Уравнение состояния идеального газа

При выводе 2-го термодинамического тождества мы получили следующее выражение:

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

где p, F, V, T – соответственно давление, свободная энергия, объем и температура системы.

По сути дела, это соотношение является уравнением состояния системы, в нашем случае – идеального газа. Выше мы показали, что аналогом свободной энергии F в статистической физике является функция j. Поэтому законно будет написать статистический аналог уравнению состояния идеального газа:

$$p = -\left(\frac{\partial j}{\partial V}\right)_T.$$

Воспользуемся вторым представлением статистического интеграла:

$$Z = \exp\left(-\frac{j}{\Theta}\right),$$

откуда

$$j = -\Theta \ln Z.$$

Подставим сюда значение статистического интеграла идеального газа:

$$j = -\Theta \ln\left\{V^N (2pm\Theta)^{\frac{3}{2}N}\right\} = -\Theta N \ln V - \Theta \ln(2pm\Theta)^{\frac{3}{2}N}.$$

Нам остается только составить производную от аналога свободной энергии по объему при постоянной температуре:

$$p = \Theta N \frac{1}{V} \quad \text{или} \quad pV = NkT.$$

А это и есть уравнение состояния идеального газа. Если взят один моль этого газа, то $к N_0 = R$ и мы получаем уравнение Менделеева – Клапейрона.

Статистический вывод уравнения состояния реального газа можно найти, например, в учебнике В.Ф.Ноздрева, А.А.Сенкевича Курс статистической физики М.Высшая школа,1969г,с.149-154

Анализ одного из вида уравнения состояния реального газа – уравнения Ван-дер-Ваальса - сделан в ч.1 “ Термодинамика”.

Формула Больцмана

В части 1 нашего курса мы установили закон возрастания энтропии и обнаружили связанную с этим законом проблему о так называемой “тепловой смерти Вселенной”. Уже тогда мы установили ограниченность области применения термодинамических законов. Целесообразно возвратиться к толкованию закона о возрастании энтропии на микроскопическом уровне, на базе статистической физики. Здесь нам снова потребуется использование функции статистического распределения Гиббса, что и объясняет последовательность рассмотрения последних вопросов.

Рассмотрим макроскопическую систему, состоящую из N частиц, которые находятся в различных i-х подсистемах так, что

$$N = \sum_i N_i .$$

Найдем, сколькими способами можно разместить N частиц по i-м подсистемам. Для этого воспользуемся формулой комбинаторики, учтя при этом, что перестановки частиц в самих подсистемах не приводит к новому состоянию этих подсистем. Тогда:

$$W = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot N_3! \ldots .} \qquad (55)$$

Величина W носит название термодинамической вероятности, в отличие от математической вероятности, которая всегда есть правильная дробь, термодинамическая вероятность – целое число, что следует из ее определения. Преобразуем выражение (55), составив его натуральный логарифм:

$$\ln W = \ln N! - \ln N_1 - \ln N_2! - \ldots\ldots.$$

Так как наши подсистемы содержат большое количество частиц, то мы имеем право воспользоваться формулой Стирлинга:

$$\ln N! \approx N \ln N - N.$$

Тогда:

$$\ln W = N \ln N - N - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2 - \ldots\ldots\ldots (*)$$

Все четные члены, начиная с четвертого, в сумме образуют второй член, но с обратным знаком, поэтому все четные члены сокращаются.

Для дальнейших расчетов воспользуемся функцией распределения Гиббса в форме

$$r = C \cdot exp\left(-\frac{E}{\Theta}\right), \quad C = \frac{1}{Z} = \frac{1}{\exp\left(-\frac{j}{\Theta}\right)} = \exp\left(\frac{j}{\Theta}\right),$$

$$r = e^{\frac{j-E}{\Theta}}. \qquad (56)$$

По своему смыслу функция распределения r определяет плотность вероятности заполнения какого-то состояния. Поэтому можно составить следующие выражения:

$$r_1 = \frac{N_1}{N}, \quad r_2 = \frac{N_2}{N} \ldots\ldots\ldots.$$

Используя формулу (56), получаем:

$$N_1 = N \exp\left(\frac{j_1 - E_1}{\Theta}\right) \text{ и т.д.}$$

Составим $\ln N_1 = \ln N + \frac{j_1 - E_1}{\Theta}$. Аналогично изобразятся и $\ln N_2$,$\ln N_3$ и другие оставшиеся члены в соотношении (*),которое примет вид:

$$\ln W = N \ln N - N_1 \ln N - N_1 \frac{j_1 - E_1}{\Theta} - \ldots\ldots.$$

Первый член сокращается с суммой всех четных членов. Тогда

$$\ln W = -\frac{N_1 j_1 - N_1 E_1 + N_2 j_2 - N_2 E_2 + \ldots\ldots}{\Theta} = -\frac{\Phi - E}{\Theta} = s = \frac{S}{k}.$$

где были использованы формулы (52) и (53).

Итак:

$$S = k \ln W. \qquad (57)$$

Это и есть знаменитая формула Больцмана, дающая статистическое толкование энтропии. Отметим одну особенность этой формулы: энтропия выражается не через экспериментально определяемую величину, W можно только рассчитать.

Напомним, в чем состояла проблема “тепловой смерти” Вселенной. Согласно 2-му началу термодинамики энтропия замкнутой системы может либо оставаться неизменной, либо возрастать. При этом температуры тел замкнутой системы, в силу энергообмена, выравниваются. Если Вселенная существует вечно, то этот процесс должен был уже произойти, и во всей Вселенной должна была бы быть одна и та же температура, должна была бы наступить “тепловая смерть”, так как в этих условиях не возможна была бы существовать жизнь. Наблюдения свидетельствуют, что в разных частях Вселенной нет термодинамического равновесия.

Формула Больцмана (57) позволяет так разрешить эту проблему: рассматриваемая система может перейти в состояние, которое осуществляется меньшим числом перестановок W , в этом случае энтропия будет убывать. Покажем это аналитически. Пусть система последовательно находится в двух состояниях, которые осуществляются соответственно W_1 *и* W_2 перестановками ее структурных частиц. Напишем для этих состояний формулу Больцмана:

$$S_1 = k \cdot \ln W_1 \quad и \quad S_2 = k \cdot \ln W_2,$$

определим изменение энтропии при переходе системы из одного состояния в другое:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln \frac{W_2}{W_1}. \tag{58}$$

Если $W_2 < W_1$, то $\Delta S < 0$ и энтропия системы не возрастает, а убывает. Причиной перехода системы в менее вероятное состояние является флуктуация, природа которой связана с непрерывным движением структурных частиц системы. Такова статистическая трактовка закона возрастания энтропии. Однако, проблема “тепловой смерти Вселенной”, вообще говоря, была надуманной. Дело в том, что термодинамический закон возрастания энтропии применим к замкнутым системам. Вселенная же не является замкнутой системой и к ней незаконно приложение 2-го начала термодинамики. Обратим внимание на то, как физическая проблема была использована в целях утверждения идеи о творении мира. Сторонники этой идеи утверждали, что, если мир не пришел в равновесное состояние, то, следовательно, он не существовал вечно до данного момента. А, значит, мир имел начало, т.е. был момент его творения. Ошибочность такого толкования “тепловой смерти Вселенной” указана выше.

Флуктуации

Согласно основным положениям молекулярно-кинетической теории, на которую опирается статистическая физика, структурные частицы вещества находятся в непрерывном движении. Это движение, по классическим представлениям, прекращается только при абсолютном нуле температуры. При квантово-механическом рассмотрении этого вопроса устанавливается, что и при абсолютном нуле температуры это движение материи не прекращается, существуют так называемые “нулевые колебания”. Благодаря непрерывным движениям и взаимодействиям структурных частиц возможно случайное изменение параметров равновесных состояний статистических систем. Такие процессы случайного нарушения равновесного состояния статистических систем, обусловленных непрерывным движением структурных частиц, получили название **флуктуаций.**

Флуктуационные процессы широко распространены в природе. Приведем ряд примеров. Именно благодаря флуктуационным изменениям плотности воздуха обусловлен голубой цвет чистого неба Флуктуациями обуславливается предел точности измерительных приборов. Почти 80 лет ждало объяснение так называемое “броуновское движение” взвешенных частиц, пока в 1905-6 году независимо друг от друга А. Эйнштейн и Г. Смолуховский, исходя из флуктуационных столкновений взвешенных частиц с молекулами среды, не объяснили это явление. Благодаря флуктуациям осуществляется диффузия, возникновение дефектов кристаллической решетки, так называемый “дробовый эффект” в электронных процессах, флуктуационными процессами обусловлена опалесценция в критической точке “жидкость – пар” и много-много других физических явлений как в микромире, так и пределах космоса.

Броуновское движение

В 1827г. английский ботаник Броун, наблюдая в микроскоп движение взвешенных частиц, установил хаотический характер их перемещения. Тоже можно было наблюдать и с пылинками, взвешенными в воздухе. Именно это беспорядочное, хаотическое перемещение в газе или жидкости микроскопических взвешенных частиц получило название броуновского движения.

Экспериментально было установлено, что это движение усиливается с повышением температуры, зависит от вязкости среды, от размеров взвешенных частиц. Только спустя 80 лет этому физическому явлению было дано теоретическое объяснение в работах А. Эйнштейна и Г.Смолуховского, которые независимо друг от друга установили, что первопричиной броуновского движения является существование в газах и жидкостях атомов или молекул, которые сами совершают непрерывное хаотическое движение, сталкиваются со взвешенными частицами и передают последним количество движения и энергию. Но в силу случайного, флуктуационного характера столкновений и неуравновешенности ударов со стороны структурных частиц среды на взвешенные частицы и совершается последними упомянутое броуновское движение.

Дадим решение данной задачи. Для количественного описания флуктуационных процессов введем величину, которая определяла бы отклонение состояния системы от равновесного состояния. Среднее отклонение какой-либо величины от ее среднего значения $\overline{(x-\bar{x})}$ не может быть такой мерой, так как оно равно нулю. Действительно:

$$\overline{(x-\bar{x})} = \bar{x} - \bar{\bar{x}} = \bar{x} - \bar{x} = 0 \cdot$$

Поэтому в качестве меры флуктуации берется среднее значение квадрата отклонения величины от ее среднего значения:

$$\overline{(x-\bar{x})^2} = \overline{\left(x^2 - 2x\bar{x} + \bar{x}^2\right)} = \overline{x^2} - \overline{2x\bar{x}} + \overline{\bar{x}^2} = \overline{x^2} - 2\bar{x}\bar{x} + \bar{x}^2 =$$

$$= \overline{x^2} - 2\bar{x}^2 + \bar{x}^2 = \overline{x^2} - \bar{x}^2. \qquad (59)$$

Помимо такой меры флуктуации используется и относительная величина флуктуации:

$$\frac{d}{\bar{x}} = \frac{\sqrt{\overline{x^2} - \bar{x}^2}}{\bar{x}}. \qquad (60)$$

Рассмотрим движение одной взвешенной частицы и установим общие закономерности броуновского движения. Для упрощения задачи будем считать, что взвешенная частица имеет форму шарика. Тогда для силы трения, которую испытывает взвешенная частица при движении в жидкости (или газе) можно воспользоваться формулой Стокса:

$$\vec{f}_{тр} = -6prh\vec{v}\ , \qquad (61)$$

где r – радиус взвешенного шарика, h - коэффициент трения среды, $\vec{v}$ - скорость движения частицы.

Помимо силы трения, на взвешенную частицу действуют молекулы (атомы) среды. Это воздействие случайное, флуктуационное. Обозначим флуктуационную силу через X (имеется ввиду проекция на направление оси *Ox).* Уравнение движения взвешенной частицы в проекции на ось Ox запишется так:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -f_{mp,x} + X = -6prhv\frac{dx}{dt} + X = -a\frac{dx}{dt} + X \ ,$$

где коэффициент $a = 6prh.$

Умножим обе стороны уравнения движения взвешенной частицы на x - смещение броуновской частицы и произведем усреднение выражения во времени:

$$\overline{xm\frac{d^2x}{dt^2}} = \overline{-ax\frac{dx}{dt}} + \overline{xX} = -a\overline{x\frac{dx}{dt}} + \overline{x}\overline{X}. = -a\overline{x\frac{dx}{dt}}.$$

Но в силу флуктуационных, случайных воздействий молекул среды на взвешенную частицу, усредненная за достаточно большой промежуток времени (большой по сравнению со временем чередования отдельных ударов) величина $\overline{X} = 0$, так как будут появляться как положительные, так и отрицательные значения этой величины одинаково вероятно

Сделаем элементарные преобразования:

$$\overline{x\frac{d^2x}{dt^2}} = \overline{\frac{d}{dt}\left(x\frac{dx}{dt}\right)} - \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = -\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}.$$

Мы приравняли к нулю первый член преобразованного выражения, так как величина $\overline{x\frac{dx}{dt}}$ не может зависеть от времени в силу случайного характера блужданий.

Преобразуем также выражение , оставшееся справа:

$$\overline{x\frac{dx}{dt}} = \frac{1}{2}\overline{\frac{dx^2}{dt}}.$$

Итак, уравнение движения взвешенной частицы принимает вид:

$$-m\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = -a\frac{1}{2}\overline{\frac{dx^2}{dt}}.$$

Так как

$$\frac{dx}{dt} = v, \ \ то \quad mv^2 = 2E_{кин}$$

и по теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы получаем:

$$\overline{mv^2} = 2 \cdot \frac{1}{2} kT.$$

Тогда уравнение принимает вид:

$$kT = \frac{1}{2} a \frac{\overline{dx^2}}{dt},$$

откуда, после интегрирования имеем:

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{a} \cdot t$$

или

$$\sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{\frac{2kTt}{6prh}} = \sqrt{\frac{kT \cdot t}{3prh}}. \qquad (62)$$

Проанализируем полученный результат. Экспериментальная проверка формулы (62) – формулы Эйнштейна – Смолуховского, осуществленная в 1909 году французским физиком Перреном, дала прекрасное подтверждение как формулы (62), так и исходного положения о существовании молекул (атомов) и их непрерывного, хаотического движения. Броуновское движение – это макроскопический эффект проявления основных положений молекулярно- кинетической теории, которая именно после опытов Перрена окончательно приобрела статус физической теории. Как и предшествующие опыты, так и опыты Перрена свидетельствовали, что хаотичность движения молекул(атомов), а, следовательно, броуновских частиц, увеличивается с повышением температуры. Квадрат среднеквадратичного смещения пропорционален времени наблюдения. Независимость этой величины от массы взвешенных частиц естественна: массивную частицу труднее сместить ударами молекул, но по инерции она будет продолжать движение в прежнем направлении, а не совершать хаотическое перемещение. Чем меньше размеры взвешенной частицы, тем вероятнее, что удары об нее частиц среды не будут скомпенсированы. Частицы того же размера в воздухе будут совершать более хаотичное движение, чем они же в воде: вязкость среды определяет характер броуновского движения.

Итак, броуновское движение взвешенных частиц подтвердило существование структурных частиц вещества и их непрерывное, хаотическое движение. Вместе с тем, это явление и его теоретическое объяснение свидетельствовало о реальности флуктуаций, как физических явлений, связанных с отклонением значений физических величин от их средних, равновесных, вероятностных значений.

В заключение рассмотрения данного вопроса отметим, что по результатам наблюдения квадрата среднеквадратичного смещения, знания размеров взвешенных частиц, вязкости среды и температуры можно рассчитать постоянную Больцмана κ. Эта величина играет важную роль во всех разделах современной физики. Она связана с реальностью молекул (атомов) и их непрерывным движением. Вспомним хотя бы классическую теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы, или соотношение между термодинамической и статистической температурами, или выражение для универсальной газовой постоянной и т.д.

Расчет точности простейшего измерительного прибора

В качестве простейшего примера расчета неточности измерения, обусловленного флуктуационными движениями структурных частиц прибора, возьмем микровесы, схема которых представлена на Рис5.

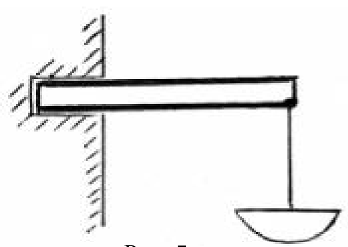

Рис. 5.

Неточность взвешивания может быть определена так:

$$\Delta P = \Delta(mg).$$

Весы окажутся в равновесии, когда вес грузика уравновеситься упругой силой, возникающей в стерженьке:

$$P = F_{упр}.$$

Соответственно, неточность взвешивания ΔP должна уравновешиваться неточностью упругой силы: $\Delta(mg) = a\Delta x$, где Δx - неточность растяжения стерженька весов, обусловленная флуктуационными движениями его структурных частиц.

Итак, мы имеем:

$$\Delta(mg) = a\Delta x. \qquad (63)$$

В результате дополнительной флуктуационной деформации стерженек весов будет обладать (согласно классической теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы) дополнительной энергией:

$$\overline{\Delta E} = \frac{1}{2} a \overline{(\Delta x)^2} = \frac{1}{2} \kappa T,$$

где κ – постоянная Больцмана.

Определим из этого соотношения

$$\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}} = \sqrt{\frac{kT}{a}} \tag{64}$$

и подставим в (63):

$$\Delta(mg) = \sqrt{a\, kT}\ . \tag{65}$$

Как и следовало ожидать, неточность взвешивания, обусловленная флуктуационными явлениями в стерженьке, тем больше, чем выше температура, при которой находятся микровесы. Формула (65) определяет наименьший вес, который может быть измерен нашими микровесами. Читателю предоставляется возможность самостоятельно проанализировать формулы (64) и (65) относительно зависимости соответствующих величин от коэффициента упругости стерженька.

Расчет флуктуаций термодинамических величин

Существуют разные методы определения флуктуаций термодинамических величин. Мы воспользуемся распределением Гиббса, тем самым сохраняя объединяющую идею всего курса.

Флуктуация энергии

В качестве меры флуктуации возьмем квадрат средней квадратичной флуктуации, введенной нами при помощи формулы (59).

Для расчета членов этого выражения воспользуемся стандартной формулой расчета среднего значения любой физической величины, применительно к энергии она принимает вид:

$$\overline{E} = \frac{\int E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\Gamma}{Z}, \quad Z = \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\Gamma.$$

Составим производную по температуре от $\overline{E}$:

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = \frac{1}{Z} \cdot \frac{1}{kT^2} \int E^2 \exp\left(-\frac{E}{kT} \right) d\Gamma - \int E \exp\left(-\frac{E}{kT} \right) d\Gamma \cdot \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{Z},$$

где

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{Z} = \frac{1}{Z^2} \cdot \frac{1}{kT^2} \int E \exp\left(-\frac{E}{kT} \right) d\Gamma \ .$$

Или:

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = \frac{1}{\kappa T^2} \overline{E^2} - \frac{1}{\kappa T^2} \left(\overline{E} \right)^2,$$

откуда

$$\overline{E^2} - \overline{E}^2 = \kappa T^2 \frac{\partial \overline{E}}{\partial T}. \qquad (66)$$

Составим квадрат относительной флуктуации:

$$\frac{\overline{E^2} - \overline{E}^2}{\overline{E}^2} = \frac{\kappa T^2 \dfrac{\partial \overline{E}}{\partial T}}{\overline{E}^2}. \qquad (67)$$

Так как энергия системы пропорциональна числу частиц системы, соответственно и производная от полной энергии системы по температуре тоже пропорциональна числу частиц, то получаем, что относительная флуктуация

$$d(E) \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \qquad (68)$$

Мы получили важный результат, справедливый для флуктуации любой термодинамической величины:

*Относительная флуктуация тем меньше, чем из большего числа частиц состоит систем*а.

Из выражения для квадрата средней квадратичной флуктуации (66) следует еще один вывод, справедливый для флуктуаций всех термодинамических величин:

Средне квадратичная флуктуация пропорциональна абсолютной температуре и стремиться к нулю при $T \to 0$, что естественно, так как флуктуации обусловлены непрерывным, хаотическим движением структурных частиц статистических систем, которое уменьшается с уменьшением температуры.

Флуктуация давления (*при постоянном объеме*)

Применим стандартную формулу для нахождения среднего значения давления в статистической системе:

$$\bar{p} = \frac{1}{Z}\int p\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)d\Gamma = \frac{1}{Z}\int\left(-\frac{\partial E}{\partial V}\right)\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)d\Gamma, \qquad (69)$$

где использовано термодинамическое соотношение

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial E}{\partial V} = -p.$$

Перепишем соотношение (69) так:

$$\bar{p}\,Z = \int\left(-\frac{\partial E}{\partial V}\right)\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)d\Gamma\ . \qquad (70)$$

Возьмем от обеих сторон равенства (70) производную по объему:

$$Z\frac{\partial\,\bar{p}}{\partial V} + \bar{p}\frac{1}{kT}\int\left(-\frac{\partial E}{\partial V}\right)\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)d\Gamma =$$

$$= \int\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)d\Gamma + \frac{1}{kT}\int\left(-\frac{\partial E}{\partial V}\right)\left(-\frac{\partial E}{\partial V}\right)\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)d\Gamma\ .$$

Умножим обе стороны этого выражения на $\frac{kT}{Z}$, это позволит нам составить квадрат средней квадратичной флуктуации давления :

$$\overline{p^2} - \bar{p}^2 = \kappa T\left(\frac{\partial\,\bar{p}}{\partial V} + \overline{\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}}\right) = kT\left(\frac{\partial\,\bar{p}}{\partial V} - \overline{\frac{\partial p}{\partial V}}\right), \qquad (71)$$

соответственно и квадрат относительной флуктуации:

$$d^{\,2} = \frac{\overline{p^2} - \bar{p}^2}{\bar{p}^2} = \frac{\kappa T}{\bar{p}^2}\left(\frac{\partial\,\bar{p}}{\partial V} - \overline{\frac{\partial p}{\partial V}}\right)\ . \qquad (72)$$

Учтем, что $\bar{p} = p$, т.е. совпадает со значением измеряемой величины, которое входит в уравнение состояния. В случае идеального газа – это уравнение Клапейрона: $pV = NkT$. Составим

$$\frac{1}{p^2}\frac{\partial p}{\partial V}=\frac{1}{p^2}\left(-\frac{NkT}{V^2}\right)=\frac{1}{p^2}\left(-\frac{p}{V}\right)=-\frac{p}{pNkT}\sim\frac{1}{N}. \qquad (73)$$

Таким образом, из соотношений (71), (72) и (73) следует, что флуктуация уменьшается с уменьшением температуры и с увеличением числа структурных частиц статистической системы. Отметим еще одну особенность в формулах (71) и (72). Так как левые стороны этих выражений – положительные величины, а $\frac{\partial p}{\partial V}<0$, то $\left(-\frac{\partial \overline{p}}{\partial V}\right)$ должно быть больше нуля и по модулю превышать первый отрицательный член справа.

Флуктуация объема

Все математические действия, произведенные в предыдущих рассмотрениях флуктуаций энергии и давления, повторяются и при нахождении флуктуации объема.

Составим стандартную формулу для расчета среднего значения объема, записав ее так:

$$\overline{V}\cdot Z=\int V\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)d\Gamma. \qquad (74)$$

Составим от (74) производную по давлению:

$$Z\frac{\partial\overline{V}}{\partial p}+\overline{V}\frac{\partial Z}{\partial p}=\frac{\partial}{\partial p}\int V\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)d\Gamma=\int V\left(-\frac{1}{kT}\right)\frac{\partial E}{\partial p}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)d\Gamma=$$

$$=-\frac{1}{kT}\int V^2\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)d\Gamma. \qquad (75)$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial Z}{\partial p}=-\frac{1}{kT}\int V\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)d\Gamma,$$

получаем:

$$\overline{V^2}-\overline{V}^2=-kT\frac{\partial\overline{V}}{\partial p}. \qquad (76)$$

Соответственно:

$$d^2 = \frac{\overline{V^2} - \bar{V}^2}{\bar{V}^2} = -\frac{kT}{V^2} = \frac{kT}{V}\left(-\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}\right) = \frac{kT}{V}c, \qquad (77)$$

где учтено, что $\bar{V} = V$ и c – коэффициент сжимаемости.

Легко установить, что при уменьшении температуры флуктуация уменьшается и стремиться к нулю при достижении T=0K, а также, что она обратно пропорциональна числу частиц системы.

Примечание: читатель не должен забывать, что абсолютный нуль недостижим (3-е начало термодинамики!), в курсе "Квантовая механика" решается задача о квантовом гармоническом осциляторе и утверждается существование так называемых нулевых колебаний. Это означает, что с т. з. квантовой механики должны быть флуктуации и при T=0 K! Известно, что модель "Большого взрыва", с которого началось развитие Вселенной, это результат гигантской флуктуации физического вакуума- особого состояния материи.

"Ультрафиолетовая катастрофа"

К концу XIX века в физике возник кризис в связи с двумя проблемами:1. Проблема электромагнитного эфира; 2. Проблема с теоретическим обоснованием законов излучения нагретых тел.

Проблема эфира была связана с невозможностью экспериментально обнаружить эту гипотетическую среду, которая к тому же должна была проявлять противоречивые свойства. Кризис был преодолен в 1905 году, когда А. Эйнштейн отказался от эфира как носителя электромагнитных колебаний и признал за электромагнитным полем самостоятельной физической реальности. Сформулировав два принципиально новых постулата, А. Эйнштейн построил новую физическую теорию свойств пространства, времени и движения – специальную теорию относительности.

Вторая проблема, связанная с излучением нагретых тел, привела к так называемой "ультрафиолетовой катастрофе". Дело обстояло в следующем. В конце XIX в. экспериментально были установлены законы излучения "абсолютно черного тела" - идеализированного объекта, вводимого при рассмотрении излучения нагретых тел. Под "абсолютно черным телом" понималось тело, которое полностью поглощает упавшее на него электромагнитные волны. Для такого идеализированного объекта были установлены следующие законы:

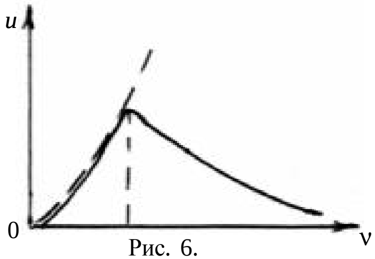

Рис. 6.

1. Закон Стефана – Больцмана; 2. Закон Вина; 3. Законы Кирхгофа.

На Рис.6 графически (сплошная линия) представлена экспериментально найденная зависимость плотности излучения от частоты. Однако теоретические расчеты Релея и Джинса приводили к иной зависимости (пунктирная линия): при возрастании частоты плотность излучения неограниченно возрастала (при переходе к ультрафиолетовым частотам). Именно этот результат теории и получил название "ультрафиолетовой катастрофы".

Выясним природу "ультрафиолетовой катастрофы", это позволит нам сознательно принять новый подход к проблеме излучения нагретых тел, предложенного немецким физиком Максом Планком в конце XIX века, 14 декабря 1900 года, когда он выступил на заседании немецкого физического общества.

В качестве модели "абсолютно черного тела" возьмем отверстие в некоторой замкнутой полости, внутри которой, в результате многократных отражений электромагнитных волн от стенок полости, установились стоячие волны (причем, на самих стенках возникают узлы стоячих волн). Если температура стенок полости постоянна, то говорят, что излучение внутри находится в статистическом равновесии со стенками полости, внутри полости существует равновесное излучение. Опираясь на положения классической статистической физики, выведем формулу Релея – Джинса, приведшую к "ультрафиолетовой катастрофе". Свяжем систему отсчета с полостью, которую выберем в виде куба с ребром *l*. Начало координат совместим с одной из вершин полости. Направив из начала координат произвольный луч, утверждаем, что в направлении луча устанавливается стоячая волна при условии, что вдоль осей координат укладывается целое число полуволн.

Математически это условие запишется так

$$\begin{aligned} l\cos a &= n_1\frac{l}{2}, \\ l\cos b &= n_2\frac{l}{2}, \qquad (*) \\ l\cos g &= n_3\frac{l}{2}, \end{aligned}$$

где l – длина ребра куба, a, b, g - углы, которые направление фронта образует с осями координат, n_1, n_2, n_3 - целые положительные числа.

Возведем соотношения (*) в квадрат и сложим:

$$l^2\left(\cos^2 a + \cos^2 b + \cos^2 g\right) = \frac{l^2}{4}\left(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2\right).$$

Выражение, стоящее в скобках в левой стороне равенства, равно единице (теорема стереометрии), тогда:

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{4l^2}{l^2}. \qquad (**)$$

Равенство (**) можно рассматривать как уравнение сферы в пространстве целых чисел n_i с радиусом

$$R = \frac{2l}{l} = \frac{2ln}{c},$$

откуда

$$dR = \frac{2l}{c}dn.$$

Подсчитаем, сколько стоячих волн возникает в интервале частот от n до $n + dn$. Единичный объем в пространстве целых чисел n_i получается, если каждое из этих чисел изменить на единицу. Будем считать, что стоячих волн с указанным интервалом частот будет столько, сколько единичных объемов содержится в шаровом слое dR (это следует из того, что каждый набор чисел n_i, отличающихся друг от друга на единицу, соответствует одной стоячей волне):

$$dn_n = 4pR^2dR = 4p\frac{4l^2n^2}{c^2}\frac{2l}{c}dn = 8\frac{4pl^3n^2}{c^3}dn.$$

Однако, нас интересуют только те стоячие волны, которые соответствуют целым *положительным* значениям чисел n_i, которые расположены только в одном октанте координатной системы, начало которой совмещено с центром сферы. Вместе с тем учтем, что в любом направлении могут распространятся две электромагнитные волны, плоскости поляризации которых взаимно перпендикулярны.

Итак, окончательно для числа стоячих волн в 1/8 сферического слоя получаем:

$$dn_n = \frac{8p\, l^3 n^2}{c^3} dn. \qquad (78)$$

Было установлено, что полученное выражение не зависит ни от формы объема, в котором образуются стоячие волны, ни от природы этих волн. Ниже мы воспользуемся этим при рассмотрении энергоемкости твердых тел. А далее применим формулу (78) для единичного геометрического объема, для чего разделим выражение (78) на l^3:

$$dN_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu. \qquad (79)$$

Далее применим классическую теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы и, сопоставляя каждой стоячей волне классический гармонический осцилятор (излучающий атом стенок полости), умножим выражение (79) на $кT$:

$$du_n = \frac{8p\, n^2}{c^3} kT \cdot dn\ . \qquad (80)$$

Чтобы подсчитать плотность равновесного излучения, частоты которого изменяются в пределах от 0 до ∞, нужно выражение (80) проинтегрировать:

$$u = \frac{8p\, kT}{c^3} \int_0^\infty n^2 dn. \qquad (81)$$

Формула (81) носит название формулы Релея – Джинса. Как видно из ее выражения, интеграл расходится на верхнем пределе, что физически бессмысленно. Именно поэтому вся проблема получила образное название “ультрафиолетовой катастрофы”. Только при малых частотах формула Релея – Джинса дает совпадение с экспериментом, из которого следует, что при увеличении частоты плотность излучения, достигнув максимум, начинает экспоненциально спадать.

Все математические действия не вызывают возражений. Однако применение классической теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы приводит к противоречию опыту, согласно которому (закон Стефана - Больцмана) энергия излучения пропорциональна не первой, а четвертой степени абсолютной температуры.

Тупиковую ситуацию, возникшую в проблеме излучения нагретых тел, удалось преодолеть в 1900г (конец Х1Х в) немецкому физику Максу Планку, к изложению теории которого мы переходим в следующем вопросе.