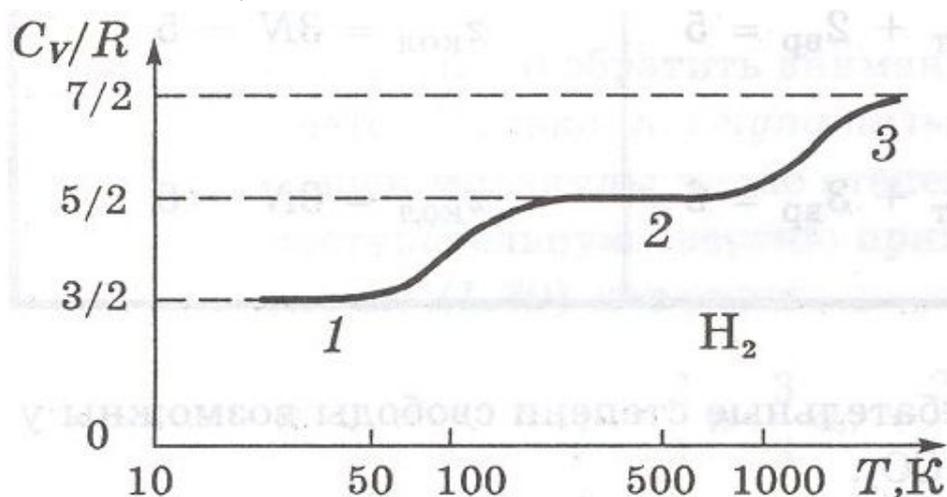


§ 2.5. П. Квантовая теория теплоемкости. Сравнение классич.

теории теплоемкости газов с опытом показывает, что ряд опытных фактов противоречит этой теории.

Прежде всего, это касается температурной зависимости теплоемкости. Согласно теории, теплоемкость не зависит от температуры. Однако из опытов следует, что это верно только в пределах отдельных температурных интервалов. Например, для водорода

при $T < 100$ К $C_V = 3R/2$; при $300 < T < 600$ К – $C_V = 5R/2$;
при $T > 4000$ К – $C_V = 7R/2$.



“Обрыв” кривой в т.3 соответствует диссоциации молекул.

Такое поведение объясняется **квантованием энергии** молекул.

В области низких температур величина теплоемкости $C_V = 3R/2$, что соответствует вырождению вращательных и колебательных степеней свободы. Чтобы молекула начала вращаться, ей необходимо сообщить энергию для перехода на возбужденный вращательный уровень.

Минимальная энергия для такого перехода $\Delta E_r = \hbar^2/I$.

Возбуждение может происходить только при столкнове-ниях с молекулами, обладающими достаточной энергией. Т.к. **средняя** энергия теплового движения $\sim kT$, то при $kT \ll \Delta E_r$ этой энергии недостаточно для возбуждения вращений. В этом случае при вычислении теплоемкости вращения можно не учитывать. В противоположном случае, когда $kT \gg \Delta E_r$, возбуждается много вращатель-ных уровней. Тогда дискретность уровней становится несущественной и применима классическая теория.



Характеристическая температура для вращения молекул определяется ф-лой $T_r = \hbar^2/kI$.

Для молекулы H_2 : $I = 2mR^2 = \{m = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}, R = 0,4 \text{ \AA}\} = 5,3 \cdot 10^{-48} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$. $\rightarrow \rightarrow T_r \sim 150 \text{ К}$.

Резюме При $T \gg T_r$ справедлива классическая теория; при $T \ll T_r$ вращательные степени свободы “заморожены”.

Аналогично оценивается характеристич. температура для колебаний молекул $T_v = \Delta E_v / k = \hbar \omega_v / k$.

Для водорода $T_v \sim 5000 \text{ К}$.



§ 2.7. ПОЛИТРОПИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Политропическими называют процессы, при которых теплоемкость системы C является постоянной величиной. Можно показать, что уравнением политропического процесса идеального газа является уравнение

$$pV^n = \text{const} .$$

Здесь $n = (C - C_p)/(C - C_v)$ – *показатель политропы*.

Все рассмотренные ранее изопроцессы относятся к категории политропических процессов. Легко видеть, что значения n для изопроцессов равны:

процесс //	изобар.	изотерм.	адиабат.	изохор.
n	// 0	1	γ	∞ .

Работу газа в политропическом процессе легче всего вычислить с помощью 1-го начала:

$$A = Q - \Delta U = \nu(C - C_v)\Delta T = \frac{\nu R}{n-1}(T_1 - T_2) = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n-1} .$$

§ 3.5. ЭНТРОПИЯ И ВЕРОЯТНОСТЬ

Установим связь между макроскопической формулировкой 2-го начала $dS \geq \delta Q/T$ и статистической теорией.

С молекулярно-кинетической точки зрения любое макросостояние системы (характеризуемое через p, V, T, \dots) может быть реализовано различными способами (микросостояниями), характеризуемыми состоянием каждой из входящих в систему молекул (их координат и скоростей). Число различных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, называют *статистическим весом* G макросостояния.

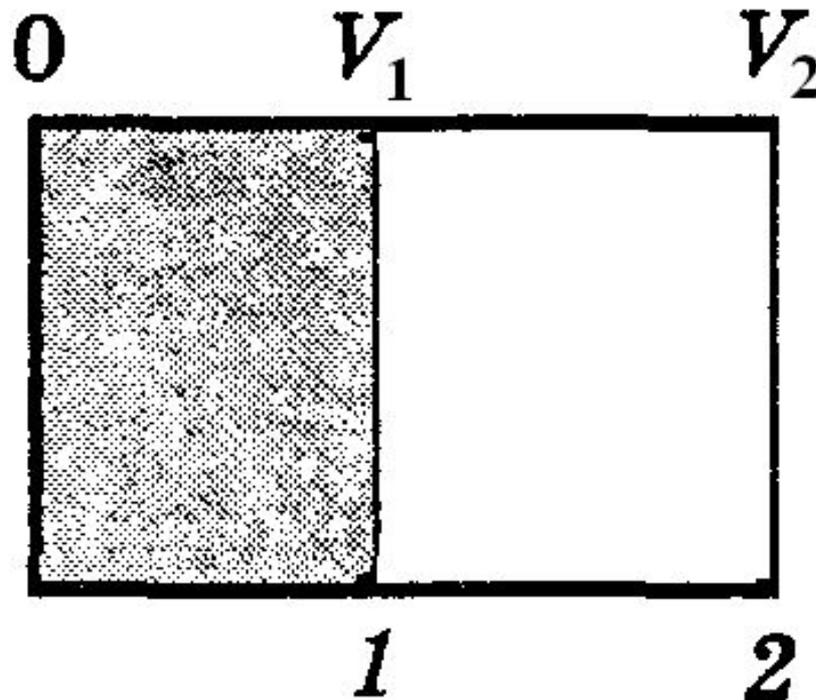
Эргодическая гипотеза утверждает, что все микросостояния равновероятны. Отсюда следует пропорциональность вероятности реализации некоторого состояния системы P его статистическому весу: $P = G \cdot w$,

где w – вероятность каждого из микросостояний данного макросостояния.



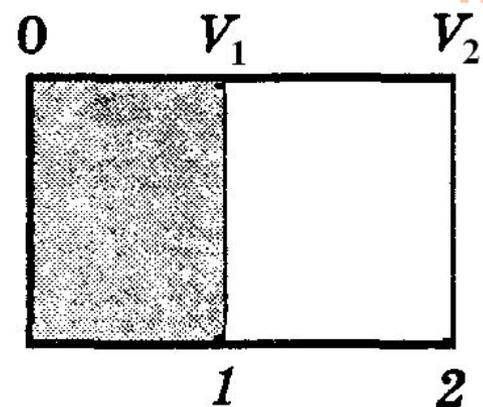
Если система находится в неравновесном состоянии, то она самопроизвольно (спонтанно) будет переходить в более вероятное, равновесное состояние.

Пример. Пусть V_2 – объем всего сосуда, а V_1 – объем его части, в которой находятся все молекулы, отделенные от остальной части сосуда перегородкой. После удаления перегородки, газ оказывается в неравновесном состоянии и, расширяясь, переходит в новое равновесное состояние.



Вместе с тем, согласно 2-му началу, все самопроизвольные процессы в замкнутых макросистемах сопровождаются увеличением энтропии. Поэтому логично предположить (идея Больцмана), что между энтропией S макросистемы в некотором состоянии и вероятностью P того же состояния должна существовать связь. Установим её.

Рассмотрим необратимый процесс расширения идеального газа в пустоту в теплоизолированном сосуде от объёма V_1 до объёма V_2 . Т.к. при теплоизолированном расширении в вакуум $\Delta U = 0$, то тем-ра идеального газа остаётся без изменений.



Поскольку S – функция состояния, то её приращение в этом необратимом процессе можно вычислить с помощью некоторого обратимого процесса, который переводил бы газ в то же самое конечное состояние.



Здесь в качестве такого процесса можно использовать изотермическое квазиравновесное расширение

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{A_{\text{обр}}}{T} = \frac{\nu RT}{T} \ln \frac{V_2}{V_1} = kN \ln \frac{V_2}{V_1},$$

где $N = \nu N_A$ – число молекул в газе.

Теперь рассмотрим возможности реализации каждого из состояний. В рассмотренном процессе распределение по скоростям в начальном и конечном состояниях одинаково, т.к. оно зависит только от тем-ры T , которая не измени-лась.

Пространственные же возможности распределения молекул увеличились. Т.к. молекулы беспорядочно дви- жутся, то каждая из них с одинаковой вероятностью бывает во всех частях сосуда. Поэтому число возможных положений, а потому и число различных состояний неко- торой молекулы увеличилось в V_2/V_1 раз.



Т.к. положение некоторой другой молекулы не зависит от того, где находится 1-я, то число её микросостояний также возрастает в V_2/V_1 раз.

Следовательно, число различных микросостояний системы из двух молекул возрастёт в $(V_2/V_1)^2$ раз. Для всех же N молекул число возможных микросостояний увеличится в $G_2/G_1 = (V_2/V_1)^N$ раз.

Поэтому приращение энтропии можно записать как

$$S_2 - S_1 = kN \ln \frac{V_2}{V_1} = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N = k \ln \frac{G_2}{G_1}, \quad \text{или} \quad S = k \ln G. \quad (\text{Б})$$

Полученное соотношение называют *ф-лой Больцмана*.

Строгий вывод ф-лы (Б) даётся в теор. физике.

Анализ принципа возрастания энтропии (Π_3) со статической точки зрения приводит к фундаментальному **выводу**: все замкнутые макросистемы стремятся переходить от состояний менее вероятных к более вероятным.

Переход к более вероятному состоянию с бóльшим значением энтропии представляет собой переход к более беспорядочному состоянию. Действительно, увеличение энтропии системы $dS = \delta Q/T$ соответствует сообщению системе теплоты δQ , которое увеличивает степень беспорядка (хаоса) в системе. Равновесному, наиболее вероятному состоянию, в котором энтропия достигает максимума $S = \max$, отвечает достижение максимального “хаоса” в системе.

Резюме. Энтропия является мерой степени беспорядка в системе.

П. Флуктуации. По законам статистики возможны, хотя и маловероятны, и противоположные процессы, в результате которых энтропия убывает. Причиной таких процессов являются *флуктуации* – хаотические отклонения тех или иных величин от их средних значений.



Например, в состоянии равновесия число молекул, находящихся в объёме V_1 сосуда, обычно близко к среднему значению $N_1 = N \cdot V_1 / V_2$. Наличие флуктуаций приводит к отклонению от среднего значения. Но чем больше отклонение, тем менее вероятна такая флуктуация. В принципе, может случиться, что все молекулы соберутся в объёме V_1 . Однако вероятность $P = (V_1 / V_2)^N$ такого события необыкновенно мала. Например, пусть $V_2 = 2V_1$, $N = N_A$. Тогда

$$P = \frac{1}{2^{N_A}} \approx 10^{-3.6 \cdot 10^{22}},$$

что соответствует практически невероятному событию.

Резюме. Статистический смысл 2-го начала заключается в том, что за каким-либо состоянием системы в подавляющем большинстве случаев следуют еще более вероятные состояния.



§ 3.6. ТЕОРЕМА НЕРНСТА

Теорема Нернста утверждает: при приближении температуры к абсолютному нулю энтропия стремится к определенному **конечному пределу** S_0 .

Действительно, при абсолютном нуле температур энергия системы минимальна. Число G_0 допустимых квантовых состояний системы при этом также достигает минимума. Оно равно $G_0 = 1$, либо какому-то целому числу, равному кратности вырождения состояния с минимальной энергией. Поэтому для энтропии также получается конечное значение

Если условиться считать, что $S_0 = 0$, то всякая неоднозначность в определении энтропии исчезнет. Энтропию, определенную таким образом, называют **абсолютной энтропией**. Теорему Нернста нельзя вывести из первых двух начал т/д, поэтому её часто называют **3-им началом термодинамики**.



ГЛАВА 4. ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

§ 4.1. Типы кристаллов

Под твердыми телами здесь понимаются *кристаллические в-ва*. Другой тип твердых тел – *аморфные в-ва* – можно отнести к твердым только по признаку сохранения формы. По всем остальным они (стекло, смолы, пластмассы) ведут себя как жидкости с аномально высокой вязкостью. ◀!

энергетика структурирования ▶

Устойчивая структура кристаллов обусловлена взаимодействием между их структурными частицами. В зависимости от природы частиц в узлах решетки и от характера взаимодействия различают **4 типа кристаллов:**

ионные, атомные, молекулярные и металлические.

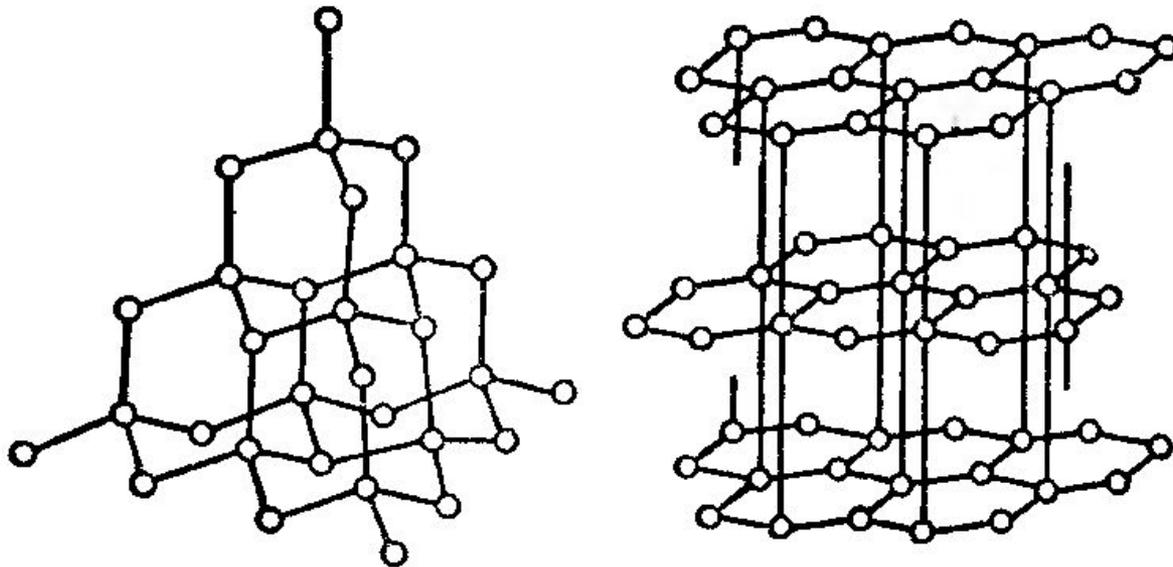


1. Ионные кристаллы. В узлах находятся ионы противоположных знаков; связь в основном электростатическая. Такую связь называют *ионной (гетерополярной)*.

Пример: кубическая решетка с чередующимися Na^+ и Cl^- .

2. Атомные кристаллы. В узлах нейтральные атомы; взаимодействие посредством обобщенных электронных пар.

Такую связь называют *ковалентной (гомеополярной)*. Пример: алмаз и графит; оба состоят из ${}^6\text{C}^{12}$, но отличаются строением решетки.



3. Молекулярные кристаллы. В узлах молекулы с ориентированными в направлении соседей дипольными моментами. Такое взаимодействие между молекулами называют *вандерваальсовым*. Эта связь слабая; поэтому молекулярные кристаллы легко летучи.

Пример: нафталин.

4. Металлические кристаллы. В узлах положительные ионы. Пр-во между ними заполнено свободными электро-нами. Такую связь называют *металлической*. Наличием свободных электронов объясняется высокая проводимость металлов.



§ 4.2. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

П. Классическая теория. Простейшая модель тв. тела – кристаллич. решетка, в узлах которой расположены тождественные атомы, совершающие тепловые колебания. Расстояние между атомами $\sim 1,5 \div 2 \text{ \AA}$, амплитуда колебаний $\sim 0,1 \text{ \AA}$. Энергия этих колебаний составляет **основную часть** внутренней энергии твердого тела.

Каждый атом обладает 3-мя колебат. степенями свободы.

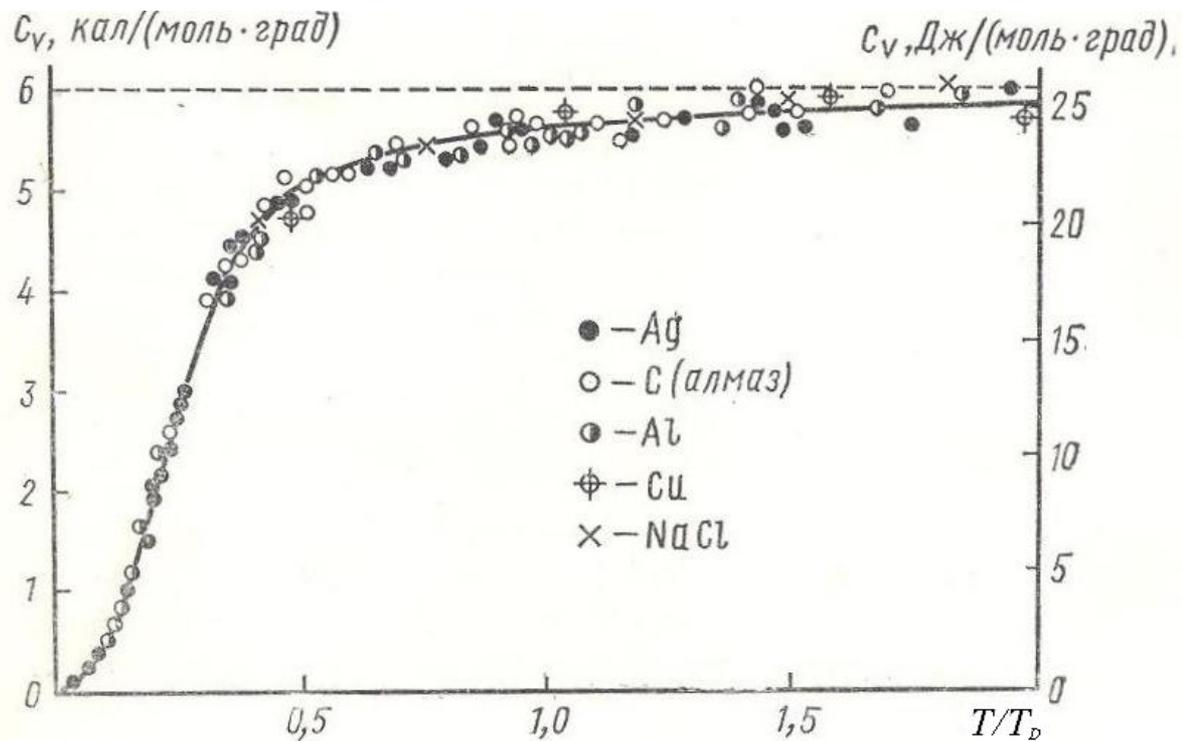
Следовательно, внутренняя энергия одного моля твердого тела $U = N_A \cdot 3kT = 3RT$. Отсюда получаем молярную теплоёмкость твердого тела:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R \quad (\text{С}_{\text{дп}}) \quad \text{– закон Дюлонга и Пти}$$

Опыт (Рис. $\frac{\partial C_V}{\partial T}$) показывает, что для многих твердых тел закон ($\text{С}_{\text{дп}}$) выполняется лишь при весьма высокой T , а при обычной температуре $C_V < 3R$. При низкой же T теплоёмкость **всех** веществ быстро убывает, стремясь к нулю по закону $C \sim T^3$.



Рис. C_V



Здесь T_D – *характеристическая температура Дебая*, которая указывает для каждого в-ва область температур (при $T > T_D$), где применим закон ($C_{ДП}$). Например: для Al – $T_D=396$ К; для Cu – $T_D=309$ К.

Теория теплоемкости твердых тел, учитывающая квантование энергии, создана Эйнштейном и Дебаем. Эта теория хорошо согласуется с опытными данными; для высоких T она приводит к ф-ле ($C_{ДП}$).