

6. Найти связь между изотермической сжимаемостью  $\gamma_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  и адиабатической сжимаемостью  $\gamma_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$ . Используя (31,7), имеем

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S + \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T.$$

С помощью формулы (30,8) и равенства

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

получаем

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S - \frac{T}{C_p} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S - \frac{TV^2\alpha^2}{C_p},$$

или

$$\gamma_T = \gamma_S + \frac{TV\alpha^2}{C_p}. \quad (31,16)$$

### § 32. Определение термодинамических величин методами статистической физики

Для определения введенных нами термодинамических величин существуют две возможности:

- 1) вычисление их методами статистической физики,
- 2) нахождение их на основе некоторых тепловых измерений.

Мы начнем с разбора методов вычисления термодинамических величин.

Как видно из формулы (21,3), внутренняя энергия любого тела может быть найдена, если известна его функция состояний  $Z$ . Согласно (24,8) энтропия также требует для своего нахождения вычисления функции состояний.

Подставляя в определение свободной энергии значение  $S$  по (24,8), имеем

$$F = E - TS = -kT \ln Z. \quad (32,1)$$

Выражение  $\hat{F}$  через  $Z$  оказывается особенно простым.

Напишем еще явное выражение для давления. Согласно (22,5) и (22,3) можно написать

$$-p \delta V = \sum (\omega_i \delta e_i)_{\omega_i},$$

откуда

$$p = - \frac{\sum \frac{\partial e_i}{\partial V} e^{-\frac{e_i}{\theta}} \Omega(e_i)}{Z}. \quad (32,2)$$

При этом мы воспользовались тем, что распределение вероятностей остается неизменным, и подставили его явное выражение. Формулу (32,2) можно переписать в стандартном виде, выразив ее через функцию состояний  $Z$ . Для этого заметим, что

$$\frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{\theta}} \Omega(\epsilon_i) = -\frac{1}{\theta} \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{\theta}} \frac{\partial \epsilon_i}{\partial V} \Omega(\epsilon_i). \quad (32,3)$$

Поскольку  $\Omega(\epsilon_i)$  представляет число состояний с данной энергией, оно не зависит от объема системы и его не нужно дифференцировать.

Из (32,3) следует:

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = -\frac{1}{\theta Z} \sum \frac{\partial \epsilon_i}{\partial V} e^{-\frac{\epsilon_i}{\theta}} \Omega(\epsilon_i). \quad (32,4)$$

Сравнивая (32,4) и (32,2), мы видим, что давление может быть представлено в виде

$$p = \theta \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V}. \quad (32,5)$$

Сопоставляя выражение (32,5) с выражением (32,1) для свободной энергии, находим в соответствии с (29,8)

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (32,6)$$

Из формулы (32,6) следует, что, зная функцию состояний системы  $Z$ , можно найти уравнение состояния системы. Действительно, поскольку  $F = f(V, T)$ , формула (32,6) устанавливает связь между давлением, объемом и температурой системы.

Из хода доказательства видно, что никоим образом нельзя отождествить среднее значение производной  $\frac{\partial \epsilon_i}{\partial V}$ , т. е.  $\frac{\partial \bar{\epsilon}_i}{\partial V}$ , с производной по объему от средней энергии  $\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial V}$ , т. е.  $\frac{\partial E}{\partial V}$ . Последняя величина в силу (30,10) и (29,8), очевидно, равна

$$\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left( F - T \frac{\partial F}{\partial T} \right) = -p + T \frac{\partial p}{\partial T}.$$

В дальнейшем изложении важную роль будет играть термодинамический потенциал Гиббса  $\Phi$ . Найдем его статистическое выражение. Из определения термодинамического потенциала следует, что, в отличие от свободной энергии, он является функцией давления, а не объема. Иными словами,  $\Phi$  является функцией обобщенной силы  $\Lambda = p$ , а не обобщенной координаты

$\lambda = V$ . Именно с этим обстоятельством связана важная роль  $\Phi$  в термодинамике — на опыте проще поддерживать постоянное значение давления и других обобщенных сил, чем объема и соответствующих обобщенных координат.

Для получения статистического выражения для  $\Phi$  необходимо найти зависимость функции состояний  $Z$  от обобщенной силы (давления  $p$ ) как независимой переменной, т. е.

$$Z = Z(T, p).$$

В ходе предыдущего изложения мы считали, что энергетические уровни системы зависели от параметра  $\lambda$ , т. е.  $\epsilon_i = \epsilon_i(\lambda)$ . Теперь мы будем считать переменной силу  $\Lambda$ , а значение  $\lambda$  — функцией  $\Lambda$ .

Рассмотрим в качестве примера сосуд с идеальным газом, обладающий подвижной стенкой. Если независимой переменной является внешний параметр — объем сосуда, системой является газ в сосуде. Если же независимой переменной является действующая сила — внешнее давление, подвижную стенку следует включить в состав системы.

Таким образом, подсистему образуют  $N$  молекул газа и подвижная стенка сосуда, так что всего подсистема будет иметь  $3N+1$  степеней свободы. Состояние ее будет характеризоваться координатами и импульсами всех молекул, а также положением и импульсом подвижной стенки.

На подвижную стенку будет действовать давление  $p$ . Изменение давления будет приводить к изменению объема системы. Последнее в свою очередь приводит к смещению энергетических уровней системы. Напишем энергию системы (газ + подвижная стенка) в виде

$$\epsilon_i(p) = \epsilon_i + (\epsilon_{\text{кин}} + \epsilon_{\text{пот}}),$$

где  $\epsilon_i$  — энергия газа и  $(\epsilon_{\text{кин}} + \epsilon_{\text{пот}})$  — энергия стенки.

Для нахождения потенциальной энергии стенки  $\epsilon_{\text{пот}}$  заметим, что работа, совершаемая над системой при изменении внешнего давления  $p$  на величину  $\delta p$ , равна

$$\delta W_p = -V\delta p.$$

Поэтому для  $\epsilon_{\text{пот}}$  можно написать

$$\epsilon_{\text{пот}} = Vp.$$

Кинетической энергией теплового движения стенки  $\epsilon_{\text{кин}}$  можно пренебречь по сравнению с кинетической энергией молекул газа (поскольку число последних весьма велико). Поэтому окончательно имеем

$$\epsilon_i(p) = \epsilon_i + pV.$$

Функция состояний системы имеет вид

$$Z(p, T) = \int \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i + pV}{kT}} \Omega(\varepsilon_i) dV, \quad (32,7)$$

где суммирование ведется по всем уровням системы (значение  $\varepsilon_i$  зависит от  $V$ ), а интегрирование — по всему объему системы. По аналогии с (32,1) можно написать

$$\Phi = -kT \ln Z(p, T). \quad (32,8)$$

Формула (32,8) показывает, что логарифмы функции состояний представляет свободную энергию в широком смысле:  $F$  в случае переменной  $V$  и  $\Phi$  в случае переменной  $p$ . Поскольку в предыдущих рассуждениях не фигурировали конкретная природа системы, а также характер обобщенной силы, полученное выражение для  $\Phi$  остается справедливым для любой системы и при любой обобщенной силе.

Из формулы (32,8) можно найти средний объем системы

$$V = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T = -kT \frac{\partial \ln Z(p, T)}{\partial p}. \quad (32,9)$$

Найденные нами соотношения позволяют непосредственно выразить термодинамические функции — внутреннюю энергию тела, его свободную энергию, энтропию и давление через функцию состояний  $Z$ . Значение функций состояний определяется молекулярными свойствами системы — ее возможными энергетическими состояниями, а также температурой  $T$  и объемом или давлением.

Таким образом, мы приходим к важному выводу. Статистическая физика позволяет находить значения термодинамических величин чисто расчетным путем, если только известны энергетические уровни системы и статистические веса соответствующих состояний.

Однако роль и значение статистической физики не сводятся к этому весьма важному, но все же частному результату. Она позволяет придать термодинамическим величинам и понятиям более глубокий смысл и вскрывает физические законы, лежащие в основе термодинамического поведения системы. Так, мы видели, что понятия термодинамической энергии, работы, энтропии и количества тепла получили ясную физическую интерпретацию. Все эти понятия были связаны с молекулярными процессами, происходящими в системе. В полученных нами формулах нашло математическое выражение общее утверждение о том, что теплота является формой движения.

Правда, до сих пор мы не рассматривали конкретных физических систем, не детализировали характера молекулярного

движения и квантовых состояний системы. Конкретизации найденных закономерностей будут посвящены следующие главы, в которых общие законы статистической физики будут применены к различным физическим системам.

Та общность, с которой мы формулировали статистические законы, имеет очень существенные преимущества. Именно, благодаря общности статистических законов, найденных первоначально для систем, подчиняющихся законам классической механики, они и поныне нисколько не устарели и подверглись лишь незначительным видоизменениям, связанным с заменой классических систем квантовыми. Эта же общность законов статистической механики позволила не ограничивать круг ее рассмотрения чисто тепловыми процессами, которые составили первоначальную основу статистики, но включить в него самые разнообразные свойства вещества — электрические, магнитные, химические и т. п. Эти свойства вещества будут рассмотрены в ч. IV книги. Пока же мы ограничимся изучением тепловых свойств вещества.

### § 33. Определение термодинамических величин из опытных данных

Рассмотрим теперь общие методы нахождения термодинамических величин из опытных данных. Прежде чем перейти к термодинамическим потенциалам, обсудим вопрос об установлении шкалы абсолютной температуры. Для получения этой шкалы необходимо найти некоторую взаимосвязь между абсолютной температурой и эмпирической температурой, измеряемой в произвольной шкале любым термометром.

Найдем связь между величинами  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$  и  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$ , воспользовавшись формулой (31,7):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.$$

Пользуясь (24,6) и (30,7), имеем

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Пусть теперь температура измеряется в произвольной эмпирической шкале температур  $t$ , для которой можно написать

$$t = f(T) \quad \text{или} \quad T = \varphi(t).$$

где  $f$  — неизвестная функция. Тогда, очевидно,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_t, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V \frac{dt}{dT}.$$