

Лекция 4

Для системы, находящейся в равновесии, термодинамическая вероятность G и энтропия системы S имеют максимальные значения. **Напомним**, что термодинамическая вероятность системы равна числу различных способов, которыми можно реализовать эту систему. N молекул можно распределить $N!$ способами, но не все из них являются различными. Если N_1 молекул обладают одинаковой энергией E_1 , то перестановки в этой группе приводят к неразличимым конфигурациям. Аналогично в группе, состоящей из N_2 молекул, обладающих энергией E_2 , не получится новых различных перестановок. Отсюда следует, что полное число $N!$ допустимых перестановок необходимо уменьшить в $N_1! N_2! \dots$ раз, поскольку каждое из этих чисел представляет собой число неразличимых перестановок в соответствующих группах молекул. Таким образом,

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} = N! (\prod N_i!)^{-1}. \quad (70)$$

Используя приближенное уравнение Стирлинга

$$\ln x! = x \ln x - x,$$

которое становится тем точнее, чем больше величина x , уравнение Больцмана

$$S = k \ln G \quad (74)$$

можно представить в виде (76):

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} = \ln G &= N \ln N - N - \left\{ \begin{array}{l} N_1 \ln N_1 - N_1, \\ N_2 \ln N_2 - N_2, \\ \dots \dots \dots \end{array} \right\} = \\ &= N \ln N - N - \sum N_i \ln N_i + \sum N_i. \end{aligned} \quad (76)$$

Это уравнение с учетом соотношения (70) можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{S}{k} = N \ln N - \sum N_i \ln N_i \quad (77)$$

Запишем теперь уравнение в логарифмической форме

$$\ln N_i = \ln N - \frac{E_i}{kT} - \ln Z,$$

Откуда следует, что

$$N_i \ln N_i = N_i \ln N - \frac{N_i E_i}{kT} - N_i \ln Z.$$

Сумма таких членов равна

$$\sum N_i \ln N_i = N_1 \ln N - \frac{N_1 E_1}{kT} - N_1 \ln Z + N_2 \ln N - \frac{N_2 E_2}{kT} - N_2 \ln Z + \dots =$$

$$= N \ln N - \sum \frac{N_i E_i}{kT} - N \ln Z. \quad (10.18)$$

Воспользовавшись уравнением (10.2), получим

$$\frac{S}{k} = \frac{U}{kT} + N \ln Z. \quad (10.19)$$

Выразив U с помощью уравнения (10.12), можно найти общее соотношение между энтропией и суммой по состояниям:

$$S = Nk \left[\ln Z + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \right]. \quad (10.20)$$

Используя найденные выражения для U (уравнение 10.12) и S (уравнение 10.20), для функции Гельмгольца (A) получим:

$$F \equiv U - TS, \text{ т.е. } F = -Nk \ln Z. \quad (10.21)$$

Уравнение (10.12), (10.20) и (10.21) следует считать основными. Из них при желании можно вывести соотношения между Z и любыми другими термодинамическими функциями.

Например, давление (p) в термодинамике можно выразить через функцию Гельмгольца

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T,$$

или через сумму по состояниям в виде

$$p = NkT - \left(\frac{\partial \ln F}{\partial V} \right)_T. \quad (10.22)$$

Аналогично выражение теплоемкости при постоянном объеме принимает вид:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk \left[T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V + 2T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \right]. \quad (10.23)$$

Изотермическая сжимаемость равна

$$\beta_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -NkTV \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial V^2} \right)_T. \quad (10.24)$$

И, наконец, химический потенциал через сумму по состояниям выражается так:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \left[\ln Z + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln N} \right)_{T,V} \right]. \quad (10.25)$$

Заметим, что для одноатомных и большинства двухатомных молекул точный расчет суммы по состояниям по уравнению (10.8) не вызывает затруднений. Для многоатомных

(даже трехатомных) молекул почти всегда можно провести лишь приближенный расчет, несмотря на существование специальных таблиц, значительно облегчающих некоторые вычисления. Однако приближенный метод расчета во многих случаях дает результаты, практически не отличающиеся от точных.

В дальнейшем изложении мы ограничимся рассмотрением приближенного метода, считая, что данные о строении молекул известны. Будем считать также, что имеется спектр вещества и **принята квантово-механическая модель молекулы**, в соответствии с которой произведена расшифровка спектра и указаны энергетические уровни.

Для большинства молекул, начиная от $T \approx 50 \text{ K}$ и вплоть до $\approx 5000 \text{ K}$, можно принять, что

$$Q = Q_{\text{пост.}} \cdot Q_{\text{вн.}} = Q_{\text{пост.}} \cdot Q_{\text{вр-кол.}} \cdot Q_{\text{эл.}} \cdot Q_{\text{яд.}}, \quad (10.26)$$

т.е. взаимное влияние вращательно-колебательных, электронных и ядерных сумм состояния невелико. Более того, ввиду сложности учета взаимного влияния вращений и колебаний (в частности, влияния колебаний на моменты инерции молекул) будем считать это влияние незначительным, что обычно приводит к небольшой погрешности. Следовательно, примем, что

$$Q = Q_{\text{пост.}} \cdot Q_{\text{вр.}} \cdot Q_{\text{кол.}} \cdot Q_{\text{эл.}} \cdot Q_{\text{яд.}}; \quad (10.27)$$

в соответствии с (10.27) принимаем условие аддитивности энергии

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост.}} \cdot \varepsilon_{\text{вр.}} \cdot \varepsilon_{\text{кол.}} \cdot \varepsilon_{\text{эл.}} \cdot \varepsilon_{\text{яд.}} \cdot \varepsilon_0.$$

Наконец, почленное суммирование функции Q по различным степеням свободы для упрощения заменяют интегрированием.

В силу принятой взаимозависимости Q_i вычисления для каждой степени свободы производятся раздельно. Очевидно также, что, суммируя значения соответствующих термодинамических свойств, найденных по величинам Q_i мы получим данное свойство газа в целом.

Отступление. Разделение энергии на энергию, обусловленную поступательным движением, и энергию, обусловленную внутримолекулярным движением, удобно, во-первых, потому; что, изменение энтропии, функций Гельмгольца и Гиббса многоатомного газа с изменением давления обусловлено только поступательным движением; во-вторых, для любого многоатомного газа термодинамические свойства, соответствующие поступательным степеням свободы, равны термодинамическим свойствам одноатомного газа.

Приложение дифференциальных уравнений термодинамики к расчету свойств идеальных газов и растворов.

Термодинамика диэлектриков.

1. Работа и внутренняя энергия для диэлектриков.

Рассмотрим термические свойства поляризующих сред. (диэлектриков), помещенных во внешнее электрическое поле \vec{E} . Известно, что работа δA , совершенная источниками

электрического поля при изменении вектора индукции на $d\vec{D}$, отнесенная к одному молю для однородного и изотропного диэлектрика ($\vec{D} \parallel \vec{E}$) выражается формулой

$$\delta A = -\frac{V}{4\pi} E dD \quad (1)$$

Это есть полная работа источников поля, которая расходуется как на изменение поля \vec{E} , созданного этими источниками совместно со связанными зарядами диэлектрика, так и на поляризацию диэлектрика. Из (1) следует, что для перехода от формул термодинамики и диэлектриков надо сделать закону

$$P \rightarrow -\frac{V}{4\pi} E \quad \text{и} \quad V \rightarrow D \quad (2)$$

а дифференциал внутренней энергии записать в виде

$$dU = T ds + \frac{V}{4\pi} E dD \quad (3)$$

Пусть объем диэлектрика фиксирован, т.е. пренебрежем электрострикцией и пьезоэлектрическим эффектом. Представим в иной форме (1) Пользуясь известным

$$\vec{D} = \vec{E} + \frac{4\pi}{V} P,$$

где P – вектор поляризации. (средний дип.м.одного моля), V – объем одного моля, представим (1) δA в виде суммы двух слагаемых

$$\delta A = \delta A' + \delta A'' = -d \left(\frac{VE^2}{8\pi} \right) - EdP \quad (4)$$

Введем термодинамическую функцию

$$U^* = U - \frac{VE^2}{8\pi}$$

для которой естественными переменными является S и P , получим для ее дифференциала выражение

$$dU^* = Tds + EdP \quad (5)$$

Стандартная замена для перехода от формул термодинамики газов к термодинамике диэлектриков имеет вид

$$P \rightarrow -E, \quad V \rightarrow P \quad (6)$$

Здесь \vec{E} - напряженность поля, измененная присутствием диэлектрика. Она существенным образом зависит от формулы и размеров диэлектрика. Поэтому функция U^* не имеет непосредственного физического смысла внутренней энергии за вычетом энергии электрического поля в вакууме.

2) Уравнение состояния неполярного и полярного диэлектриков.

Для диэлектриков уравнение состояния представляет соотношение между вектором поляризации $\vec{P}(V)$, напряженностью \vec{E} и температурой T . Вид уравнения состояния различен для двух типов диэлектриков – неполярных и полярных.

Неполярные диэлектрики – у которых молекулы (атомы, ячейки кристаллической решетки) в отсутствии внешнего поля \vec{E} положительные и отрицательные заряды смешиваются и молекулы приобретают д.м., причем возникает поляризация пропорционально полю

$$\vec{P} = H_e \vec{E} \quad (7)$$

где H_e - электрическая восприимчивость вещества и для неполярных газовых диэлектриков не зависит от T . Уравнение (7) – есть уравнение состояния неполярных диэлектриков.

Полярные диэлектрики - у которых элементарные единицы (молекулы, атомы) обладают дипольными моментами даже в отсутствие внешнего поля. Однако при $\vec{E}=0$ эти д.м. ориентированы хаотически, и вектор поляризации равен нулю. Включение электрического поля E вызывает помимо слабого эффекта деформации молекул преимущественную ориентацию дипольных моментов по направлению поля и создает поляризацию.

Теория поляризации (стат. физика) дает формулу

$$\frac{P}{P_0} = L\left(\frac{P_0 E}{RT}\right) \quad (8)$$

где P_0 - поляризация насыщения (достигается в пределе $P_0 E / RT \gg 1$), а L – функция Ланжевена, имеющая смысл степени ориентации элементарных диполей. В случае слабых полей и высоких T $P_0 E / RT \ll 1$ (в большинстве практических задач) функция L приближенно

$$L(x) \approx L'(0)x$$

Поэтому (8)

$$P = P_0 L'(0) \cdot \frac{P_0 E}{RT}; \quad (8a) \text{ поставим в (7)}$$

$$H_e = \frac{P}{E} = \frac{P_0 L'(0)}{E} \cdot \frac{P_0 E}{RT} = \frac{P_0^2}{RT} L'(0) = \frac{A}{T} \quad (8б)$$

Таким образом уравнения состояния для полярных диэлектриков взяли от области насыщения и для неполярных диэлектриков может быть записана в единой форме

$$\vec{P} = H_e(T) \vec{E} \quad (9)$$

или

$$\vec{D} = \varepsilon(T) \vec{E} \quad (10)$$

где $\varepsilon(T)$ - диэлектрическая проницаемость вещества, равная

$$\varepsilon(T) = 1 + \frac{4\pi}{V} H_e(T) \quad (11)$$

3) Формулы термодинамики диэлектриков

Можно показать

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p dP \quad (12)$$

При $P = const$ E является линейной функцией температуры для полярных диэлектриков (согласно формуле (8) или постоянной для газообразных неполярных диэлектриков). Отсюда следует, что теплоемкость C_p зависит только от T и первое слагаемое в (12) есть полный дифференциал.

Коэффициент во втором слагаемом для полярных диэлектриков вдали от области насыщения равен

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = - \frac{He' \cdot P}{He^2} \quad (13)$$

а для газообразных неполярных диэлектриков он равен 0.

Тогда для полярных диэлектриков имеем (учитывая 8б)

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{He'}{He^2} P dP = \frac{C_p}{T} dT - \frac{P dP}{A} \quad (14)$$

для неполярных диэлектриков

$$ds = \frac{C_p}{T} dT \quad (15)$$

Интегрируя (14) для полярных диэлектриков

$$S = C_p \ln T - \frac{P^2}{2A} + const \quad (16)$$

а для неполярных

$$S = C_p \ln T + const \quad (17)$$

Для функции U^* в случае полярных диэлектриков на основании (5), (14) и с учетом (8б)

$$dU^* = Tds + EdP = \frac{TC_p}{T} dT - T \frac{P}{A} dP + EdP = C_p dT - T \frac{E}{T} dP + EdP = C_p dT \quad (18)$$

Интегрируя

$$U^* = C_p T + const \quad (18a)$$

Для газообразных неполярных диэлектриков с учетом того что $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = 0$ получим

$$dU^* = C_p dT + EdP = C_p dT + \frac{PdP}{He} \quad (19)$$

при $He = const$

$$U^* = C_p T + \frac{P^2}{2He} + const \quad (19 a)$$