

## Второе начало термодинамики

Для цикла Карно :

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1};$$

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2};$$

Отношение теплоты к температуре теплоотдатчика или теплоприёмника называют **приведённым**.

Для обратимого цикла, с учетом отрицательного знака  $Q_2$  получим:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0;$$

Приведённое количество теплоты, сообщаемое телу в любом обратимом круговом процессе равно нулю:

$$\sum \frac{Q}{T} = 0; \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0;$$

Функция состояния, дифференциалом которой является величина  $\frac{\delta Q}{T}$  называется **энтропией**.

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

В отличии от теплоты энтропия такая же функция состояния как температура, внутренняя энергия или давление.

Приращение энтропии  $\Delta S$  не зависит от процесса, а зависит только от начального и конечного состояний, важно лишь чтобы эти состояния были равновесными. Можно вычислять разность энтропий, но нельзя сказать чему равна энтропия в каждом из состояний, т.е. энтропия может быть определена с точностью до *const*.

# Свойства энтропии :

1. **Энтропия – функция состояния.** Если процесс проводят вдоль адиабаты, то энтропия системы не меняется. Поэтому адиабаты – это одновременно и изоэнтропы. Каждой более «высоко» расположенной адиабате отвечает большее значение энтропии.
2. **Энтропия – величина аддитивная:** энтропия макросистемы равна сумме энтропий её отдельных частей.
3. **Энтропия замкнутой (т.е. теплоизолированной) макросистемы не уменьшается – она либо возрастает (если процессы необратимы), либо остаётся постоянной (в случае обратимых процессов).** Если система не замкнута, то её энтропия может как увеличиваться , так и уменьшаться.

$$\Delta S \geq 0;$$

Принцип возрастания энтропии замкнутых систем представляет собой формулировку **второго начала термодинамики**:

Любой необратимый процесс в замкнутой системе происходит так, что энтропия системы при этом возрастает.

Величина возрастания энтропии в замкнутой макро системе может служить мерой необратимости процессов, протекающих в системе.

Все самопроизвольно протекающие в природе процессы – от теплообмена до химических реакций – протекают так, что энтропия возрастает.

Другие формулировки второго начала термодинамики:

**По Клаузиусу:** невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.

**По Кельвину:** невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу.

**4. Теорема Нернста (третье начало термодинамики):** При приближении температуры к абсолютному нулю энтропия макросистемы также стремится к нулю.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0;$$

# Вычисление энтропии

1) Уравнение состояния идеального газа

$$\delta Q = TdS;$$

$$TdS = dU + pdV;$$

2) Энтропия идеального газа

Энтропию определяют с точностью до const, однако, приращение энтропии в ходе любого обратимого процесса рассчитывается точно:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T};$$

$$\delta Q = dU + dA; \quad dU = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R dT;$$

$$dA = p dV = \frac{m}{M} R T \frac{dV}{V};$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} R \frac{dV}{V} =$$

$$= \frac{m}{M} \left( \frac{i}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right);$$



- при изотермическом процессе  $dT=0$ :

$$\Delta S = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1};$$

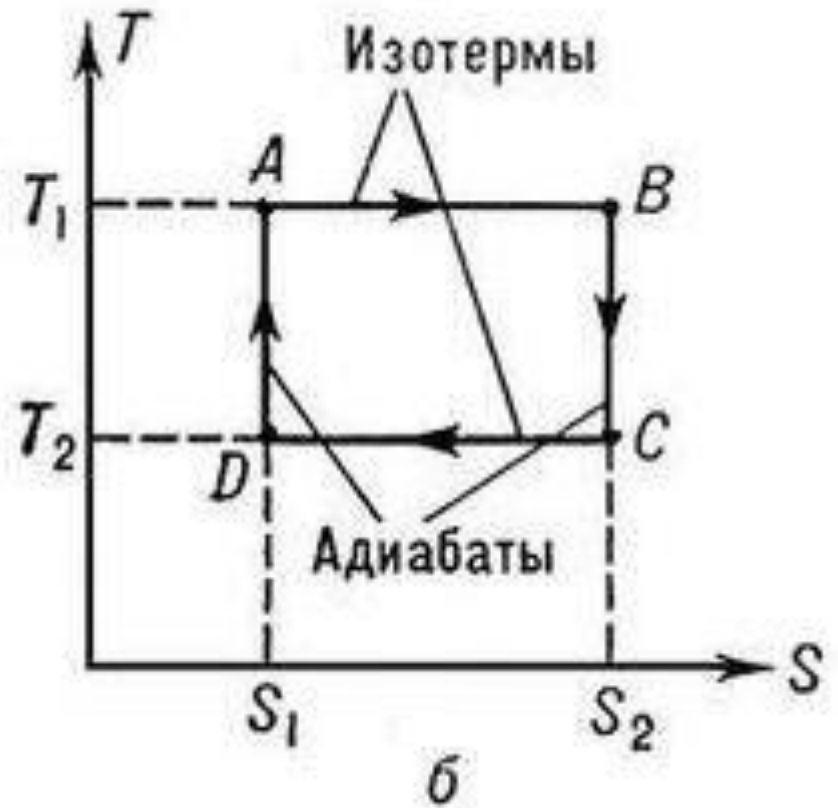
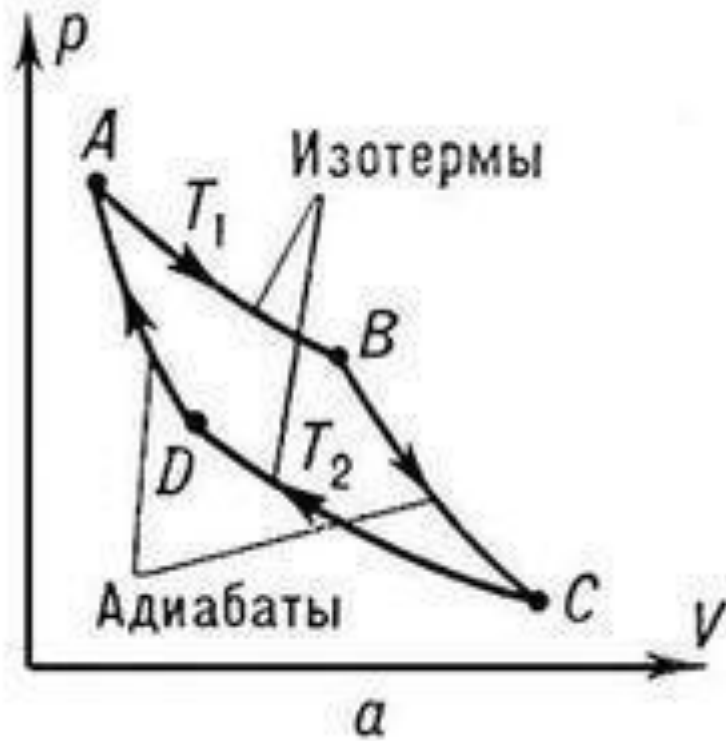
- при изохорическом процессе  $dV=0$ :

$$\Delta S = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \ln \frac{T_2}{T_1};$$

- при адиабатическом процессе  $dQ=0$ :

$$\Delta S = 0; \quad (dS = 0) \quad \Rightarrow \quad S = \text{const};$$

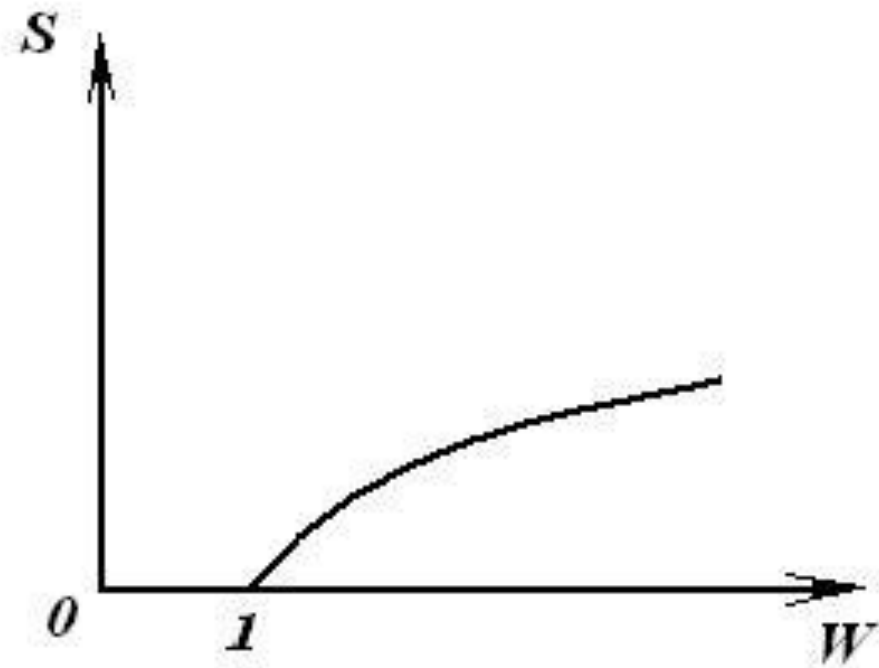
### 3) Цикл Карно



# Макросистемы и их особенности

Фиксируя конкретные состояния каждой частицы макросистемы, мы получаем одно из возможных состояний макросистемы, которое называется **микросостоянием**. Состояние всей макросистемы в целом называется **макросостоянием**. Каждое макросостояние реализуется большим числом микросостояний (это число называют статистическим весом). Все допустимые микросостояния считаются равновероятными. Из всех возможных макросостояний системы наиболее вероятным является то, которое реализуется наибольшим числом микросостояний. В статистической физике энтропия связывается с термодинамической вероятностью  $W$  состояния макросистемы. Термодинамическая вероятность состояния макросистемы – это число способов, которыми может быть реализовано данное состояние макросистемы или число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние.  $W \geq 1$ , т.е. термодинамическая вероятность не есть вероятность в математическом смысле. Энтропия и термодинамическая вероятность связаны между собой формулой Больцмана:

$$S = k_B \ln W;$$



Таким образом, энтропия определяется логарифмом числа микросостояний, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние макросистемы. Поэтому энтропия может рассматриваться как мера вероятности состояния макросистемы.

Формула Больцмана позволяет дать энтропии следующее статистическое толкование: энтропия является мерой неупорядоченности системы. Действительно, чем больше число микросостояний, реализующих данное макросостояние, тем больше энтропия. В состоянии равновесия – наиболее вероятного состояния системы – число микросостояний максимально, при этом максимальна и энтропия.

Каждому состоянию газа (или иного тела) соответствует некоторое распределение его молекул по объёму. Пусть в сосуде находятся только 4 «меченные» молекулы  $a, b, c, d$  а весь объём разбит на две равные части I и II . Будем считать, что разные состояния газа отличаются только распределением молекул  $a, b, c, d$  по двум ячейкам объёма. Всего возможно  $2^4=16$  разных распределений.

Хаотичность движения молекул газа приводит к тому, что если долго наблюдать за возможными распределениями молекул  $a, b, c, d$  по ячейкам объёма, то в среднем все 16 распределений встретятся одинаково часто. Они являются равновероятными. Вероятность каждого распределения равна  $w=1/16$ .

№ распределения	I	II	Обычная вероятность	Число способов W
1	a b c d	-	1/16	1
2	abc	d	4/16	4
3	abd	c		
4	acd	b		
5	bcd	a		
6	ab	cd	6/16	6
7	ac	bd		
8	ad	bc		
9	bc	ad		
10	bd	ac		
11	cd	ab		
12	d	abc	4/16	4
13	c	abd		
14	b	acd		
15	a	bcd		
16	-	abcd	1/16	1



Однако, в однородном газе, все молекулы тождественны друг другу. Поэтому все состояния, соответствующие одинаковому числу молекул в каждой ячейке будут тождественными независимо от того, какие именно молекулы газа находятся в данной ячейке. Например, распределения 2 – 5 соответствуют одному и тому же макросостоянию, в котором в первой ячейке находится 3 молекулы, а во второй 1. Из таблицы видно, что такое макросостояние реализуется четырьмя микросостояниями. Значит термодинамическая вероятность (статистический вес) данного макросостояния  $W=4$ , а обычная вероятность  $w=4/16$ . Вероятность какого-либо состояния системы больше вероятности  $w$  отдельного распределения в  $W$  раз :  $P=W \cdot w$ ; где  $W$  – термодинамическая вероятность состояния системы.

В макросистемах мы имеем дело с очень большим числом частиц. А с ростом числа молекул стремительно растёт статистический вес (и термодинамическая вероятность) макросостояния, при котором молекулы распределяться равномерно по обеим половинам сосуда (вероятность, что газ самопроизвольно сожмётся в одной половине сосуда ничтожно мала).

**Вывод:** предоставленная самой себе макросистема стремится переходить от менее вероятных состояний к более вероятным. В этом суть необратимости.

# Квантовые статистики

Все микрочастицы подразделяют на два класса, которым соответствуют две квантовые статистики:

- 1) Частицы с полуцелым спином, их называют фермионами; они подчиняются **статистике Ферми-Дирака**;
- 2) частицы с целым спином – бозоны; они подчиняются **статистике Бозе-Эйнштейна**.

Нет частиц, подчиняющихся классической статистике Больцмана. Статистика Больцмана является приближённым предельным случаем, в который переходят при определённых условиях эти две квантовые статистики.

Во всех трёх статистиках допустимые микросостояния считаются **равновероятными**.

Различаются статистики в способах определения микросостояний и статистических весов. В статистике Больцмана даже тождественные частицы **принципиально различимы**. В квантовых статистиках, наоборот, тождественные частицы **принципиально неразличимы**.

В статистике Ферми-Дирака в каждом квантовом состоянии может находиться не более одной частицы (принцип Паули), а в статистике Бозе-Эйнштейна - любое число частиц.

Задача квантовых статистик – нахождение соответствующих им функций распределения частиц по тем или иным параметрам (например по энергиям), а также определение средних значений этих параметров, характеризующих наиболее вероятное макросостояние всей системы частиц.

Для описания состояния системы частиц рассматривают воображаемое шестимерное пространство, каждая точка которого характеризуется шестью координатами:  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ . Это так называемое **фазовое пространство**.

Учтя, корпускулярно-волновой дуализм частиц, согласно принципу неопределённостей  $\delta x \cdot \delta p_x \geq h$ , данному состоянию частицы в фазовом пространстве соответствует не точка, а фазовая ячейка, объём которой:

$$\delta\Lambda = \delta x \cdot \delta y \cdot \delta z \cdot \delta p_x \cdot \delta p_y \cdot \delta p_z \approx h^3;$$

Распределение частиц по таким фазовым ячейкам есть **предельно подробное квантовое описание** состояния системы.

Квантовые распределения представляют собой функции  $f(E_i)$  определяющие средние числа частиц в одной фазовой ячейке с энергией  $E_i$ , или функции заполнения ячеек:

Для фермионов

$$f(E_i) = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1};$$

Для бозонов

$$f(E_i) = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} - 1};$$

Где  $\mu$  – химический потенциал (энергия, значение которой находят из условия, что суммарное число частиц во всех фазовых ячейках равно полному числу  $N$  частиц макросистемы).

## Свойства распределений:

- 1) Для фермионов функция  $f(E_i)$  не может быть больше единицы, а для бозонов её значение может быть любым ( $f \geq 0$ ).
- 2) Если  $f \ll 1$ ,  $e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} \gg 1$ , в знаменателях обоих распределений можно пренебречь единицей и формулы переходят в распределение Больцмана

$$f(E_i) = e^{\frac{(\mu - E_i)}{kT}} = A e^{-\frac{E_i}{kT}};$$

где  $A = e^{\frac{\mu}{kT}}$ ; - нормировочный коэффициент;

При высоких температурах, и ферми-газ, и бозе-газ ведут себя как классический газ. При низких температурах и больших плотностях их поведение отличается от классического газа и они являются **вырожденными газами**.



3) В макросистеме уровни энергии  $E_i$  частиц квазинепрерывны (расположены очень плотно). Поэтому индекс  $i$  у  $E_i$  можно опустить.

4) Для бозонов значения  $\mu$  в распределении Бозе-Эйнштейна не могут быть положительными, иначе при  $E_i < \mu$   $f < 0$ , а это лишено физического смысла. Таким образом, для бозонов  $\mu \leq 0$ . У макросистем с переменным числом бозонов (к числу которых относятся например фотоны)  $\mu = 0$ , и распределение Бозе-Эйнштейна переходит в

$$f = \frac{1}{e^{\frac{E_i}{kT}} - 1};$$

Для фермионов подобного ограничения не существует.

## Число фазовых ячеек

Найдём число  $dZ$  фазовых ячеек, в интервале энергий от  $E$  до  $E+dE$ . Объём  $d\Lambda$  фазового шестимерного пространства, соответствующий числу фазовых ячеек  $dZ$  равен:

$$d\Lambda = 4\pi p^2 dp \cdot V;$$

Число  $dZ$  фазовых ячеек в этом элементе объёма найдём разделив  $d\Lambda$  на объём одной фазовой ячейки, равный  $h^3$ . Тогда, число фазовых ячеек в расчете на единицу объема ( $V=1$ ) занимаемого газом, будет равно:

$$dZ = \frac{4\pi}{h^3} p^2 dp;$$

$$E = \frac{p^2}{2m}; \quad p = \sqrt{2mE};$$

$$dp = \sqrt{\frac{m}{2E}} \cdot dE;$$

$$dZ = 2\pi(2m)^{3/2} \cdot \frac{\sqrt{E}dE}{h^3} = \alpha \sqrt{E}dE;$$

$$\alpha = 2\pi(2m)^{3/2} \cdot \frac{1}{h^3};$$

Зная число  $dZ$  фазовых ячеек в интервале энергий от  $E$  до  $E+dE$  и среднее число частиц в каждой ячейке, т. е. функцию заполнения  $f$ , можно найти число частиц  $dn$  в данном интервале энергий (в расчете на единицу объема газа):

$$dn = \gamma \cdot f \cdot dZ;$$

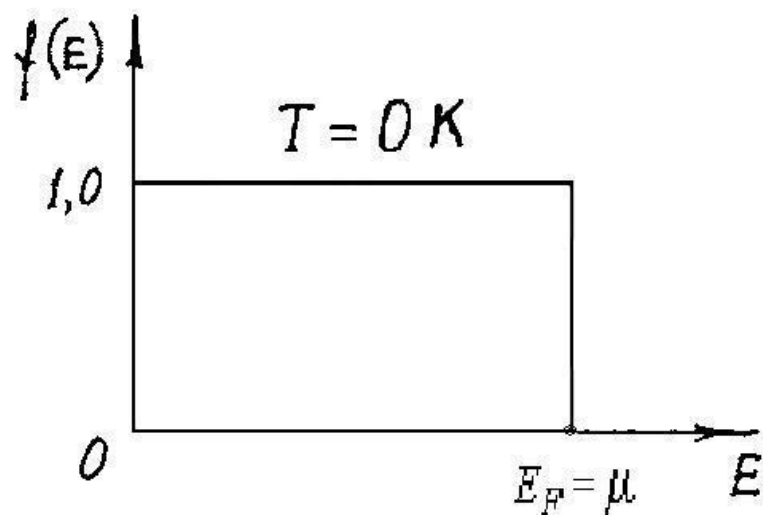
$\gamma$  – числовой коэффициент, связанный со спецификой частиц идеального газа.

# Распределение Ферми-Дирака для электронов в металле

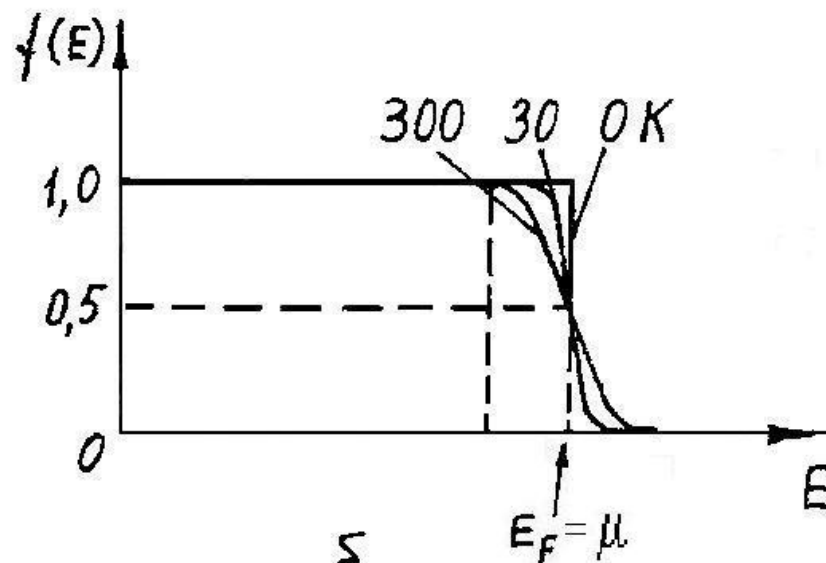
Электропроводность металлов обусловлена наличием в них свободных электронов. Они не связаны с конкретными атомами и могут практически свободно перемещаться в пределах образца. В первом приближении свободные электроны можно рассматривать как идеальный газ из фермионов в прямоугольной потенциальной яме.

Рассмотрим поведение электронного газа при температуре  $T=0$ . В этом случае распределение Ферми-Дирака принимает следующие значения:

$$f(E \leq \mu) = 1, \quad f(E > \mu) = 0.$$



a



б

Функция распределения Ферми-Дирака:  
 а – при температуре  $T = 0 \text{ K}$ ; б – при  $T > 0 \text{ K}$

Из рисунка а) видно, что при  $T=0$  все состояния с энергией  $E < \mu$  заполнены, а состояния с энергией  $E > \mu$  оказываются незанятыми. Состояния квантованы, и энергетические уровни являются дискретными, но расположены настолько густо, что энергетический спектр можно считать квазинепрерывным.

В рассматриваемом случае ( $T=0$ ) величину  $\mu$  называют **энергией или уровнем Ферми**:  $E_F = \mu$ . Эта энергия является максимальной, которую могут иметь свободные электроны в металле при  $T=0$ .

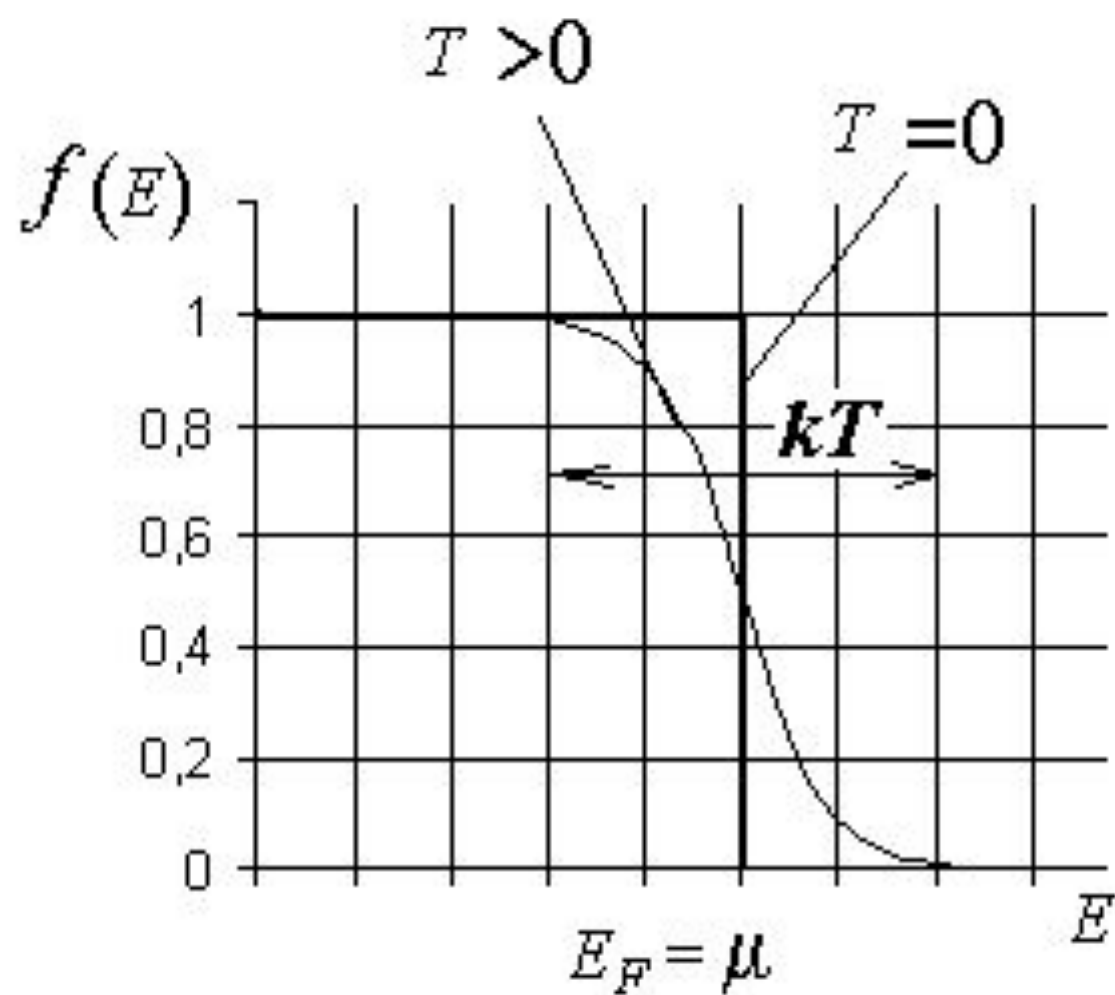
Энергия Ферми при  $T=0$  :

$$E_F = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} ;$$

Где  $n$  – концентрация свободных электронов.

При  $T > 0$  распределение Ферми-Дирака размывается в окрестности уровня Ферми (рис . б)). Это происходит из-за взаимодействия свободных электронов с тепловым движением атомов. Т.к. средняя энергия теплового движения атомов имеет порядок  $kT$ , то область размывания функции имеет тот же порядок  $kT$ . Таким образом, при нагревании металла энергию могут изменить только те свободные электроны, которые находятся на самых верхних уровнях, примыкающих к уровню Ферми. Основная же масса свободных электронов на более низких энергетических уровнях остаётся в прежнем состоянии и поглощать энергию при нагревании не будет. Именно поэтому электронный газ практически не вносит вклада в теплоёмкость кристалла, которая зависит в основном, только от колебаний атомов решётки.





Если в распределение Ферми-Дирака подставить энергию Ферми, то

$$f(E_F) = \frac{1}{e^{\frac{E_F - \mu}{T}} + 1} = \frac{1}{e^0 + 1} = \frac{1}{2}$$

Т.е уровень Ферми – это энергия при которой распределение Ферми-Дирака принимает значение 1/2.

