины называются термодинамическими, а раздел физики описывающий взаимосвязи между ними - термодинамикой. Вы уже встречали переход, подобный переходу от статфизики к термодинамике, т.е. от случайных величин к неслучайным, при изменении масштаба рассмотрения в теории вероятности, где он носит название "Закон больших чисел". Исторически переход происходил в обратную сторону. Сначала термодинамика оформилась как наука, обобщающая экспериментальные данные, а после этого появилась статфизика, которая дала динамическое (основанное на законах механики) объяснение законов термодинамики. Мы пойдем тем же путем. Сначала сформулируем основные положения термодинамики, после чего сформулируем статфизику как аппарат для построения термодинамики на основе динамических принципов.

1. Термодинамика.

Термодинамика построена из трёх составных частей: начала термодинамики, термодинамические соотношения и феноменологические законы. Перед тем как перейти к их обсуждению нам Специальный класс величин - функции состояния, зависящие

В дальнейшем мы будем обсуждать термодинамические системы. Это достаточно общее понятие, под которым понимаются все системы достаточно крупные, с достаточно сложной внутренней структурой, которые, тем не менее, могут быть охарактеризованы небольшим числом внешних параметров. Термодинамика не интересуется внутренним микроскопическим строением термодинамических систем, а изучает взаимосвязи между внешними параметрами, заданными экспериментатором, и измеряемыми на эксперименте термодинамическими величинами. При построении теории мы будем оперировать величинами двух типов: экстенсивными и интенсивными. Первые могут быть приписаны как целой системе, так и её составным частям, и обладают свойством аддитивности, т.е. их значения для целой системы равны сумме значений для составных частей. Вторые приписываются только системе как целому. Примерами экстенсивных величин являются объём, число атомов, энергия и т.д.. Интенсивные величины - температура, давление, концентрация. Специальный класс величин - функции состояния, зависящие только от внешних параметров и не зависящие от предыстории системы. Когда система описывает замкнутый путь в пространстве внешних параметров значения функций состояния не меняются:

$$\oint dA = 0.$$

Две термодинамические системы могут быть приведены в контакт, образуя новую термодинамическую систему. При этом они могут обмениваться энергией, материей, объемом, в зависимости от свойств границы между ними. К тому же они могут взаимодействовать с

окружающей средой, которая также является ещё одной термодинамической системой настолько большой, что воздействие на неё не меняет её свойств. В общем случае изучаемая система может сообщаться с несколькими такими эффективно бесконечными системами на которые мы, будем ссылаться как на резервуары. Поэтому, важную роль играют различные границы. Самые важные для нас - это

- адиабатические - препятствующие теплопереносу
- диатермические - допускающие обмен теплом
- -//- свободно перемещающиеся
- открытые - допускающие перенос тепла, массы

Системы не взаимодействующие с окружающей средой, обменивающиеся только энергией и обменивающиеся энергией и веществом мы будем называть изолированными, закрытыми и открытыми соответственно.

Начала термодинамики.

0. **Нулевое начало термодинамики** (общее начало термодинамики) — физический принцип, утверждающий, что вне зависимости от начального состояния изолированной системы в конце концов в ней установится термодинамическое равновесие, а также что все части системы при достижении термодинамического равновесия будут иметь одинаковую температуру. Тем самым нулевое начало фактически вводит и определяет понятие температуры.

Нулевому началу можно придать чуть более строгую форму: Если система А находится в термодинамическом равновесии с системой В, а та, в свою очередь, с системой С, то система А находится в равновесии с С. При этом их температуры равны. (Фактически температура это параметр позволяющий различать различные состояния равновесия.) На практике состояние равновесия это состояние, в котором ничего не меняется во времени и отсутствуют какие либо потоки.

1. **Первое начало термодинамики:** $dU = \delta Q - \delta W$

Существует функция состояния U - внутренняя энергия, изменение которой равно разности переданного в систему тепла и совершенной работы. Формально мы ещё не определили что такое тепло. Поэтому можно сначала сформулировать первое начало для изолированных систем, а после постулирования внутренней энергии определить теплоту как разность между её изменением и совершённой работой.

2. **Второе начало:**

Далее нам понадобится определение процессов в термодинамике.

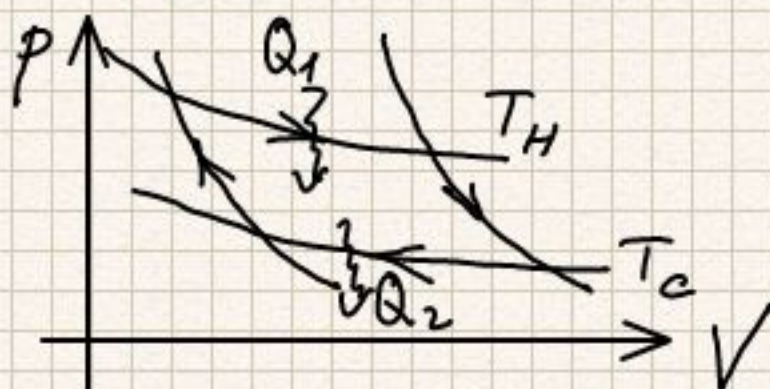
Квазистатический процесс — идеализированный процесс, состоящий из непрерывно следующих друг за другом состояний равновесия.

Обратимый процесс - квазистатический процесс, который может быть пройден в обоих направлениях. Возможность протекания квазистатического процесса в том или ином направлении определяется как раз вторым началом термодинамики.

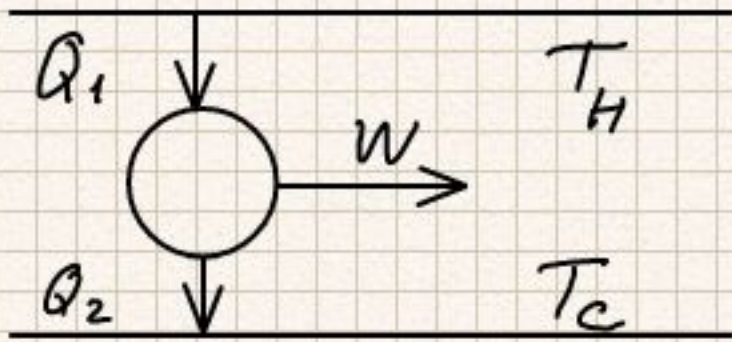
Циклический процесс - в котором начальное состояние совпадает с конечным.

Тепловая машина - цикл процесс превращающий тепло в работу.

Машина Карно - циклический обратимый процесс, состоящий из двух адиабат (процессов расширения и сжатия, происходящих без обмена теплом) и двух изотерм (процессов, происходящих при постоянной температуре).



Машина Карно совершает работу W , действуя между двумя термостатами с температурами $T_H > T_C$



Важно: цикл Карно обратим.

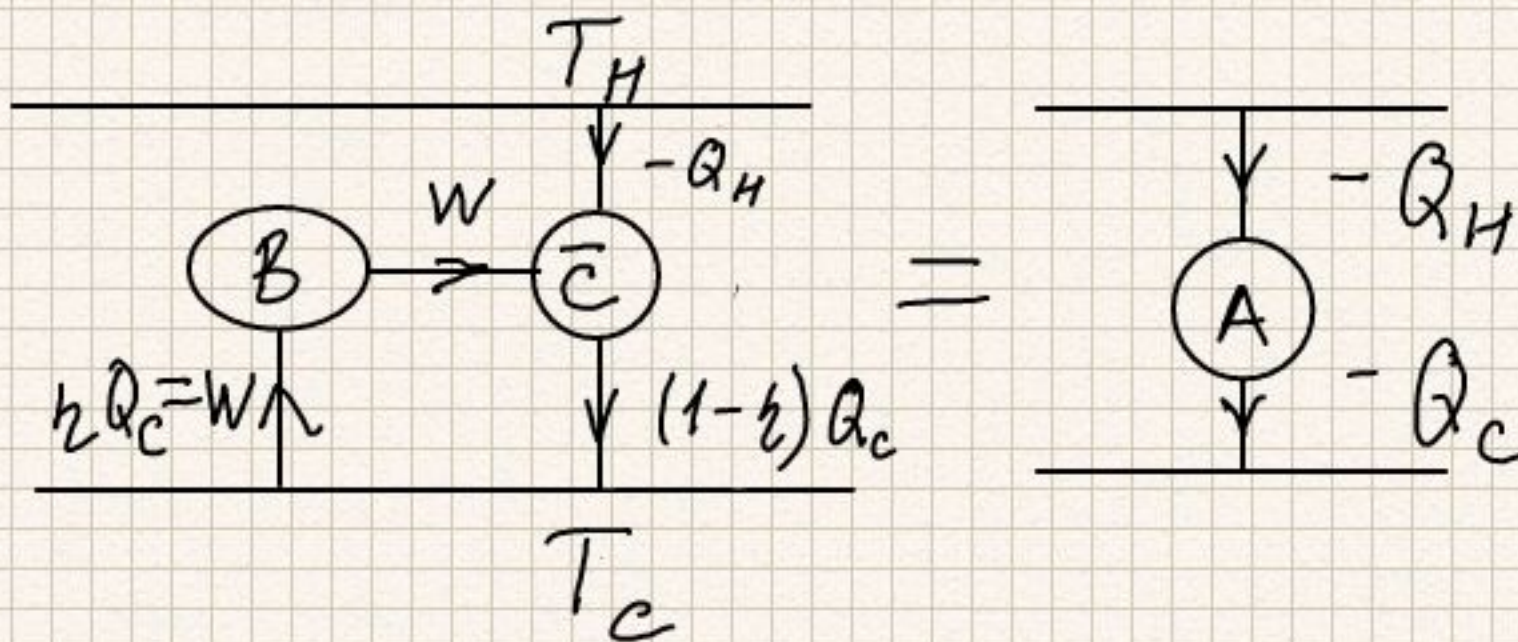
1. Постулат Клаузиуса: «Невозможен процесс, единственным результатом которого являлась бы передача тепла от более холодного тела к более горячему» (такой процесс называется процессом Клаузиуса). (A)

2. Постулат Томсона (Кельвина): «Невозможен процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара» (такой процесс называется процессом Томсона). (B)

Эквивалентность:

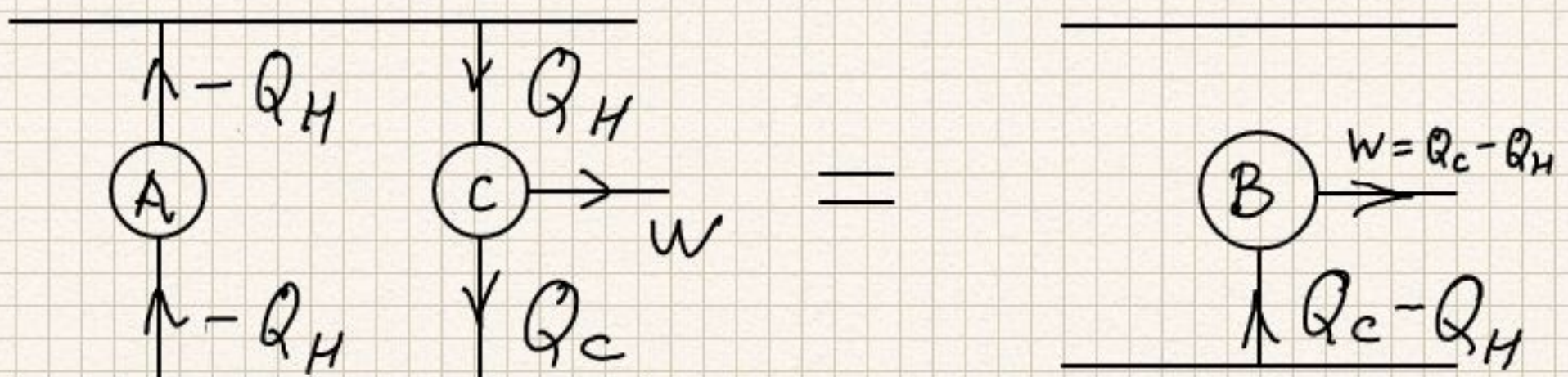
$$B + \bar{C} = A$$

1 → 2



2 → 1

$$A + C = B$$

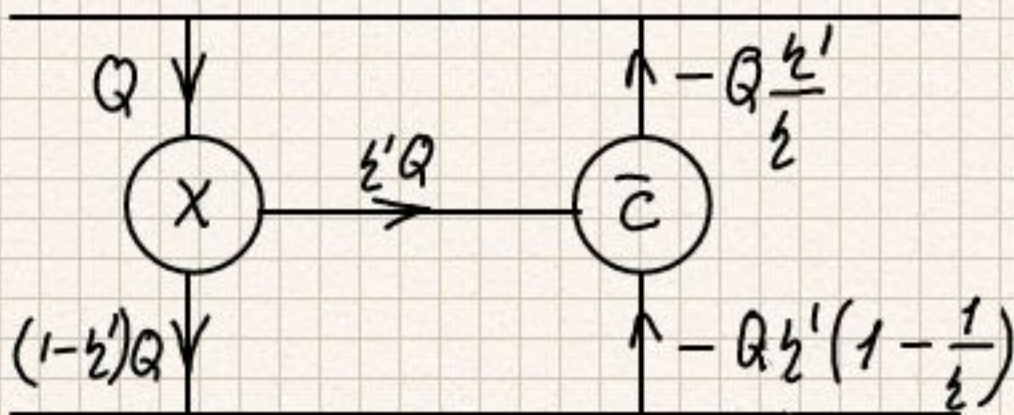


Теорема Карно:

Из всех циклических тепловых машин, имеющих одинаковые температуры нагревателей T_1 и холодильников T_2 , наибольшим КПД обладают обратимые машины. При этом КПД обратимых машин, работающих при одинаковых температурах нагревателей и холодильников, равны друг другу и не зависят от природы рабочего тела, а определяются только температурами нагревателя и холодильника.

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$$

Предположим существует машина X, с КПД η' большим, чем КПД цикла Карно η . Сопряжем её с обращенным циклом Карно и подберем число циклов таким образом, чтобы вся приведенная работа была усвоена машиной Карно. Суммарный эффект получившейся машины - передача тепла в количестве $Q = (\eta'/\eta - 1)Q$ от холодильника к нагревателю, что противоречит 2-му началу. Т.е. $\eta \geq \eta'$.



Для обратимого процесса X можно обратить всю схему, что даёт $\eta' \geq \eta$. Таким образом для обратимых машин $\eta = \eta'$, т.е. КПД не зависит от природы рабочего тела, а только от температур холодильника и нагревателя.

$$\eta = \eta(T_H, T_C)$$

Абсолютная шкала температур.

Этот факт можно использовать, чтобы ввести абсолютную шкалу температур. Сопряжем две машины Карно, работающие между температурами T_1 и T_2 , T_2 и T_3 с КПД $\eta(T_1, T_2)$ и $\eta(T_2, T_3)$ получим новый обратимый процесс с КПД $\eta(T_1, T_3)$.

Пусть $(1 - \eta(T_1, T_2)) = f(T_1, T_2) = \frac{Q_1}{Q_2}$

так как $\frac{Q_1}{Q_2} \frac{Q_2}{Q_3} = \frac{Q_1}{Q_3}$,

$$f(T_1, T_2) f(T_2, T_3) = f(T_1, T_3),$$

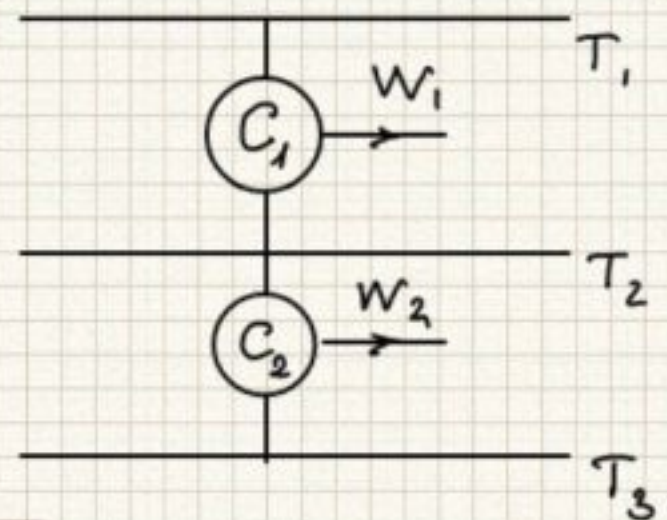
и единственно возможный вид функции $f(T_1, T_2)$

$$f(T_1, T_2) = \frac{g(T_1)}{g(T_2)},$$

Определим абсолютную температуру равенством

$$T^{abs} = 273,15 \frac{g(T)}{g(T_0)}$$

где T_0 - температура кристаллизации воды. В дальнейшем мы будем использовать абсолютную температуру, которую будем обозначать буквой T .



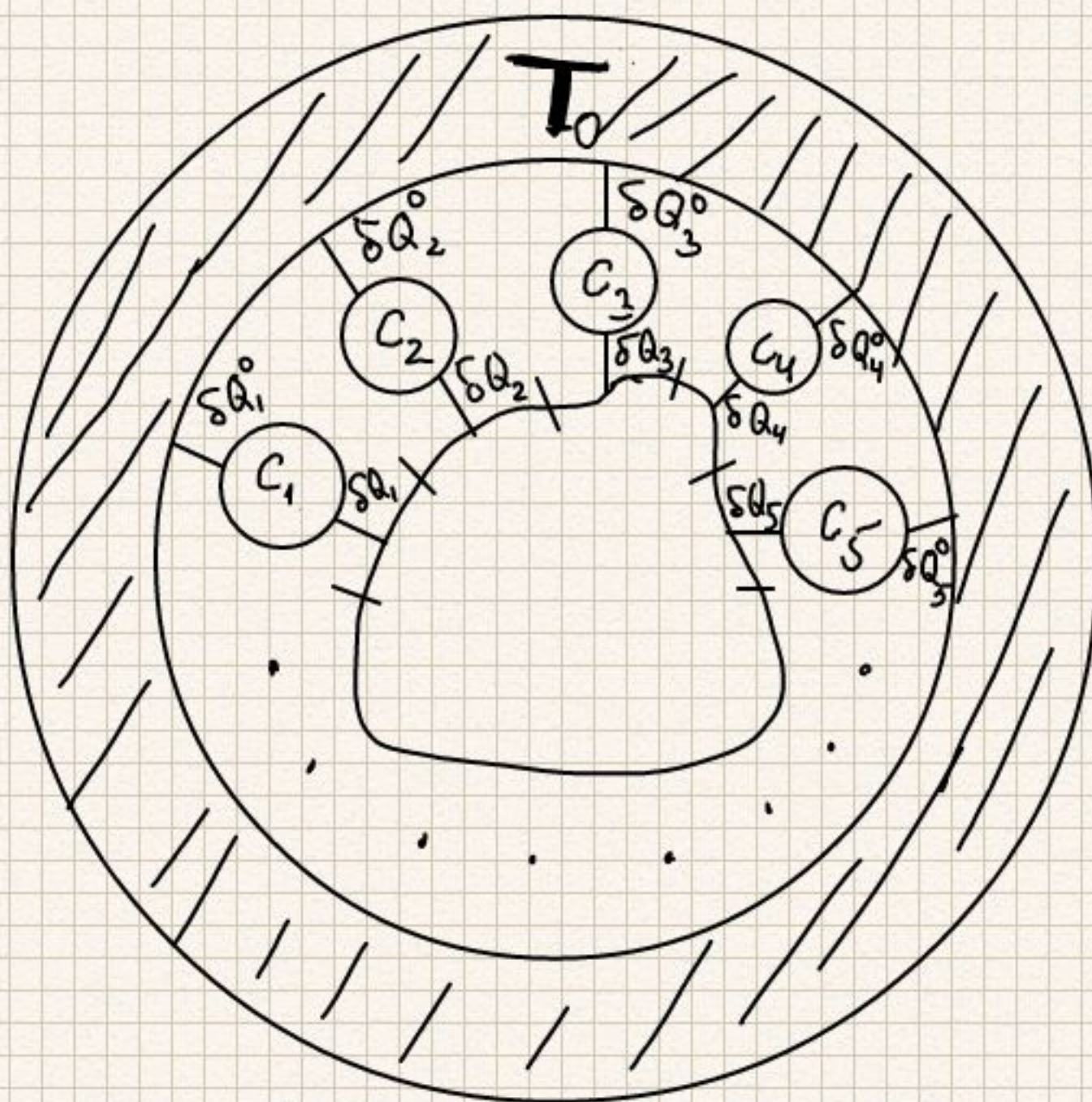
В силу первого начала КПД неотрицателен, $0 \leq \eta \leq 1$, поэтому температура должна быть всегда одного знака, и мы будем считать её неотрицательной. Абсолютный ноль - нижняя точка температурной шкалы. При такой температуре холодильника КПД машины Карно равен нулю.

Теорема Клаузиуса.

Для любого замкнутого процесса справедливо неравенство,

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

причём равенство имеет место при обратимом процессе. Разделим процесс на много маленьких частей, на каждом из которых температур можно считать постоянной и заменим источник(сток) тепла машиной Карно работающей при температуре холодильника (нагревателя) T_0 .



Поскольку процесс циклический, внутренняя энергия не меняется, и тепло равно работе. Пользуясь равенством

$$\frac{\delta Q_i}{\delta Q_i^0} = \frac{T_i}{T_0}.$$

запишем

$$W = \sum_i \delta Q_i^0 = T_0 \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i}$$

В силу второго начала $W \leq 0$. Переходя от суммы к интегралу, получим утверждение теоремы. Если процесс обратим имеем также $W \geq 0$, что доказывает равенство интеграла нулю.

Энтропия.

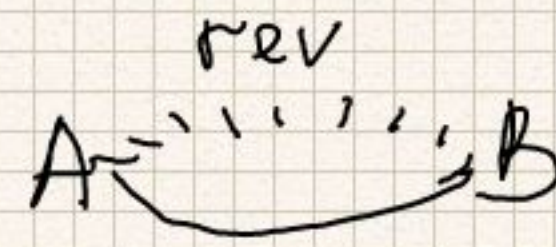
Пользуясь теоремой Клаузиуса, мы можем ввести функцию состояния S ,

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

где теплообмен происходит по обратимому процессу. Для любого процесса, переводящего систему из состояния А в состояние В справедливо неравенство

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

Замкнем процесс с помощью обратимого процесса.

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta^{rev} Q}{T} =$$


$$= \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A dS = S_A - S_B + \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

что и даёт искомое неравенство.

В изолированной системе $\delta Q = 0$ поэтому для любого процесса

$$\boxed{\Delta S \geq 0}$$

В изолированной системе энтропия не убывает. Это есть альтернативная форма второго начала термодинамики.

Принцип максимальной работы: Максимальная работа совершается при обратимом процессе.

Выше доказано, что

$$\delta Q \leq T dS,$$

причем равенство имеет место для обратимого процесса. Рассмотрим работу $w_{A \rightarrow B}$, совершенную при переходе из состояния A в состояние B. Согласно первому закону

имеем $\delta W = \delta Q - dU$, откуда

$$\begin{aligned} W_{A \rightarrow B} &= \int_A^B \delta W = \int_A^B \delta Q - \int_A^B dU = \\ &= \int_A^B \delta Q - (U(B) - U(A)) \leq \int_A^B T dS - \Delta U, \end{aligned}$$

причем равенство имеет место при обратимом процессе. Таким образом максимальная работа - это работа, совершаемая при обратимом процессе, и она равна

$$W_{A \rightarrow B}^{rev} = \int_A^B T dS - \Delta U$$

Третье начало термодинамики

Первый и второй законы термодинамики позволили ввести функцию состояния энтропию:

$$Tds = du + p dv$$

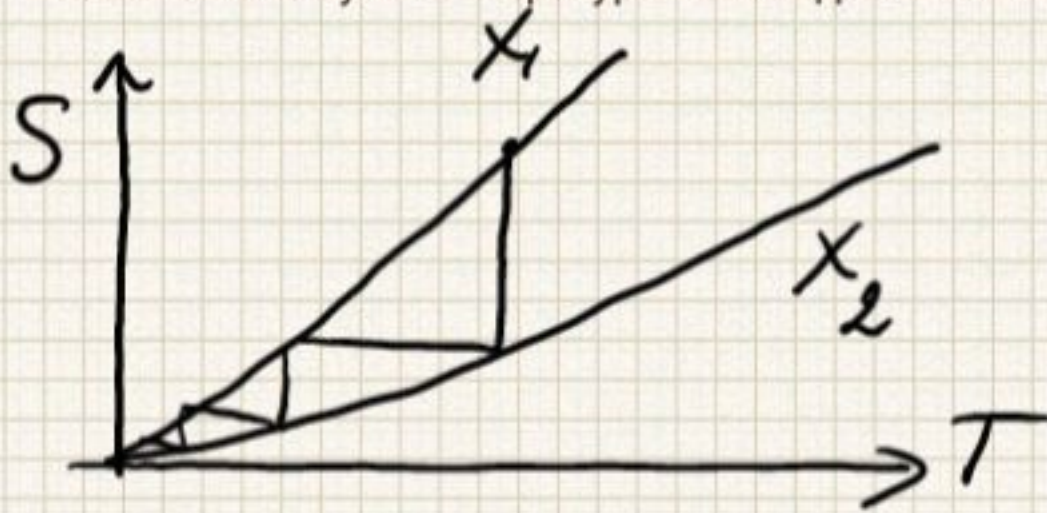
Это равенство фиксирует энтропию с точностью до произвольной константы интегрирования, Если известно, как температура и давление зависят от объема и энергии. Полностью фиксирует функцию энтропии третье начало термодинамики:

При $T \rightarrow 0$ энтропия стремится к постоянной, независимой от экстенсивных параметров, которая может быть положена равной нулю.

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S(T, x_2) - S(T, x_1)) = 0$$

Следствия.

1. Недостижимость абсолютного нуля:
абсолютного нуля температуры нельзя достичь ни в каком конечном процессе.



Поведение теплоемкости при $T \rightarrow 0$: рассмотрим произвольный обратимый процесс R, связывающий состояние A с абсолютным нулем.

$$C_R = \frac{\delta Q}{dT}$$

$$S(T) = \int_0^A dS = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T C_R dt$$

Так как $S(T) \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ с необходимостью имеем $C \rightarrow 0$.