

# Частина I

## Вступ до теплової фізики

# Тема 1. Задача про випадкові блукання

## §1.1. Мікростани і макростани

Математика підрахунку способів упорядкування речей називається комбінаторикою, і цей розділ починається з короткого ознайомлення з цією темою.

Припустимо, що я перекидаю три монети: 50 копійок, 1		
Н	Н	Н
Н	Н	Т
Н	Т	Н
Т	Н	Н
Н	Т	Т
Т	Н	Т
Т	Т	Н
Т	Т	Т

Рис. 0.0.1. Перелік всіх можливих мікростанів для системи, що складається з трьох монет (де Н - це орел, а Т - решка).

Цим методом грубої сили ми рахуємо вісім можливих результатів. Якщо монети чесні, кожен результат однаково вірогідний, тому ймовірність отримати три орла (Н) або три решки (Т) =  $1/8$ . Існує три різних способи отримати два орла і решку, тому ймовірність отримати рівно два орла становить  $3/8$ , як і ймовірність отримати рівно одного орла і дві решки.

Кожен з восьми можливих результатів називається мікростаном. Взагалі, для уточнення мікростану системи ми повинні вказати стан кожної окремої частинки, в даному випадку стан кожної монети. Якщо ми загалом визначимо стан системи, просто сказавши, скільки там є орлов чи решок, то це називається макростаном.

Звичайно, якщо ви знаєте мікростан системи (скажімо ННТ), то ви також знаєте її макростан (в даному випадку два орла). Але зворотне не відповідає дійсності: якщо ми знаємо, що є рівно два орла, це не говорить нам про стан кожної монети, оскільки є загалом три мікростани, які відповідають цьому одному макростану. Кількість мікростанів, що відповідають даному макростану, називається кратністю цього макростану (в даному випадку це 3).

Символ, який ми будемо використовувати для кратності, - це літера омега,  $\Omega$ . У прикладі трьох монет  $\Omega(3H) = 1$ ,  $\Omega(2H) = 3$ ,  $\Omega(1H) = 3$  і  $\Omega(0H) = 1$ . Зауважте, що загальна

кратність усіх чотирьох макростанів становить  $1 + 3 + 3 + 1 = 8$ , тобто загальній кількості мікростанів. Ми назовемо цю кількість  $\Omega(all)$ . Тоді можна записати ймовірність будь-якого конкретного макростану:

$$\text{ймовірність } n \text{ орлів} = \frac{\Omega(n)}{\Omega(all)}.$$

Наприклад, ймовірність отримати 2 орла дорівнює  $\Omega(2)/\Omega(all) = 3/8$ . Ми припускаємо, що монети чесні, так що всі з 8 мікростанів однаково вірогідні.

Щоб стало трохи цікавіше, припустимо тепер, що у нас є вже не три монети, а 100 монет. Загальна кількість мікростанів тепер дуже велика:  $2^{100}$ , оскільки кожна із 100 монет має два можливі стани. Однак кількість макростанів становить лише 101: 0 орлів, 1 орел, ..., 100 орлів. А як щодо кратності цих макростанів?

Почнемо з макростану “0 орлів”. Якщо кожна монета знаходиться у стані “решка”, то мікростан системи повністю заданий, тобто  $\Omega(0) = 1$ .

А що робити, якщо є рівно один орел? У стані “орел” може бути перша монета, або друга, або третя тощо, тобто існує рівно 100 можливих мікростанів:  $\Omega(1) = 100$ . Якщо ви спочатку всі монети перегорнуті гербом униз, тоді  $\Omega(1)$  - це кількість можливих способів обрати одну з них, щоб перегорнути.

Щоб знайти  $\Omega(2)$ , рахуйте кількість способів вибору двох монет, які потрібно перегорнути. Є загалом 100 варіантів обрати першу монету, і для кожного з них є 99 варіантів обрати другу монету. Але ви можете вибрати будь-яку пару в будь-якому порядку, тож кількість різних пар становить  $\Omega(2) = 100 \cdot 99/2$ .

Якщо вам потрібно перегорнути три монети, у вас є 100 варіантів для першої, 99 для другої та 98 для третьої. Але будь-які обрані три монети можуть бути обраними кількома способами: 3 варіанти обрати монету, яку ми перегорнемо першою, 2 варіанти обрати монету, яку ми перегорнемо другою. Таким чином, кількість різних триплетів становить  $\Omega(3) = 100 \cdot 99 \cdot 98/(3 \cdot 2)$ .

Можливо, тепер ви вже можете побачити закономірність. Для  $\Omega(n)$  отримаємо:

$$\Omega(n) = \frac{100 \cdot 99 \dots (100 - n + 1)}{n \dots 2 \cdot 1}.$$

Знаменник - це просто  $n$ -факторіал, позначається  $n!$ . Ми також можемо записати чисельник за допомогою факторіалів як  $100!/(100 - n)!$ .

Таким чином можна записати загальну формулу:

$$\Omega(n) = \frac{100!}{n!(100 - n)!} \equiv \binom{100}{n}.$$

Останній вираз - це просто стандартна аббревіатура для біноміального коефіцієнта - це кількість різних способів вибору  $n$  елементів із 100, або кількість “комбінацій” із  $n$  елементів, вибраних серед 100 елементів.

Якщо у нас є  $N$  монет, кратність макростану з  $n$  орлів дорівнює:

$$\Omega(N, n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \equiv \binom{N}{n}.$$

Це кількість способів вибрати  $n$  об'єктів із загальної кількості  $N$  об'єктів.

## §1.2. Класична модель парамагнетика

Можливо, вам цікаво, яке відношення має цей безглуздий приклад з перевертанням монет до фізики. Не надто багато, але насправді є важливі фізичні явища, для яких математика (комбінаторика) буде такою самою. Мабуть, найголовнішим з них є парамагнетик з двома станами.

Всі речовини якось реагують на магнітне поле через електричну природу електронів та атомних ядер. Парамагнетик - це матеріал, в якому частинки, що входять до його складу, діють як крихітні голки компаса, які прагнуть вирівнюватися паралельно будь-якому зовнішньому магнітному полю. (Якщо частинки досить сильно взаємодіють між собою, матеріал може намагнічуватися навіть без будь-якого зовнішнього поля. В такому випадку ми називаємо його феромагнетиком, за найвідомішим прикладом, залізом. Парамагнетизм, навпаки, є магнітним вирівнюванням, яке триває лише тоді, коли застосовується зовнішнє магнітне поле.)

Ми будемо називати окремі магнітні частинки диполями, оскільки кожна має свій власний вектор дипольного моменту. На практиці кожен диполь може бути окремим електроном, групою електронів в атомі або атомним ядром. Для будь-якого такого мікроскопічного диполя квантова механіка дозволяє проєкції вектора дипольного моменту на будь-який напрям приймати лише певні дискретні значення - ніякі проміжні значення не допускаються. У найпростішому випадку допускаються лише два значення: одне позитивне, а друге негативне.

В такому випадку ми маємо парамагніт із двома станами, в якому кожна “стрілка компаса” може мати лише дві можливі орієнтації, паралельну або антипаралельну прикладеному полю.

Тепер про комбінаторику. Давайме визначимо  $N_{\uparrow}$  як кількість елементарних диполів, що спрямовані вгору (у певний час), і  $N_{\downarrow}$  - кількість диполів, що спрямовані вниз. Тоді загальна кількість диполів дорівнює  $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ , і ми будемо вважати це число фіксованим. Ця система має один макростан для кожного можливого значення  $N_{\uparrow}$ , від 0 до  $N$ . Кратність будь-якого макростану задається за тією ж формулою, що і в прикладі з підкиданням монет:

$$\Omega(N_{\uparrow}) = \binom{N}{N_{\uparrow}} = \frac{N!}{N_{\uparrow}!N_{\downarrow}!}.$$

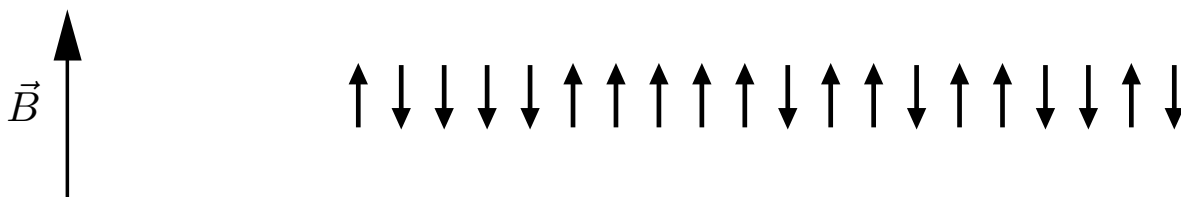


Рис. 0.0.2. Символічне уявлення двостанового парамагнетика, у якому кожний елементарний диполь може бути спрямований або паралельно, або антипаралельно зовнішньому магнітному полю.

Зовнішнє магнітне поле справляє крутий момент на кожен маленький диполь, намагаючись спрямувати його паралельно полю. Якщо зовнішнє поле спрямоване вгору, тоді стан “диполь вгору” має менше енергії, ніж “диполь униз”, оскільки треба докласти енергію, щоб перегорнути його згори вниз.

Загальна енергія системи (нехтуючи взаємодією між диполями) визначається загальною кількістю диполів “вгору” і диполів “униз”, тому задати макростан, в якому знаходиться система - це те саме, що задати її загальну енергію. Насправді, майже у всіх фізичних прикладах, макростан системи характеризується, принаймні частково, її загальною енергією.

### §1.3. Задача про випадкові блукання

При подальшому обговоренні основних концепцій ймовірності буде корисним запам'ятати конкретний простий, але важливий ілюстративний приклад - так звану “проблему випадкових блукань”. У своїй простій ідеалізованій формі ця проблема може бути сформульована наступним традиційним чином. П'яний починає рух від ліхтарного стовпа на вулиці. Кожен його крок має однакову довжину  $l$ . Однак людина настільки п'яна, що напрямок кожного кроку - вправо чи вліво - зовсім не залежить від попереднього кроку. Все, що можна сказати, що кожен раз, коли людина рухається, ймовірність того, що крок буде зроблено праворуч дорівнює  $p$ , а ймовірність того, що крок буде зроблено ліворуч, дорівнює  $q = 1 - p$ . (У найпростішому випадку  $p = q$ , але в загальному випадку  $p \neq q$ . Наприклад, вулиця може бути нахилена по відношенню до горизонталі, так що крок вниз по схилу праворуч ймовірніший, ніж крок вліво вгору схилом.)

Виберіть вісь  $x$  вздовж вулиці так, що  $x = 0$  - це положення точки відліку, тобто ліхтарного стовпу. Очевидно, що оскільки кожен крок має довжину  $l$ , то розташування людини вздовж осі  $x$  повинно мати вигляд  $x = ml$ , де  $m$  - ціле число (позитивне та негативне). Тоді інтерес представляє наступне питання: після того, як людина зробить  $N$  кроків, яка ймовірність того, що вона знаходиться у положенні  $x = ml$ ? Таке

статистичне формулювання проблеми знову має на увазі, що розглядається дуже велике число  $N$  однакових чоловіків, що стартують з однакових ліхтарних стовпів. (В якості альтернативи, якщо ситуація не змінюється з часом, наприклад, якщо чоловік не твєрезіє поступово, можна також повторити той же експеримент  $N$  раз з однією і тією самою людиною.) На кожному кроці виявляється, що частка  $p$  чоловіків зміщується праворуч. Потім запитується, яка частка чоловіків опиниться в положенні  $x = ml$  після  $N$  кроків. Можна легко узагальнити це одновимірне завдання на більш вимірювань, чи то два (п'яний починає рух від ліхтарного стовпа в центрі стоянки), три чи більше. Знову задається питання про ймовірність того, що після  $N$  кроків людина знаходиться на заданій відстані від початку координат (хоча хоча відстань не має форму  $ml$ , з цілим  $m$ ).

Фізика переважно займається не п'яницями, що хитаються біля ліхтарних стовпів. Але проблема, яку ілюструє ця задача, полягає в тому, щоб скласти  $N$  векторів з однаковими довжинами, але випадковими напрямками (або напрямками, заданими деяким розподілом ймовірності) і потім запитати про ймовірність того, що їх результуюча векторна сума має певну величину та напрямок. Наведемо кілька фізичних прикладів, у яких це питання є доречним.

а. Магнетизм: Атом має спин  $1/2$  і магнітний момент  $\mu$ ; відповідно до квантової механіки його спин може бути спрямований або “вгору”, або “вниз” по відношенню до заданого напрямку. Якщо обидві ці можливості однаково ймовірні, яким буде сумарний магнітний момент  $N$  таких атомів?

б. Дифузія молекули в газі: Дана молекула проходить у трьох вимірах середню відстань  $l$  між зіткненнями з іншими молекулами. Яку відстань вона, ймовірно, пройде після  $N$  зіткнень?

с. Інтенсивність світла від  $N$  некогерентних джерел світла: Амплітуда світла, викликана кожним із джерел, може бути представлена двовимірним вектором, напрямок якого визначає фазу обурення. Тут фази випадкові, а результуюча амплітуда, що визначає загальну інтенсивність світла від усіх джерел, має бути обчислена статистичними методами.

Проблема випадкового блукання ілюструє дуже фундаментальні результати теорії ймовірностей. Методи, що використовуються при вивченні цієї проблеми, потужні та базові, вони повторюються знову і знову у всій статистичній фізиці. Тому дуже повчально отримати гарне уявлення про цю проблему.

Для простоти ми обговоримо проблему випадкових блукань в одному вимірі. Розглянемо рух частинки, що робить послідовні кроки, або переміщення, у певному напрямку. Після  $N$  таких кроків, кожен довжиною  $l$ , частинка буде розташована в точці  $x = ml$ , де  $m$  — ціле число, що лежить у межах  $-N < m < N$ . Ми хочемо обчислити ймовірність  $P_N(x)$  знайти частинку в положенні  $x = ml$  після  $N$  таких кроків. Нехай  $n_1$  позначає кількість кроків праворуч, а  $n_2$  - відповідну кількість кроків ліворуч. Звичайно, загальна кількість кроків

дорівнює  $N = n_1 + n_2$ . Повне переміщення (вимірюється вправо в одиницях довжини кроку) дорівнює  $m = n_1 - n_2$ . Якщо відомо, що в деякій послідовності з  $N$  кроків частинка зробила  $n_1$  кроків вправо, то її повне зміщення також відомо:  $m = n_1 - n_2 = n_1 - (N - n_1) = 2n_1 - N$ . Можна побачити, що якщо  $N$  непарне, то  $m$  також має бути непарним. І навпаки, якщо  $N$  парне,  $m$  також має бути парним.

Наше фундаментальне припущення полягало в тому, що послідовні кроки є статистично незалежними один від одного. Таким чином, можна просто стверджувати, що, незалежно від минулої історії, кожен крок характеризується відповідними ймовірностями:  $p$  - ймовірність того, що крок буде праворуч, і  $q = 1 - p$  - ймовірність того, що крок буде ліворуч. Тепер ймовірність будь-якої заданої послідовності з  $n_1$  кроків праворуч і  $n_2$  кроків ліворуч задається простим множенням відповідних ймовірностей, тобто шляхом  $pp \dots pqq \dots q = p^{n_1} q^{n_2}$ . Але є багато різних можливих способів зробити  $N$  кроків так, щоб загалом  $n_1$  кроків було праворуч і  $n_2$  кроків ліворуч (див. малюнок). Кількість різних можливостей визначається як  $N!/(n_1!n_2!)$ . Отже, ймовірність  $W_N(n_1)$  зробити  $n_1$  кроків праворуч і  $n_2 = N - n_1$  кроків ліворуч (загалом  $N$  кроків), у будь-якому порядку, ми отримуємо, помноживши ймовірність кожної з цих послідовностей на повне число можливих послідовностей таких кроків. Це дає

$$W_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!n_2!} p^{n_1} q^{n_2}.$$

## §1.4. Біноміальний розподіл

Функція ймовірності  $W_N(n_1)$  називається біноміальним розподілом. Причина в тому, що цей вираз схожий на типовий термін, що зустрічається при розкладанні  $(p + q)^N$  згідно з біноміальною теоремою. Дійсно, нагадаємо, що біноміальне розкладання задається формулою

$$(p + q)^N = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}.$$

Ми вже зазначали, що якщо відомо, що частинка виконала  $n_1$  кроків праворуч, а загалом  $N$  кроків, то її повне переміщення  $m$  визначено. Таким чином, ймовірність  $P_N(m)$ , що частинка, знайдена в позиції  $m$  після  $N$  кроків, дорівнює ймовірності  $W_N(n_1)$ , яка знайдена вище, тобто  $P_N(m) = W_N(n_1)$ . Із визначення знаходимо, що  $n_1 = \frac{1}{2}(N + m)$ ,  $n_2 = \frac{1}{2}(N - m)$ . Підстановка цих співвідношень у  $P_N(m)$  дає:

$$P_N(m) = \frac{N!}{[(N+m)/2]![(N-m)/2]!} p^{(N+m)/2} (1-p)^{(N-m)/2}.$$

В особливому випадку, коли  $p = q = 1/2$ , вираз набуває симетричної форми:

$$P_N(m) = \frac{N!}{[(N+m)/2]![(N-m)/2]!} \left(\frac{1}{2}\right)^N.$$

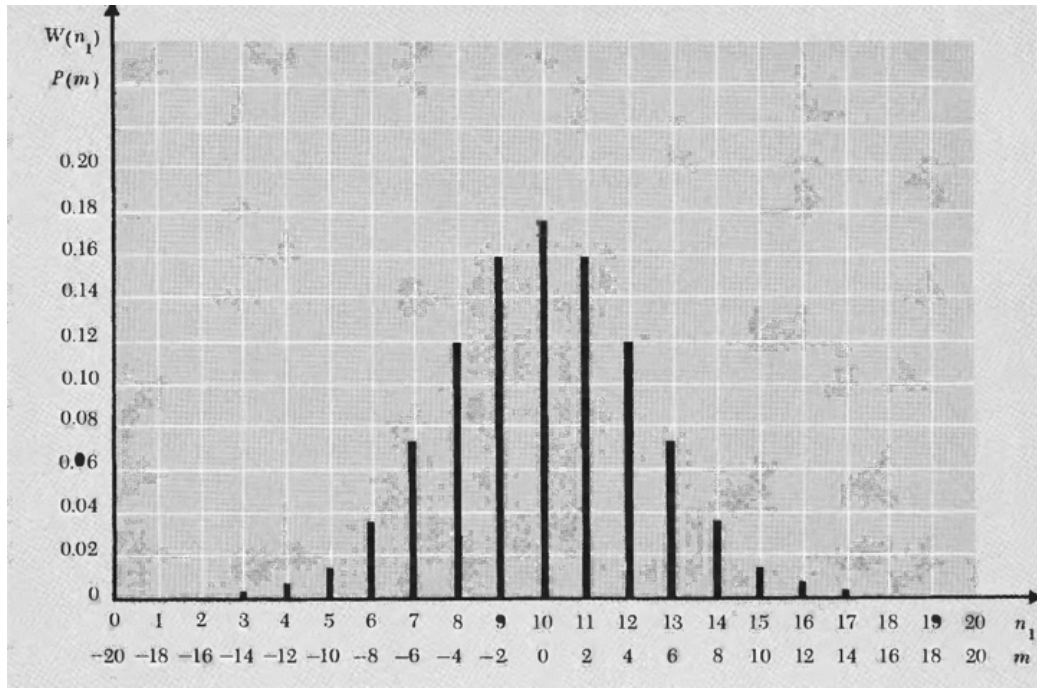


Рис. 0.0.3. Біноміальний розподіл

Знайдемо тепер середні значення для біноміального розподілу. Спочатку перевіримо норміровку, тобто умову

$$\sum_{n_1=0}^N W(n_1) = 1,$$

яка означає, що ймовірність зробити будь-яку кількість кроків праворуч між 0 і  $N$  повинна дорівнювати одиниці. Підставляючи  $W(n_1)$ , дійсно отримуємо:

$$\sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} = (p+q)^N = 1^N = 1,$$

(згідно біноміальної теореми, оскільки  $q \equiv 1-p$ ), що підтверджує результат. Яким буде середнє число  $\bar{n}_1$  кроків праворуч? За визначенням, середнє дорівнює

$$\bar{n}_1 \equiv \sum_{n_1=0}^N W(n_1) n_1 = \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} n_1.$$

Якби не цей додатковий коефіцієнт  $n_1$  у кожному члені останньої суми, це знову було б біноміальним розкладанням і, отже, тривіальною сумою. Множник  $n_1$  псує цю чудову ситуацію. Але існує дуже корисна загальна процедура для поводження з таким додатковим



коефіцієнтом, щоб звести суму до більш простої форми. Давайме розглянемо суто математичне завдання оцінки такої суми, де  $p$  і  $q$  - будь-які два довільних параметра. Тоді можна помітити, що додатковий фактор  $n_1$  може бути отриманий диференціюванням, так що

$$n_1 p^{n_1} = p \frac{\partial}{\partial p} (p^{n_1}).$$

Отже, сума, що нас цікавить, може бути записана у вигляді

$$\begin{aligned} \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} n_1 &= \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \left[ p \frac{\partial}{\partial p} (p^{n_1}) \right] q^{N-n_1} = \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} \left[ \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \right] = p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = pN(p+q)^{N-1}, \end{aligned}$$

де ми змінили порядок підсумовування та диференціювання, а також використали біноміальну теорему. Оскільки цей результат справедливий для довільних значень  $p$  і  $q$ , він має бути вірним і в нашому конкретному випадку, коли  $p$  - деяка задана константа і  $q = 1 - p$ . Тоді  $p + q = 1$ , так що ми отримаємо просто  $n_1 = Np$ . Ми могли б здогадатися про цей результат. Оскільки  $p$  - це ймовірність зробити крок праворуч, середня кількість кроків праворуч при загальній кількості кроків  $N$  дорівнює просто  $Np$ . Очевидно, що середня кількість кроків ліворуч, аналогічно, дорівнює  $n_2 = Nq$ . Природньо,  $n_1 + n_2 = N(p + q) = N$ , що дає правильну загальну кількість кроків. Зміщення (виміряне праворуч в одиницях довжини кроку  $l$ ) дорівнює:  $m = n_1 - n_2$ . Звідси отримуємо для середнього зміщення:

$$\overline{m} = \overline{n_1 - n_2} = \overline{n_1} - \overline{n_2} = N(p - q).$$

Якщо  $p = q$ , то  $m = 0$ . Це має бути так, оскільки тоді є повна симетрія між правим та лівим напрямками.

**Обчислення дисперсії.** Тепер обчислимо  $\sigma_n^2 \equiv \overline{(n_1 - \overline{n_1})^2} = \overline{n_1^2} - \overline{n_1}^2$ . Ми вже знаємо  $\overline{n_1}$ . Таким чином, нам потрібно вирахувати лише  $\overline{n_1^2}$ .

$$\overline{n_1^2} \equiv \sum_{n_1=0}^N W(n_1) n_1^2 = \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} n_1^2.$$

Розглядаючи  $p$  і  $q$  як довільні параметри та використовуючи той самий прийом диференціювання, що і раніше, можна написати

$$n_1^2 p^{n_1} = n_1 \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right) (p^{n_1}) = \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 (p^{n_1}).$$

Отже, сума може бути записана у вигляді

$$\sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 p^{n_1} q^{N-n_1} = \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} =$$

$$\begin{aligned}
&= \left(p \frac{\partial}{\partial p}\right)^2 (p+q)^N = \left(p \frac{\partial}{\partial p}\right) \left[pN(p+q)^{N-1}\right] = \\
&= p \left[N(p+q)^{N-1} + pN(N-1)(p+q)^{N-2}\right].
\end{aligned}$$

Тут нас цікавить випадок, коли  $p+q=1$ . Таким чином, отримаємо просто

$$\overline{n_1^2} = p[N + pN(N-1)] = Np[1 + pN - p] = (Np)^2 + Npq = \bar{n}_1^2 + Npq.$$

І для дисперсії отримаємо результат:

$$\sigma_n^2 = Npq.$$

Величина  $\sigma_n$  є квадратичною по зміщенню. Її квадратний корінь, тобто, середньоквадратичне відхилення  $\Delta^* n_1 \equiv \sigma_n$  є лінійною мірою ширини діапазону, у якому розподілені можливі значення  $n_1$ . Доброю мірою відносної ширини цього розподілу є величина

$$\frac{\Delta^* n_1}{\bar{n}_1} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \sqrt{\frac{p}{q}} \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Зверніть увагу, що зі збільшенням  $N$  середнє значення  $\bar{n}_1$  збільшується як  $N$ , але ширина  $\Delta^* n_1$  збільшується лише як  $\sqrt{N}$ . Отже, відносна ширина  $\Delta^* n_1 / \bar{n}_1$  зменшується зі збільшенням  $N$  як  $1/\sqrt{N}$ .

## §1.5. Задачі до теми 1

*Комбінаторика:*

**Задача 1.1.** Яка ймовірність викинути загалом 6 очок або менше за допомогою трьох шостиграних кісточок?

**Задача 1.2.** Розгляньте гру, у якій бросають шість однакових кісточок. Стан кісточки, що відповідає 6 очкам, ми будемо називати тузом. Знайдіть ймовірність отримати: рівно один туз; принаймні один туз; рівно два тузи.

**Задача 1.3.** Обирається випадкове число від 0 до 1. Яка ймовірність того, що рівно п'ять із його перших десяти десяткових знаків складаються із цифр менше ніж "5"?

**Задача 1.4.** Обчисліть кількість можливих комбінацій з п'яти карт у грі в покер, розданих з колоди, що складається з 52 карт. (Порядок карт в комбінації не має значення). Королівський флеш складається з п'яти найвищих карт (туз, король, королева, валет, 10) однієї (будь-якої) масті. Яка ймовірність отримати королівський флеш з першої спроби?

*Біноміальний розподіл:*

**Задача 1.5.** Розглянемо задачу про випадкові блукання з  $p=q$  і нехай  $m = n_1 - n_2$  позначає сумарне зміщення праворуч. Після загальної кількості кроків  $N$  обчисліть такі середні значення:  $\overline{m}$ ,  $\overline{m^2}$ ,  $\overline{m^3}$  і  $\overline{m^4}$ .

**Задача 1.6.** Розглянемо газ із  $N_0$  невзаємодіючих молекул, що знаходиться у ємності об'ємом  $V_0$ . Сфокусуйте увагу на будь-якій частині  $V$  цього контейнера і позначте кількість молекул, що знаходяться у цій частині, як  $N$ . Кожна молекула з однаковою ймовірністю може бути розташована в будь-якому місці контейнера; отже, ймовірність того, що дана молекула розташована саме в об'ємі  $V_0$ , дорівнює просто

$V/V_0$ . (a) Яке середнє число  $\bar{N}$  молекул, розташованих в об'ємі  $V$ ? Виразіть свою відповідь в термінах  $N_0$ ,  $V_0$  та  $V$ . (b) Знайдіть відносну дисперсію  $(N - \bar{N})^2/\bar{N}^2$  кількості молекул, розташованих в об'ємі  $V$ . Виразіть свою відповідь через  $\bar{N}$ ,  $V$  та  $V_0$ . (c) Якою буде відповідь на питання (b), якщо  $V \ll V_0$ ? (d) Яке значення має приймати дисперсія  $(N - \bar{N})^2$ , якщо  $V \rightarrow V_0$ ? Чи збігається відповідь на питання (b) з цим очікуванням?

**Задача 1.7.** Молекула в газі рухається між зіткненнями на однаковій відстані з однаковою ймовірністю в будь-якому напрямку. Після  $N$  зіткнень, яким буде середньо-квадратичне переміщення  $\overline{R^2}$  молекули від її початкової позиції?

**Задача 1.8.** До резистора  $R$  підключено акумулятор з загальною напругою  $V$ , внаслідок чого в цьому резисторі розсіюється потужність  $P = V^2/R$ . Сама батарея складається з окремих елементів, з'єднаних послідовно, так що  $V$  просто дорівнює сумі електричних напруг  $v$  усіх цих елементів. Однак батарея вже стара, так що не всі елементи знаходяться у бездоганному стані, тобто існує ймовірність  $p$ , що напруга будь-якого окремого елемента має своє нормальне значення  $v$ , і ймовірність  $1 - p$ , що напруга будь-якого окремого елемента дорівнює нулю. Окремі елементи статистично не залежать один від одного. За цих умов обчисліть середню потужність  $P$ , що розсіюється в резисторі, виразивши результат як співвідношення між  $N$ ,  $v$  та  $p$ .

**Задача 1.9.** Розглянемо  $N$  подібних антен, що випромінюють лінійно поляризоване електромагнітне випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda$  і швидкістю  $c$ . Антени розташовані вздовж осі  $x$  на відстані  $\lambda$  одна від одної. На осі  $x$  на великій відстані від антен знаходиться спостерігач. Коли одна антена випромінює, спостерігач вимірює інтенсивність (тобто середню амплітуду електричного поля)  $I$ . (a) Якщо всі антени отримують однакову фазу від одного генератора частоти  $\nu = c/\lambda$ , якою буде загальна інтенсивність, що вимірюється спостерігачем? (b) Якщо всі антени випромінюють з однаковою частотою  $\nu$ , але з повністю випадковими фазами, якою буде середня інтенсивність, що вимірюється спостерігачем? (Підказка: представити амплітуди векторами і вивести спостережувану інтенсивність із отриманої амплітуди.)

# Тема 2. Нормальний розподіл

## §2.1. Розподіл Пуассона

Ймовірність  $W(n)$ , що подія, що характеризується ймовірністю  $p$ , відбудеться  $n$  раз у  $N$  випробуваннях, як було показано, задається біноміальним розподілом

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}.$$

Розглянемо ситуацію, коли ймовірність  $p$  мала ( $p \ll 1$ ) і, відповідно,  $n \ll N$ . (Зауважимо, що якщо  $N$  велике, то  $W(n)$  стає дуже малої при  $n \rightarrow N$  через те, що коефіцієнт  $p^n$  малий, коли  $p \ll 1$ . Отже,  $W(n)$  дійсно помітна лише за  $n \ll N$ ). У такому випадку можна застосувати декілька наближень, щоб звести розподіл до більш простої форми.

Поперше, якщо  $p \ll 1$ , то  $\ln(1-p)$  можна розкласти в ряд Тейлора як  $\ln(1-p) \approx -p$ . Звідси  $\ln(1-p)^{(N-n)} \approx -p(N-n) \approx -Np$ , тобто  $(1-p)^{(N-n)} \approx e^{-Np}$ . Далі, представимо біноміальний коефіцієнт як  $\frac{N!}{(N-n)!} = N(N-1)(N-2)\dots(N-n+1) \approx N^n$  (якщо  $n \ll N$ ). Таким чином, маємо:

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \approx \frac{N^n}{n!} p^n e^{-Np} = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda},$$

де  $\lambda \equiv Np$  - середня кількість подій. Такий розподіл називається розподілом Пуассона.

Як ми бачимо, розподіл Пуассона є приблизною формою біноміального розподілу для малої ймовірності події при дуже великій кількості повторень експерименту. Оскільки ми використовували наближення, потрібно перевірити, чи зберіглося нормування. Знайдемо суму всіх можливих значень ймовірностей  $W(n)$ :

$$\sum_{n=0}^N \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = e^{-\lambda} \sum_{n=0}^N \frac{\lambda^n}{n!} = e^{-\lambda} e^{\lambda} = 1,$$

де ми використали умову, що число  $N$  дуже велике, а експоненційна функція може бути представлена нескінченим рядом  $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$  (суму можна розширити до незкінченості, тому що ймовірність подій, при яких  $n > N$ , фактично дорівнює нулю).

Тепер ми можемо обчислити перші моменти розподілу Пуассона - у першу чергу, середнє та дисперсію. Спочатку знайдемо середнє значення  $n$ :

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N \frac{n \lambda^n e^{-\lambda}}{n!} = \lambda e^{-\lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda} \sum_{n=0}^N \frac{\lambda^n}{n!} = \lambda e^{-\lambda} e^{\lambda} = \lambda.$$

Ми використали той самий прийом, що і для обчислення перших моментів біноміального розподілу.

Щоб знайти дисперсію, потрібно обчислити  $\overline{n^2}$ :

$$\overline{n^2} = \sum_{n=0}^N \frac{n^2 \lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = e^{-\lambda} \left( \frac{\lambda \partial}{\partial \lambda} \right)^2 \sum_{n=0}^N \frac{\lambda^n}{n!} = \lambda^2 + \lambda,$$

звідки ми знаходимо дисперсію:

$$\overline{(\Delta n)^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = \lambda^2 + \lambda - \lambda^2 = \lambda.$$

Таким чином, для розподілу Пуассона і середнє  $\bar{n}$ , і дисперсія  $\overline{(\Delta n)^2}$  дорівнюють просто  $\lambda = Np$ , тобто середній кількості потрібних нам подій, що характеризуються ймовірністю  $p$ . Розподіл Пуассона має багато застосувань у різноманітних фізичних ситуаціях - деякі з них ви можете знайти в задачах наприкінці цієї глави.

## §2.2. Нормальний розподіл

Наведені вище приклади біноміального розподілу були досить простими, щоб не надто навантажувати наші обчислювальні здібності. Але коли досліджувані нами системи включають реальні числа, з біноміальним розподілом зазвичай важко працювати: ми швидко виявляємо, що оцінка біноміального розподілу за допомогою формули Стірлінга стомлива, і ця процедура не дає ніякого реального уявлення про форму  $P(n)$ . Наближення Пуассона, з іншого боку, справедливе лише для малої ймовірності подій. Але у загальному випадку нас цікавить вивчення флуктуацій навколо середнього  $n$ , і виявляється, що для малих відхилень від  $\bar{n}$  біноміальний розподіл може бути апроксимований так званим нормальним розподілом, що також називається наближенням Гауса. Нормальний розподіл є безперервною функцією аргумента і, отже, краще піддається обчисленню. Далі ми розглянемо, як виконується це наближення.

Перша ідея - апроксимувати  $P(n)$  розкладанням у ряд Тейлора навколо  $\bar{n}$  по ступіням  $n - \bar{n}$ . Підгонка ряду Тейлора за набором точок еквівалентна припасуванню многочлена точно по цих точках: многочлен є статечним рядом по  $n - \bar{n}$ . Але біноміальний розподіл може бути мати дуже гострий пік, і цей пік змушує враховувати дуже багато членів ряду Тейлора для забезпечення гарної відповідності. Ми можемо уникнути цієї необхідності, апроксимуючи за допомогою ряду Тейлора не сам розподіл  $P(n)$ , а його логарифм  $P(n)$ , оскільки логарифм буде мати набагато менш гострий пік, ніж сам біноміальний розподіл. Отже, розглянемо функцію  $f(n) \equiv \ln P(n)$ , яку ми вважатимемо безперервною: тобто, дозволимо  $n$  приймати будь-яке дійсне значення, оскільки безперервні функції зазвичай набагато легше аналізувати, ніж дискретні. Тепер розкладемо  $f(n)$  у ряд Тейлора навколо  $\bar{n}$ :

$$f(n) = f(\bar{n}) + f'(\bar{n})(n - \bar{n}) + \frac{1}{2}f''(\bar{n})(n - \bar{n})^2 + \dots$$

Логарифм є функцією, що змінюється повільно, і його можна добре апроксимувати параболою, тобто можна відкинути всю частину ряду Тейлора після члена, що містить  $(n - \bar{n})^2$ . Таким чином, нам потрібні  $f(n)$  та похідні  $f'(\bar{n})$  та  $f''(\bar{n})$ . Згадаймо, що  $f(n) = \ln P(n)$ , тому почнемо з біноміального розподілу, який тепер запишемо як

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n},$$

і візьмемо його логарифм, позбуваючись факторіалів за допомогою правила Стірлінга:

$$\begin{aligned} f(n) &\approx \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! + n \ln p + (N-n) \ln(1-p) \approx \\ &\approx (N + 1/2) \ln N - (n + 1/2) \ln n - (N-n + 1/2) \ln(N-n) \\ &\quad - \ln \sqrt{2\pi} + n \ln p + (N-n) \ln(1-p). \end{aligned}$$

Диференціювання по  $n$  дає

$$f'(n) \approx -\ln n - \frac{1}{2n} + \ln(N-n) + \frac{1}{2(N-n)} + \ln p - \ln(1-p),$$

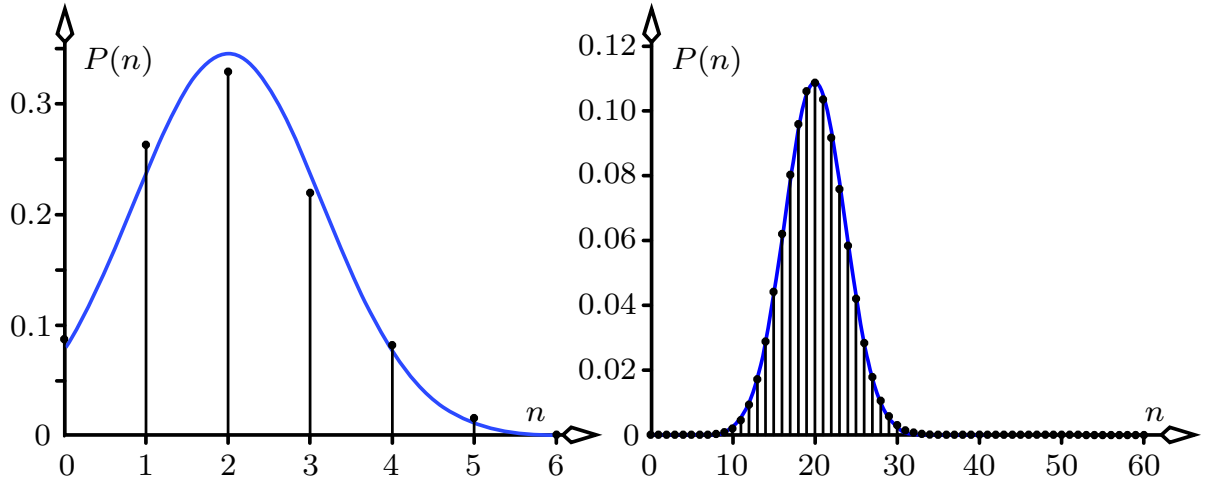


Рис. 0.0.4. Біноміальний розподіл (стебельчасті графіки) та їх гаусові наближення (безперервні криві) для: (ліворуч)  $N = 6$ ,  $p = 1/3$ , та (праворуч)  $N = 60$ ,  $p = 1/3$ .

$$f''(n) \approx -\frac{1}{n} + \frac{1}{2n^2} + \frac{1}{N-n} + \frac{1}{2(N-n)^2}.$$

У статистично цікавих випадках, коли  $p$  не близько до 0 або 1, оцінка функції та її похідних при  $n = \bar{n}$  дає наступне, де ми опускаємо підрядковий індекс  $n$  у дисперсії  $\sigma_n^2$ :

$$f(\bar{n}) \approx -\ln \sqrt{2\pi\sigma^2}, \quad f'(\bar{n}) \approx \frac{2p-1}{2\sigma^2}, \quad f''(\bar{n}) \approx \frac{-1}{\sigma^2}.$$

Тепер підставим ці три елементи до ряду Тейлора. Знайдемо, що

$$f(n) \approx -\ln \sqrt{2\pi\sigma^2} - \frac{1}{2\sigma^2} \left[ (n - \bar{n})^2 - (2p-1)(n - \bar{n}) \right].$$

Оскільки  $p$  не близький до 0 або 1, ми можемо встановити  $2p-1 \approx 0$ , щоб спростити вираз:

$$f(n) \approx -\ln \sqrt{2\pi\sigma^2} - \frac{(n - \bar{n})^2}{2\sigma^2}.$$

Тепер, враховуючи, що  $P(n) = e^{f(n)}$ , ми робимо висновок, що для  $n$  поблизу  $\bar{n}$ ,

$$P(n) \approx \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(n - \bar{n})^2}{2\sigma^2}\right\},$$

де  $\bar{n} = Np$  та  $\sigma^2 = Np(1-p)$ . Це рівняння є добре відомою гаусовою апроксимацією біноміального розподілу.

Гаусіана досягає максимуму при середній кількості частинок  $n$ . Звідси випливає, що при великій кількості частинок  $N$  у кімнаті, визначення середнього числа частинок  $n$ , що з'являються в підкімнаті з ймовірністю  $p$ , еквівалентне визначенню місця максимуму розподілу ймовірності  $P(n)$ .

Наскільки добре ця функція Гауса відповідає біноміальному розподілу? Розглянемо такий приклад. Нехай  $N$  - це кількість частинок (молекул) у кімнаті. Якою є ймовірність того, що одна третина з них займе передню третину кімнати? На рис. порівнюються дві біноміальні функції, де  $N = 6$  і  $N = 60$ , відповідно, а  $p = 1/3$ . Дискретні біноміальні розподіли показані у вигляді стебельчастих графіків, а їх гаусові апроксимації накладені у вигляді безперервних кривих. Припасування вражає, особливо при збільшенні  $N$ .

Тепер ми помістимо у кімнату  $N = 10^{27}$  частинок, що дорівнює кількості молекул повітря в реальній кімнаті. Як і в попередніх прикладах з  $N = 6$ ,  $60$ ,  $6000$ , нам потрібно знайти  $P(n)$ . Але  $N$  тут настільки велике, що замість того, щоб обчислювати  $10^{27}!$ , ми повинні апроксимувати біноміальний розподіл за

допомогою наближення Гауса. Середня кількість частинок у передній третині кімнати дорівнює  $n = 1/3 \times 10^{27}$ . Маємо:

$$P(\bar{n}) \approx \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}, \text{ де } \sigma = \sqrt{10^{27} \times 1/3 \times 2/3} = \sqrt{20}/3 \times 10^{13};$$

і, таким чином,

$$P(\bar{n}) \approx \frac{1}{\sqrt{20}/3 \times 10^{13}} \times \sqrt{2\pi} \approx 3 \times 10^{-14}.$$

Не дивно, що шанс того, що *рівно* одна третина із  $10^{27}$  частинок займе передню третину кімнати, мізерний. Але якою буде ймовірність того, що це число буде відрізнятися від середнього більше ніж на 1%?

$$\begin{aligned} P(1.01\bar{n}) &= \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(1.01\bar{n} - \bar{n})^2}{2\sigma^2}\right\} = P(\bar{n}) \exp\left\{-\frac{(0.01\bar{n})^2}{2\sigma^2}\right\} \\ &\approx 3 \times 10^{-14} \times \exp(-2.5 \times 10^{22}) \approx 10^{-10^{22}}. \end{aligned}$$

Це *дуже* мало: навіть коливання в 1% можна розглядати як такі, що ніколи не зустрічаються, і це показує, наскільки гострий пік має біноміальний розподіл навколо свого середнього значення. Більш реалістично, ми могли б запитати про шанси на те, що кількість частинок коливається *хоча б* на 1% у більшу чи меншу сторону. Це потребує інтегрування; і, доклавши більше зусиль, ми можемо показати, що відповідь буде "близька" до отриманого нами вище результату. Але найголовніше, на що слід звернути увагу, – це надзвичайно пікоподібний характер розподілу щодо середнього значення у реальному світі.

## §2.3. Центральна гранична теорема

Кожний крок випадкових блукань характеризується непередбачуваністю і може бути охарактеризован тільки певною ймовірністю, але ансамбль систем, що виконують випадкові блукання, має елегантні, передбачувані властивості. Найбільш корисною властивістю випадкових блукань є центральна гранична теорема. Кінцеві точки множини з  $N$  кроків одновимірних випадкових блукань із середньоквадратичним розміром кроку  $l$  мають гаусовий, або нормальний, розподіл ймовірності  $N \rightarrow \infty$ :

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right\},$$

де  $\sigma = \sqrt{N}l$ . Фізики називають функцію  $\exp(-x^2)$  гаусіаною. У статистиці відповідний розподіл ймовірності  $(1/\sqrt{2\pi}) \exp(-x^2/2)$  називається *нормальним розподілом*.

Центральна гранична теорема: сума багатьох незалежних випадкових величин має розподіл ймовірності, що сходиться до Гаусівського.

Імовірно тому статистики називають гауссовий розподіл нормальним, тому що за нормальних обставин сума або середнє багатьох вимірювань матиме флуктуації, що описуються гаусіаною.

## §2.4. Задачі до теми 2

*Розподіл Пуассона:*

**Задача 2.1.** Припустимо, що типографічні помилки, допущені при наборі тексту, трапляються повністю випадково. Припустимо, що книга на 600 сторінок містить 600 таких помилок. Використайте розподіл Пуассона для обчислення ймовірності: (а) що сторінка не містить помилок; (б) що сторінка містить щонайменше три помилки.

**Задача 2.2.** Розглянемо частинки, що випромінюються радіоактивним джерелом протягом певного часового інтервалу  $t$ . Можна уявити, що цей часовий інтервал слід розділити на багато невеликих інтервалів довжини  $\Delta t$ . Оскільки  $\alpha$ -частинки випромінюються у випадкові моменти, ймовірність, що радіоактивний розпад відбудеться у будь-якому інтервалі часу  $\Delta t$  абсолютно не залежить від того, що відбувається в інших інтервалах часу. Крім того, можна уявити, що інтервал  $\Delta t$  вибран достатньо малим, щоб ймовірність виникнення більше одного розпаду за час  $\Delta t$  була дуже малою. Це означає, що існує деяка ймовірність  $p$ , що один розпад ядра відбувся за час  $\Delta t$  (при  $p \ll 1$ , оскільки  $\Delta t$  був обраний досить малим), а  $1 - p$  - це ймовірність, що розпад за цей інтервал часу не відбувся. Кожний такий часовий проміжок потім може розглядатися як незалежне випробування, і у підсумку протягом часу  $t$  відбулося  $N = t/\Delta t$  таких випробувань. (а) Покажіть, що ймовірність  $W(n)$  розпадів, що відбулися за час  $t$ , задається розподілом Пуассона. (а) Припустимо, що сила радіоактивного джерела така, що середня кількість розпадів у хвилину дорівнює 24. Яка ймовірність отримання  $n$  розпадів за 10 секунд? Отримайте числові значення для всіх цілих значень  $n$  від 0 до 8.

**Задача 2.3.** Метал випаровують у вакуумі з гарячої нитки. Атоми металу потрапляють на кварцову пластину на деякій відстані від одного і утворюють там тонку металеву плівку. Ця кварцова пластина підтримується при низькій температурі, так що будь-який атом металу, що потрапляє на неї, залишається на місці контакту без подальшої міграції. Можна вважати, що атоми металу з однаковою ймовірністю потрапляють на будь-який елемент площі пластини. Якщо розглядати елемент площі пластини розміром  $b^2$  (де  $b$  - діаметр атома металу), покажіть, що кількість атомів металу, накопичених на цій площі, має розподілятися відповідно до розподілу Пуассона. Припустимо, що випаровується достатньо металу для утворення плівки середньої товщини, що відповідає 6 атомним шарам. (а) Яка частина площі пластини взагалі не покрита металом? (б) Яка частина покрита металевими шарами товщиною, відповідно, 3 атоми та 6 атомів?

*Нормальний розподіл:*

**Задача 2.4.** Монету кидають 400 разів. Знайдіть ймовірність отримання 215 орлів.

**Задача 2.5.** Припустимо, що в задачі 1.6 об'єм  $V$  такий, що  $0 \ll V/V_0 \ll 1$ . Яка ймовірність того, що кількість молекул у цьому об'ємі знаходиться між  $N$  і  $N + dN$ ?

**Задача 2.6.** Необхідно прокласти набір телефонних ліній, щоб з'єднати місто  $A$  з містом  $B$ . У місті  $A$  є 2000 телефонів. Якщо кожному з телефонних користувачів  $A$  гарантувати миттєвий доступ для здійснення дзвінків на станцію  $B$ , знадобиться 2000 телефонних ліній. Але це було б досить екстравагантно і неефективно. Припустимо, що в найзайнятішу годину дня кожен абонент в  $A$  вимагає, в середньому, телефонного зв'язку з  $B$  протягом двох хвилин, і ці телефонні дзвінки здійснюються випадковим чином. Знайдіть мінімальну кількість  $M$  телефонних ліній, які потрібно прокласти від  $A$  до  $B$  таким чином, щоб у час пік не більше ніж 1% абонентів міста  $A$  не зміг отримати негайний доступ до телефонної лінії до  $B$ .

*Завдання для Matlab:*

**Задача 2.7.** Розгляньте частинки ідеального газу, які розподіляються між двома відсіками з об'ємами  $V_A$  і  $V_B$ . Якщо загальний об'єм  $V = V_A + V_B$ , ми, очевидно, маємо ймовірність  $P = V_A/V$  знайти окрему частинку у відсіку  $A$ , і ймовірність  $1 - P$  знайти її у відсіку  $B$ . Нас цікавить розподіл ймовірностей знаходження  $n$  із  $N$  частинок у відсіку  $A$ , якщо відомо  $P$ .

(а) Напишіть функцію Matlab, яка підраховує суму довільного числа незалежних випадкових чисел  $n_j$  |  $j = 1, \dots, N$ , які можуть приймати лише одне з двох значень: 1 або 0 (з ймовірністю  $P(1) = P$ ,  $P(0) = 1 - P$ ). Напишіть скрипт в Matlab, який викликає цю функцію  $T$  разів (для  $P = 0.5$ ) і накреслює гістограму отриманої суми. Такий спосіб отримання розподілу називається методом Монте-Карло.

(б) Використовуючи вбудовані функції Matlab для біноміального і гаусового (нормального) розподілу.

(с) Накресліть біноміальний і нормальний розподіл поверх розподілу, отриманого за допомогою метода



Монте-Карло.

(d) Запустіть програму Matlab, використовуючи ряд випробувань  $T$ , що призводять до розумної точності результатів методу Монте-Карло, для наступних випадків: i)  $N = 10$ ,  $V_A = 0.5 \text{ мм}^3$ ; ii)  $N = 30$ ,  $V_A = 0.85 \text{ мм}^3$ ; iii)  $N = 150$ ,  $V_A = 0.03 \text{ мм}^3$ . Прокоментуйте згоду між теорією та експериментом Монте-Карло, а також точність наближення розподілу Гаусса. У всіх випадках загальний обсяг  $V$  становить  $1 \text{ мм}^3$ .

# Тема 3. Рівновага та незворотні процеси

## §3.1. Формула Стірлінга

Наші формули для множення включають комбінації, які містять факторіали. Щоб застосувати ці формули до великих систем, нам потрібно вміти оцінювати факторіали великих чисел. Для цього зручно використовувати наближення, що називається наближенням Стірлінга:

$$n! \approx n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}.$$

Це наближення є точним у границі  $n \gg 1$ . Спробуємо пояснити чому. Кількість  $n!$  є добутком  $n$  різних коефіцієнтів, від 1 до  $n$ . Дуже грубим наближенням було б замінити кожен з  $n$  коефіцієнтів у факторіалі на  $n$ , отже  $n! \approx n^n$ . Це груба переоцінка, оскільки майже кожний із  $n$  факторів у  $n!$  насправді менше ніж  $n$ . Виявляється, що в середньому кожен фактор менше ніж  $n$  в  $e$  разів:

$$n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n = n^n e^{-n}.$$

Але це все ще занадто великий фактор, приблизно у  $\sqrt{2\pi n}$ . Але якщо  $n$  – велике число, то  $n!$  – дуже велике число, і часто цей коефіцієнт  $\sqrt{2\pi n}$  (який є просто великим числом) можна опустити. Якщо вам потрібен лише логарифм від  $n!$ , то рівняння зазвичай достатньо. Інакше його можна записати так:

$$\ln n! \approx n \ln n - n.$$

Цікаво перевірити наближення Стірлінга на деяких не дуже великих числах, використовуючи калькулятор або комп'ютер. У таблиці наведені деякі результати.

Як бачите,  $n$  не обов'язково має бути особливо великим, щоб наближення Стірлінга стало корисним. Повна форма формули Стірлінга досить точна навіть для  $n = 10$ , а спрощена форма досить точна для  $n = 100$  (якщо вам потрібен лише логарифм).

Це проста, хоча і не дуже точна аргументація у захист формули Стірлінга. Але, оскільки ця формула така важлива, виведемо її ще раз, тепер більш акуратно. Почнемо з натурального логарифма  $n!$ :

$$\begin{aligned} \ln n! &= \ln [n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdot \dots \cdot 1] = \\ &= \ln n + \ln(n-1) + \ln(n-2) + \dots + \ln 1. \end{aligned}$$

Цю суму логарифмів можна уявити у вигляді площі під гістограмою (див. малюнок). Тепер, якщо  $n$  досить велике, площа під гістограмою приблизно дорівнює площі під гладкою кривою функції логарифму. Тому,

$$\ln n! \approx \int_0^n \ln x dx = (x \ln x - x)|_0^n = n \ln n - n.$$

Іншими словами,  $n! \approx (n/e)^n$ . Цей результат узгоджується з формулою Стірлінга, за винятком останнього коефіцієнта  $\sqrt{2\pi n}$ . Якщо  $n$  досить велике, що майже завжди має місце у статистичній механіці, то цей фактор можна опустити, і цей результат – все, що нам потрібно.

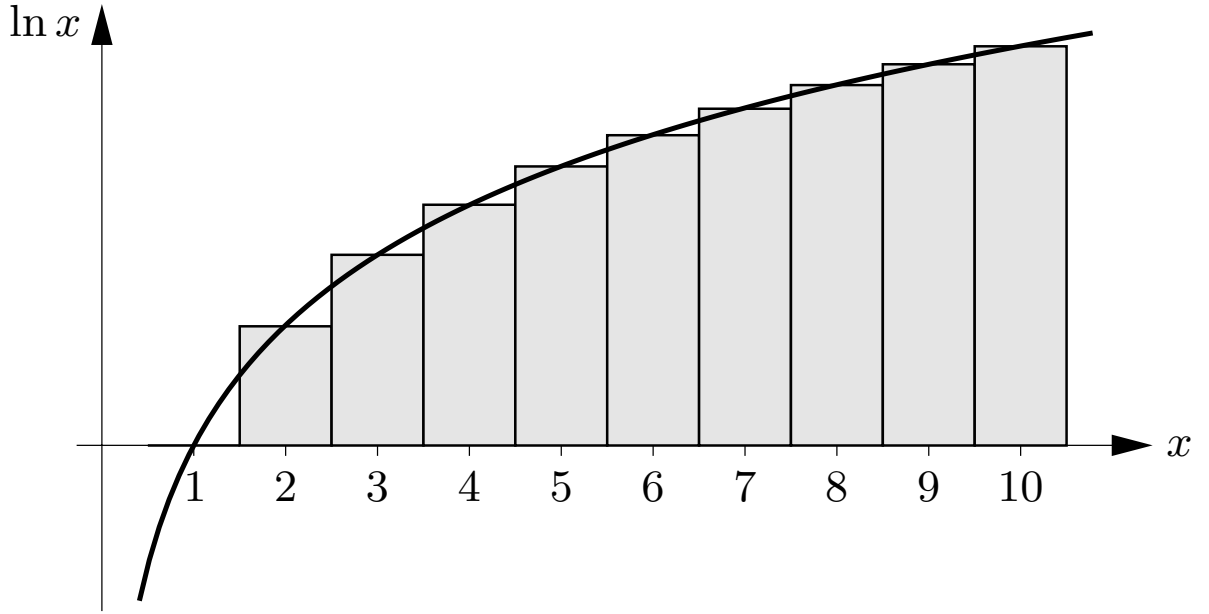


Рис. 0.0.5. Площа під гістограмою, для будь-якого цілого числа  $n$ , дорівнює  $\ln n!$ . При великих  $n$  ця площа може бути апроксимована площею під гладкою кривою функції логарифму.

Щоб вивести більш точну формулу для  $n!$ , можна повторити попередній розрахунок, але ретельніше підібрати обмеження на інтеграл. Але ми скористаємося зовсім іншим методом, починаючи з точної формули:

$$n! = \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx.$$

Давайте подумаємо про підінтегральний вираз,  $x^n e^{-x}$ , коли  $n$  велике. Перший коефіцієнт,  $x^n$ , дуже швидко зростає як функція  $x$ , а другий коефіцієнт,  $e^{-x}$ , дуже швидко падає до нуля. Добуток є функцією, яка спочатку зростає, а потім падає, як показано на малюнку.

Можна легко показати, що максимальне значення досягається точно в точці  $x = n$  і що висота піку дорівнює  $n^n e^{-n}$ . Нам потрібно знайти площу під графіком, і щоб оцінити цю площу, ми можемо апроксимувати функцію як гаусову. Щоб знайти функцію Гаусса, яка найкраще підходить до точної функції поблизу  $x = n$ , дозвольте нам спочатку записати функцію у вигляді однієї експоненти:

$$x^n e^{-x} = e^{n \ln x - x}.$$

Потім визначимо  $y \equiv x - n$ , перепишемо експоненту в термінах  $y$  і підготуємося до розкладання логарифму:

$$\begin{aligned} n \ln x - x &= n \ln(n + y) - n + y = n \ln \left[ n \left( 1 + \frac{y}{n} \right) \right] - n + y = \\ &= n \ln n - n + n \ln \left( 1 + \frac{y}{n} \right) - y. \end{aligned}$$

Поблизу вершини графіка,  $y$  набагато менше ніж  $n$ , тому ми можемо розкласти логарифм у ряд Тейлора:

$$\ln \left( 1 + \frac{y}{n} \right) \approx \frac{y}{n} - \frac{1}{2} \left( \frac{y}{n} \right)^2.$$

Лінійний член скасовується кінцевим  $-y$  у рівнянні. Підставляємо все і отримуємо:

$$x^n e^{-x} \approx n^n e^{-n} e^{-y^2/2n}, \text{ with } y = x - n.$$

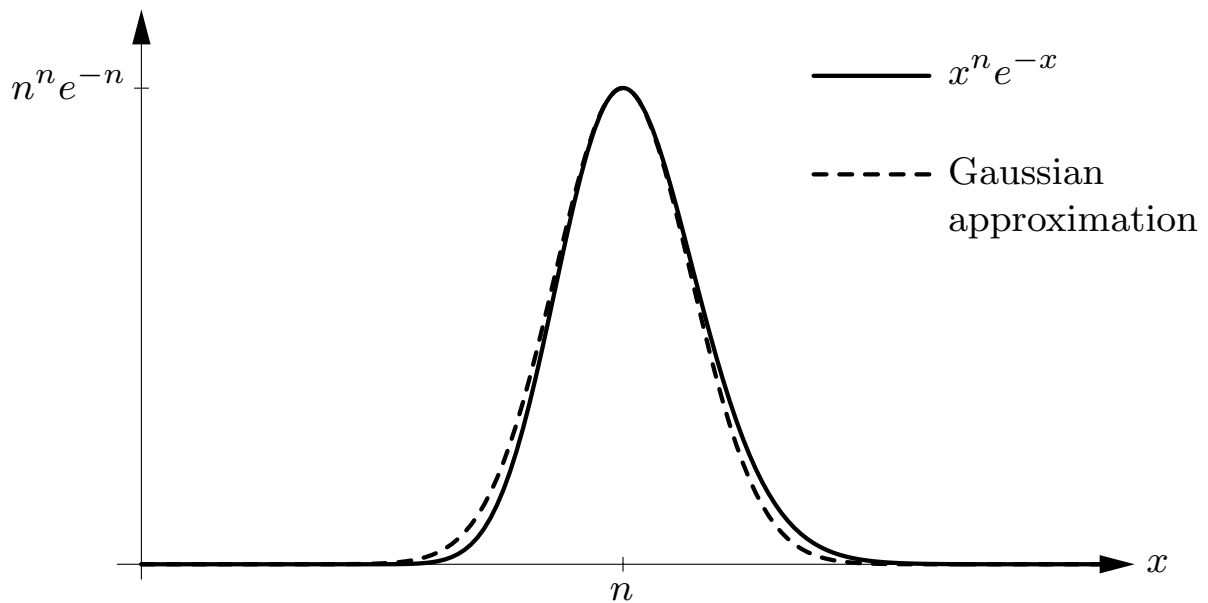


Рис. 0.0.6. Функція  $x^n e^{-x}$  (суцільна крива) побудована для  $n = 50$ . Площа під цією кривою дорівнює  $n!$ . Пунктирна крива показує найкращу гаусову асимптоту, площа якої дає наближення Стірлінга до  $n!$ .

Це найкраще наближення Гаусса до точного інтегралу в рівнянні; воно показано пунктирною кривою на малюнку. Щоб отримати  $n!$ , нам потрібно проінтегрувати цю функцію від  $x = 0$  до  $x = \infty$ . Але ми могли б також почати інтегрування з  $x = -\infty$ , оскільки при негативних значеннях  $x$  функція все одно зневажає мала. Використовуючи формулу інтегрування, отримуємо

$$n! \approx n^n e^{-n} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2n} dy = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n},$$

відповідно до формули Стірлінга.

## §3.2. Дифузія краплі чорнил у воді

Уявіть собі більярдний стіл, на який ви покладете одну кульку. Ви надаєте кульці певну початкову швидкість, паралельну ребрам столу, так що вона рухається вперед-назад на одній лінії від одного кінця до іншого. За відсутності тертя вона буде завжди котитися по цій лінії, її рух буде простим і впорядкованим.

Тепер додайте більше куль, по одній, намагаючись організувати певний рух кожного разу, коли додається нова куля. Незважаючи на те, що вони продовжують регулюватися законами Ньютона, діапазон рухів, доступних кулям, стає феноменально більшим кожного разу, коли ми ставимо іншу кулю на стіл. Дуже швидко стає зрозумілим, що весь рух більярдних кульок фактично стає все більш і більш випадковим, хоча це зовсім не випадково. Коли ми замінюємо кулі, скажімо, на молекули води у наповненій ванні, діапазон рухів, доступних молекулам, стає настільки великим, що перевершує будь-які тести чи теорії, розроблені математиками для встановлення або навіть визначення випадковості.

*Ергодичне припущення* класичної механіки постулює, що в ізольованій системі, в міру збільшення кількості частинок, якщо їх початкові умови завжди обираються випадковими, система все з більшою точністю буде проводити рівну кількість часу в околиці кожної з можливих конфігурацій (розташувань)

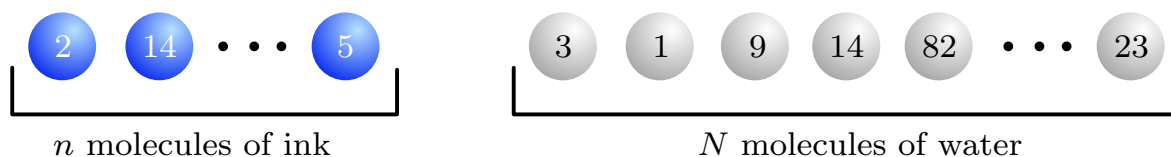


Рис. 0.0.7. Ми можемо порахувати помітні молекули чорнила і води, систематично викладаючи їх вздовж лінії.

частинок, які допускаються зовнішнім обмеженням фіксованої енергії.

Суть статистичної механіки можна побачити в дії, коли ми обережно поміщаємо краплю чорнила у ванну з чистою водою. Повільно, але впевнено крапля поширюється. Припустимо, що ванна виготовлена з езотеричного матеріалу, який у будь-який фізичний спосіб ізолює суміш води та чорнила від зовнішнього світу. Таким чином, енергія суміші вода-чорнило є фіксованою величиною, і тут може бути застосовано ергодичне припущення. Тобто, якщо ми почекаємо достатньо довго, крапля прийме будь-яку іншу можливу форму в деякий час у віддаленому майбутньому; так, врешті-решт вона перейде довільно близько до будь-якої конфігурації, яку ми хочемо описати. Прийде час, коли розповсюдження чорнила у воді набуває вигляду картини “Дівчини з перловою сережкою” Вермеєра, або повного тексту будь-якої книги, або тих самих текстів, але з одною, двома чи 3005 букв догори дном, або кожної скульптури чи картини, що коли-небудь було або буде зроблено.

Але з досвіду ми знаємо, що збирання чорнила назад в краплю або розповзання у вигляді картини Вермеєра, швидше за все, не відбудеться найближчим часом: ми можемо бути впевнені, що ніхто ніколи не бачив, щоб крапля чорнила спонтанно утворювалась у ванні, повної суміші вода-чорнило. Звичайно, езотеричного матеріалу, що утворює стінки ванни, про який ми говорили вище, просто не існує в природі, і тому жодна ванна ніколи не є повністю ізолюваною від навколишнього середовища. Але ця взаємодія з навколишнім світом не впливає на основну ідею про те, що лише відносно малу кількість із загального числа можливих розташувань молекул водяних чорнил можна впізнати як такі, що формують будь-який зразок.

Отже, коли молекули чорнила взаємодіють із молекулами води і розпорошуються, ми задаємо наступне питання: скільки є способів змішувати  $n$  молекул чорнил з  $N$  молекулами води, зберігаючи при цьому візуальний вигляд чіткої краплі чорнила?

Відповісти на це питання непросто, тому що ми повинні чітко усвідомлювати, що таке крапля: чи потрібно, щоб вона мала таку ж форму, що і вихідна крапля? Чи має вона знаходитись в тому ж місці? Для наших цілей достатньо підрахувати загальну кількість молекулярних конфігурацій, які поміщають краплю чорнила у вибране місце з обраною формою у ванні, і ми будемо ігнорувати всі молекулярні швидкості. Хоча розташування молекул тривимірне, ми завжди можемо побудувати тривимірну сітку у ванні і використовувати її для систематичного відбору молекул, а потім викласти їх уздовж лінії. Припустимо, ми зробили це для крапель чорнила та молекул води таким чином, щоб всі молекули чорнила опинилися на лівому кінці лінії, а молекули води розташувались праворуч.

Припустимо також, що молекули чорнила і води можна розрізнити, тобто ми можемо позначити молекули чорнила  $1, 2, \dots, n$ , а молекули води  $1, 2, \dots, N$ . Результат - розташування молекул на малюнку.

Тоді кількість конфігурацій, що нагадують обрану краплю, буде добутком факторіалів  $n!N!$ . Загальна кількість способів, якими можна розкласти всі молекули  $n + N$ , становить  $(n + N)!$ . Обчислимо відношення  $r$  загальної кількості можливих конфігурацій молекул до кількості конфігурацій “молекул чорнил”, коли

$n \ll N$ :

$$r = \frac{\text{повна кількість конфігурацій}}{\text{кількість конфігурацій молекул чорнил}} = \frac{(n+N)!}{n!N!} = \\ = \frac{(n+N)(n-1+N)(n-2+N)\dots(1+N)N!}{n!N!} \approx \frac{N^n}{n!}.$$

Ми наблизимо  $n!$ , використовуючи формулу Стірлінга:  $n! \approx n^n e^{-n}$ , обговорення якої буде трохи пізніше. Тоді

$$r \approx \frac{N^n}{n^n e^{-n}} = \left(\frac{Ne}{n}\right)^n.$$

Кількість крапель у ванні становить  $(n+N)/n = 1 + N/n$ , отже

$$\frac{N}{n} \approx \frac{\text{об'єм ванни}}{\text{об'єм краплі}} = \frac{1000 \text{ мм} \times 600 \text{ мм} \times 500 \text{ мм}}{3 \times 3 \times 3 \text{ мм}^3} \approx 1.1 \times 10^7.$$

Яке значення має  $n$ ? Припустимо, що молярна маса та щільність чорнила такі ж, як у води: скажімо, 18 г/моль та 1000 кг/м<sup>3</sup>. Потім, пригадавши число Авогадро  $N_A \approx 6.022 \times 10^{23}$ ,

$$n = N_A \times \text{кількість молів чорнил} = N_A \times \frac{\text{маса чорнил}}{\text{молярна маса чорнил}} = \\ = N_A \times \frac{\text{об'єм краплі чорнил} \times \text{щільність чорнил}}{\text{молярна маса чорнил}} = \\ = 6.022 \times 10^{23} \times \frac{27 \text{ мм}^3 \times 1000 \text{ кг/м}^3}{18 \text{ г}} \approx 9.0 \times 10^{20}.$$

Підстановка цих значень  $N/n$  та  $n$  у формулу дає

$$r \approx (1.1 \times 10^7 \times 2.718)^{9.0 \times 10^{20}} \approx 10^{6.7 \cdot 10^{21}}.$$

Ми бачимо приголомшливо велику кількість способів розповсюдження чорнила порівняно з кількістю способів, які залишають його у формі краплі у вказаному нами місці. Число  $10^{6.7 \times 10^{21}}$ , безумовно, виглядає великим, але як ми можемо зрозуміти його справжній розмір?

### §3.3. “Великі” та “дуже великі” числа

Якщо ви озвучите число  $10^{6.7 \cdot 10^{21}}$  як (приблизно) “мільйон мільйонів мільйонів ...” при нормальній швидкості розмови, то вам доведеться вимовляти слово “мільйон” протягом наступних 30 мільйонів років.

Як варіант, подумайте про економію десяткової системи: коли ми представляємо число “один мільйон” через “1”, за яким слідують шість нулів, кожен з яких має лише 1 см в поперечнику, довжина цього рядка нулів становитиме шість сантиметрів — це оманливо компактна та ефективна схема представлення ідеї мільйона речей. Втім, для запису числа  $10^{6.7 \times 10^{21}}$  у цій десятковій системі нам потрібно написати “1”, за яким слідує рядок нулів, довжина якого становить близько 7100 світлових років. Це немислимо велике число.

Ось ще один спосіб зобразити розмір числа  $10^{6.7 \cdot 10^{21}}$ . Використуємо формулу Стірлінга, щоб записати  $10^{6.7 \cdot 10^{21}}$  як факторіал:

$$10^{6.7 \cdot 10^{21}} \approx (3.3 \times 10^{20})!.$$

Ми спробуємо зрозуміти розмір “трохи меншого” числа  $10^{20}!$  за допомогою перемішування карт. Врахуйте, що колоду з 3 карт можна перемішати у  $3! = 6$  способів. Звичайно, це не велика кількість різних конфігурацій (перестановок) і, звичайно, вона недостатньо велика, щоб записати її як ступінь 10. Колоду з 4 карт можна перемішати у  $4! = 24$  способи - все ще не велике число, - але кількість способів, за допомогою яких колода може бути перемішана, швидко зростає із її розміром. Колоду з 10 карт можна перетасувати

у  $10! = 3628800$  способів, і якщо для підрахування кожної з цих конфігурацій нам потрібна 1 секунда, то ця робота займе шість тижнів. Підрахунок  $11!$  можливих конфігурацій 11 карток з тією ж швидкістю займе рік. Для 12 карток нам знадобиться 15 років підрахунку, а для колоди з 15 карток підрахунок займе 41000 років.

Припустимо, що, щоб бути більш ефективними, ми залучимо до цієї роботи все населення світу, причому кожна людина якимось магічним чином може підрахувати один мільйон конфігурацій за одну секунду. Підрахунок можливого розташування 15 карток таким способом займе 0,2 мілісекунди; 20 карток займе 6 хвилин; 25 карток займе 70 років, а 30 карток - тисячу мільйонів років. А як щодо справжньої колоди з 52 карт? Розрахунок числа можливих конфігурацій таким чином вимагатиме  $3,7 \times 10^{44}$  роки. Якщо ви візьмете колоду карт і добре її перетасуєте, ви можете бути впевнені, що розташування карт, яке ви отримали, ще *ніколи* не з'являлось в історії людства і *більше ніколи не з'явиться*.

Цей мислительний експеримент підняв нас лише до того, що ми зрозуміли розмір числа  $52!$  - кількість перестановок в колоді з 52 карт. Але нас зараз цікавить набагато більше число  $10^{20}!$ . Кількість часу, необхідного населенню світу для підрахунку  $10^{20}!$  перестановок  $10^{20}$  карт просто незбагненна.

Ми можемо записати кількість необхідних років (а це  $10^{2 \times 10^{21}}$ , або  $10^{2,000,000,000,000,000,000,000}$ ), але реального ґрунту ми не отримуємо; в кінцевому підсумку ми намагаємося лише відчутти нове число ( $10^{2 \times 10^{21}}$  рік), яке виглядає так само, як і те, з якого ми починали ( $r \approx 10^{6,7 \times 10^{21}}$ ). Як би ми не записували ці цифри, вони такі великі, що не мають ніякого змісту.

Залучення більшої кількості людей з вищими показниками швидкості підрахунку тут не допоможе. Припустимо, у нас працює  $10^{100}$  людей, кожна з яких перелічує  $10^{100}$  перестановок в секунду. Підрахунок всіх перестановок для 1000 карт займе у них  $10^{2360}$  років, для 10 000 карток:  $10^{35,452}$  роки, а для  $10^{20}$  карток:  $10^{2 \times 10^{21}}$  років, тобто те саме число, що в таблиці, але вже в інших одиницях виміру. Врешті-решт, ми нічого не отримали від збільшення числа людей і швидкості їх роботи. Така арифметика виглядає досить екстравагантною, але в ній немає нічого дивного: якщо

$$10^{23} + 23 = 10^{23},$$

то

$$10^{10^{23}} \times 10^{23} = 10^{(10^{23}+23)} = 10^{10^{23}},$$

тобто це настільки велике число, що одиниці виміру вже не мають значення - якщо це відстань, то і в нанометрах, і в свілових роках це буде одне і те саме число.

Вищезазначене обговорення передбачало, що система не мала жодного зв'язку із зовнішнім світом. Але насправді така взаємодія, звичайно, є завжди: стінки, що відокремлюють систему, насправді взаємодіють із навколишнім середовищем, і таким чином ми нарешті виявимося зобов'язаними розглядати Всесвіт як єдине ціле. Такі міркування становлять частину предмету квантової космології, який знаходиться на передовій сучасної фізики.

### §3.4. Ідентичні та розрізнявані частинки

Частинки, які ми розглядали вище, можна було розрізнити і, отже, їх можна було порахувати. На відміну від цього, випадок справді однакових частинок - це щось інше, тому що якщо справжні однакові частинки скупчуються досить щільно, вони поведуться зовсім інакше, ніж розрізнявальні частинки. Ми познайомимся з деякими особливостями таких ідентичних частинок в лекціях по квантовим газам. Частинки, які є ідентичними і розглядаються як набір, але не скупчуються, не мають загальноприйнятої назви. Ми будемо називати їх однаковими класичними.

Якщо у нас є 5 розрізнявальних частинок - скажімо, вони пронумеровані - і ми хочемо розкласти їх у 5 пронумерованих контейнерів, то це можна зробити у  $5!$  способів. Але якщо у нас є 5 однакових класичних частинок і ми хочемо розподілити їх у ті самі 5 контейнерів, то це можна зробити лише одним способом. Тут вже немає поняття про можливість поміняти місцями дві частинки: якщо ми намагаємося поміняти місцями дві частинки, це не призведе до зміни стану системи: остаточна конфігурація залишається незмінною по відношенню до початкової.

Якщо молекули чорнила ідентичні між собою, а молекули води ідентичні між собою, то обидві групи, безумовно, будуть ідентичними класичними частинками. У такому випадку  $n!$  перестановок  $n$  молекул чорнила не можна відокремити, і їх слід враховувати як єдину конфігурацію; і те саме стосується  $N$  молекул води. Іншими словами, в наших розрахунках, що наведено вище, кількість можливих конфігурацій переоцінена в  $n!N!$  разів.

Ми робимо висновок, що кількість молекулярних композицій, в яких чорнило може утворити краплю, або картину “Дівчина з перловою сережкою”, або щось інше, дорівнює не  $n!N!$ , а просто 1: існує лише один спосіб, яким може існувати дана конфігурація, якщо всі її частинки ідентичні.

Звичайно, ця ідея надмірного зарахування на загальний коефіцієнт  $n!N!$  також стосується випадку, коли однакові класичні частинки вже розсіяні. Там теж ми повинні розділити число  $(n + N)!$  відмінних конфігурацій на  $n!N!$ , щоб отримати кількість конфігурацій однакових класичних частинок.

Таким чином, для молекул, що розрізняються, маємо:

$$\text{повна кількість конфігурацій} = (n + N)!$$

$$\text{кількість конфігурацій молекул чорнил} = n!N!.$$

Для ідентичних частинок ми маємо

$$\text{повна кількість конфігурацій} = (n + N)!/(n!N!)$$

$$\text{кількість конфігурацій молекул чорнил} = 1.$$

Таким чином, для обох випадків шуканий коефіцієнт становить

$$r = \frac{\text{повна кількість конфігурацій}}{\text{кількість конфігурацій молекул чорнил}} = \frac{(n + N)!}{n!N!} = 10^{6.7 \cdot 10^{21}},$$

тобто, відношення загальної кількості конфігурацій до кількості конфігурацій молекул краплі чорнил залишається незмінним.

## §3.5. Задачі до теми 3

*Мікростани і макростани:*

**Задача 3.1.** Припустимо, що ви перегортаєте чотири чесних монети. Для кожної монети будемо позначати стан гербом угору, тобто “орел”, як H (head), а стан гербом униз, тобто “решку”, як T (tail).

- Складіть перелік усіх можливих результатів і запишіть їх у таблицю.
- Складіть перелік усіх можливих "макростанів" та їх ймовірностей.
- Обчисліть кратність кожного макростану за допомогою комбінаторики, і перевірте, чи відповідають ці результати результатам підрахунку “грубої сили”.

**Задача 3.2.** Припустимо, що ви перегортаєте 20 однакових монет.

- Скільки є можливих результатів (мікростанів)?



(b) Яка ймовірність отримання послідовності НТННТТТНТНННТННТННТНТ (саме в такому порядку)?

(c) Яка ймовірність отримати 12 орлів та 8 решок (у будь-якій послідовності)?

**Задача 3.3.** Припустимо, що ви перегортаєте 50 однакових монет.

(a) Скільки є можливих результатів (мікростанів)?

(b) Скільки є способів отримати рівно 25 орлів та 25 решок?

(c) Яка ймовірність отримати рівно 25 орлів та 25 решок?

(d) Яка ймовірність отримати рівно 30 орлів та 20 решок?

(e) Яка ймовірність отримати рівно 40 орлів та 10 решок?

(f) Яка ймовірність отримати 50 орлів і відсутність решок?

(g) Накресліть графік ймовірності отримання  $n$  орлів як функції  $n$ .

**Задача 3.4.** Розглянемо систему із трьох нерухомих частинок, кожна з яких має спин  $1/2$ , і кожен спин може вказувати або “угору”, або “униз” (тобто, вздовж або навпроти напрямку, вибраного як вісь  $z$ ). Кожна частинка має магнітний момент  $\mu$  уздовж осі  $z$ , коли він спрямований угору, і  $-\mu$ , коли він спрямований униз. Система розміщена у зовнішньому магнітному полі  $H$ , що спрямоване вздовж цієї осі  $z$ . Стан  $i$ -ї частинки може бути заданий її магнітним квантовим числом  $m_i$ , яке може приймати два значення  $m_i = \pm 1/2$ . Стан всієї системи заданий, якщо задані значення трьох квантових чисел  $m_1, m_2, m_3$ . Частинка має енергію  $-\mu H$ , коли її спин спрямований угору, та енергію  $\mu H$ , коли її спин спрямований униз.

(a) Випишіть у вигляді таблиці всі можливі стани системи. Для кожного такого мікростану вкажіть загальний магнітний момент і загальну енергію, які характеризують систему в цілому. (Задля скорочення запису  $m = 1/2$  можна позначати просто як “+”, а  $m = -1/2$  - як “-”).

(b) Припустимо, що загальна енергія системи відома і дорівнює  $-\mu H$ . Якщо це єдина доступна нам інформація, то в якому із своїх мікростанів і з якою ймовірністю може перебувати система?

*Математичні вправи:*

**Задача 3.5.** Використовуйте кишеньковий калькулятор, щоб перевірити точність наближення Стірлінга для  $N = 50$ . Також перевірте точність формули  $\ln N! \approx N \ln N - N$ .

**Задача 3.6.** Припустимо, що ви перегортаєте 1000 монет.

(a) Яка ймовірність отримати рівно 500 орлів та 500 решок? (Підказка: спочатку запишіть формулу для загальної кількості можливих результатів, а потім, щоб визначити “кратність” макростану 500-500, використовуйте наближення Стірлінга. Якщо у вас є просунутий калькулятор, який робить додаткове наближення Стірлінга непотрібним, помножте всі числа в цій задачі на 10, 100 або 1000, поки не стане необхідним наближення Стірлінга.)

(b) Яка ймовірність отримати рівно 600 орлів та 400 решок?

**Задача 3.7.** Функція натурального логарифму  $\ln$  визначається так, що  $e^{\ln x} = x$  для будь-якого додатного числа  $x$ .

(a) Накресліть графік функції натурального логарифму;

(b) Доведіть тотожності  $\ln ab = \ln a + \ln b$  та  $\ln a^b = b \ln a$ ;

(c) Доведіть, що  $\frac{d}{dx} \ln x = 1/x$ ;

(d) Виведіть корисне наближення  $\ln(1+x) \approx x$ , що дійсне при  $|x| \ll 1$ . Використовуйте калькулятор для перевірки точності цього наближення для  $x = 0.1$  та  $x = 0.01$ .

**Задача 3.8.**

(a) Спростіть вираз  $e^{a \ln b}$  (тобто, запишіть цей вираз без використання логарифмів);

(b) Припустимо, що  $b \ll a$ . Доведіть, що  $\ln(a+b) \approx (\ln a) + (b/a)$  (підказка: застосуйте наближення із пункту (d) попереднього завдання);

(c) Запишіть число  $e^{10^{23}}$  у формі  $10^x$ , для деякого  $x$ .

# Тема 4. Модель Ейнштейна

## §4.1. Модель твердого тіла Ейнштейна

Тепер ми перейдемо до системи, яка є дещо складнішою, але більш репрезентативною щодо систем, які зазвичай зустрічаються у фізиці. Розглянемо набір мікроскопічних систем, кожна з яких може зберігати будь-яку кількість енергетичних “одиниць” однакових розмірів. Одиниці енергії однакового розміру мають місце для будь-якого квантово-механічного гармонічного осцилятора, функція потенційної енергії якого має вигляд  $(1/2)k_s x^2$ , (де  $k_s$  - “постійна пружини”). Тоді розмір енергетичних одиниць становить  $hf$ , де  $h$  - постійна Планка ( $h = 6,63 \times 10^{-34}$  Дж·с), а  $f$  - власна частота осцилятора,  $f = (1/2\pi)\sqrt{k_s/m}$ .

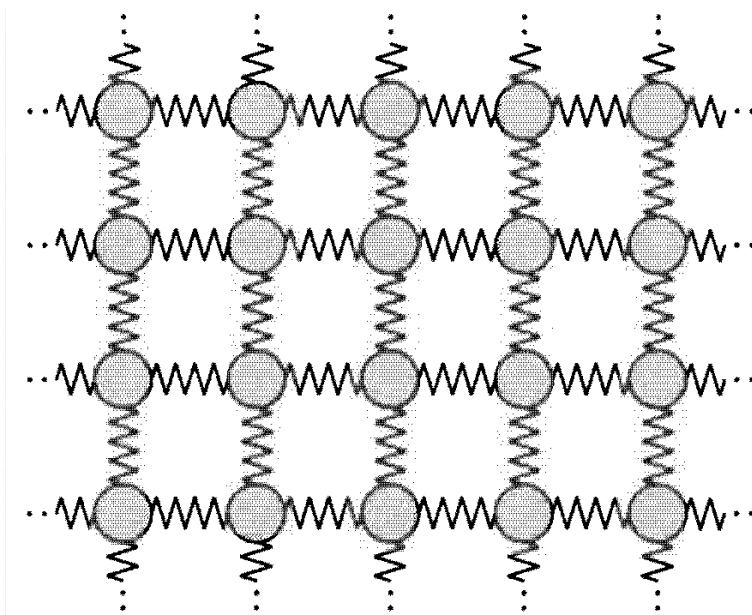


Рис. 0.0.8. У моделі Ейнштейна тверде тіло уявляється як набір незалежних квантових осциляторів.

Абстрактний спосіб зображення колекції багатьох таких осциляторів показаний на малюнку.

У квантовій механіці будь-яка система з квадратичною функцією потенційної енергії має рівномірно розташовані рівні енергії, розділені в енергії  $hf$ , де  $f$  - класична частота коливань. Тверде тіло в моделі Ейнштейна - це сукупність  $N$  таких осциляторів з однаковою частотою  $f$ .

Приклади квантових осциляторів включають коливальні рухи двоатомних і багатоатомних молекул газу. Але ще більш поширеним прикладом є коливання атомів у твердому тілі (див. рисунок). У тривимірному твердому тілі кожен атом може коливатися в трьох незалежних напрямках, тому, якщо є  $N$

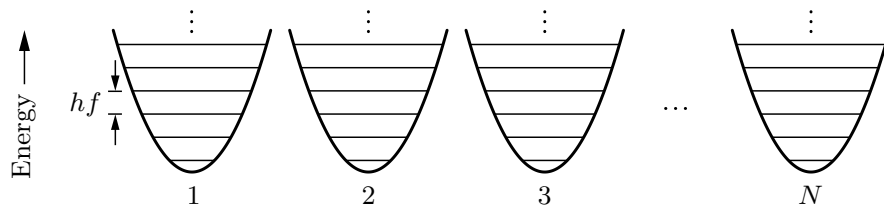


Рис. 0.0.9. Фізична модель Ейнштейна кристалічного твердого тіла: кожен атом схожий на кулю, що з'єднана з сусідами пружинами. У трьох вимірах є шість ступенів свободи на атом: три від кінетичної енергії та три від потенційної енергії, що зберігається у пружинах.



Рис. 0.0.10. Графічне зображення мікростану твердого тіла Ейнштейна.

осциляторів, то у нас лише  $N/3$  атомів. Модель твердого тіла як сукупності однакових осциляторів з квантованими енергетичними одиницями вперше була запропонована Альбертом Ейнштейном в 1907 році, тому ми будемо називати цю систему твердим тілом Ейнштейна.

Почнемо з дуже маленького твердого тіла Ейнштейна, що містить лише три осцилятори:  $N = 3$ .

У таблиці перераховані різні мікростани, які ця система могла мати, в порядку збільшення загальної енергії; кожен рядок у таблиці відповідає різному мікростану.

Почнемо з дуже маленького твердого тіла Ейнштейна, що містить лише три осцилятори:  $N = 3$ . У таблиці перераховані різні мікростани, в яких ця система могла знаходитися, у порядку збільшення загальної енергії; кожен рядок у таблиці відповідає окремому мікростану.

Існує лише один мікростан із загальною енергією 0, три мікростани з однією одиницею енергії, шість мікростанів з двома та десять з трьома одиницями енергії. Тобто,

$$\Omega(0) = 1, \quad \Omega(1) = 3, \quad \Omega(2) = 6, \quad \Omega(3) = 10.$$

Загальна формула кратності макростанів твердого тіла Ейнштейна з  $N$  осциляторами та  $q$  одиницями енергії:

$$\Omega(N, q) = \binom{q + N - 1}{q} = \frac{(q + N - 1)!}{q!(N - 1)!}.$$

Перевірте цю формулу для щойно поданих прикладів. Щоб аргументовати її застосовність, зручно використовувати таке графічне зображення мікростану твердого тіла Ейнштейна:

Крапкою ми зображаємо кожну енергетичну одиницю, а вертикальна лінія відокремлює один осцилятор від іншого. Отже, у твердому тілі з чотирма осциляторами задана на рисунку послідовність представляє мікростан, в якому перший осцилятор має одну одиницю енергії, другий - три, третій - жодної, а четвертий - чотири. Зверніть увагу, що будь-який мікростан може бути однозначно представлений таким чином, і що будь-яка можлива послідовність точок та ліній відповідає якомусь мікростану. Завжди є  $q$  крапок та  $N - 1$  ліній - загалом  $(q + N - 1)$  символів. Для заданих  $q$  та  $N$ , кількість можливих перестановок - це лише кількість способів вибору  $q$  символів, які мають бути крапками, тобто  $\frac{(q + N - 1)!}{q!(N - 1)!}$ .

## §4.2. Дві системи в тепловому контакті

Тепер ми знаємо, як підрахувати мікростани твердого тіла Ейнштейна. Однак, щоб зрозуміти тепловий потік і незворотні процеси, нам потрібно розглянути систему із двох твердих тіл Ейнштейна, які можуть обмінюватися енергією. Ми будемо називати ці два твердих тіла  $A$  і  $B$ .

Спочатку нам потрібно чітко зрозуміти, що мається на увазі під “макростаном” такої об’єднаної системи. Для простоти припуститимо, що обидва твердих тіла слабо зв’язані, тому обмін енергією між ними відбувається набагато повільніше, ніж обмін енергією між атомами всередині кожного окремого твердого тіла. Тоді окремі енергії твердих тіл,  $U_A$  та  $U_B$ , змінюватимуться повільно; на досить коротких часових шкалах вони по суті можуть розглядатися як незмінні.

Ми будемо використовувати слово “макростан” для позначення стану об’єднаної системи, який задається (тимчасово) незмінними значеннями  $U_A$  та  $U_B$ .

Для будь-якого такого макростану ми можемо обчислити його кратність, як ми скоро побачимо. Однак на більш тривалих часових шкалах значення  $U_A$  та  $U_B$  змінюватимуться, тому ми також поговоримо про загальну кратність для всіх дозволених значень  $U_A$  та  $U_B$ , враховуючи всі можливі мікростани, коли лише сума  $U_{total} = U_A + U_B$  є незмінною.

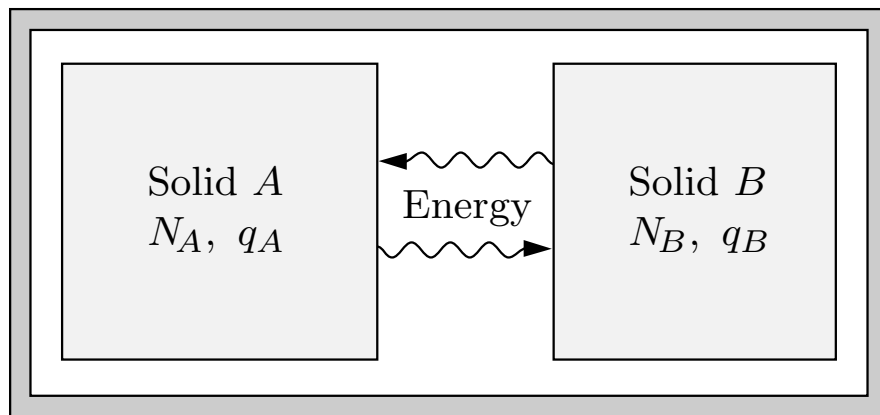


Рис. 0.0.11. Два твердих тіла Ейнштейна  $A$  і  $B$ , які можуть обмінюватися енергією між собою, ізолювані від решти Всесвіту.

Почнемо з дуже маленької системи, в якій кожне з “твердих тіл” містить лише три гармонічні осцилятори, і разом вони містять шість одиниць енергії:

$$N_A = N_B = 3; \quad q_{total} = q_A + q_B = 6.$$

(Знову ж ми використовуємо  $q$  для позначення кількості одиниць енергії. Фактичне значення енергії  $U = qhf$ ).

Враховуючи ці параметри, нам все одно потрібно вказати також індивідуальне значення  $q_A$  або  $q_B$  для опису макростану системи. Існує сім можливих макростанів з  $q_A = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ , як зазначено на рисунку.

Ми використали стандартну формулу для обчислення окремих кратностей  $\Omega_A$  та  $\Omega_B$  для кожного макростану. Загальна кратність будь-якого макростану,  $\Omega_{total}$ , є добутком  $\Omega_A$  та  $\Omega_B$ , оскільки системи незалежні одна від одної: для кожного з  $\Omega_A$  мікростанів, доступних для твердого тіла  $A$ , є  $\Omega_B$  мікростанів, доступних для твердого тіла  $B$ . Загальна кратність також наведена в гістограмі. На великих часових шкалах кількість мікростанів, доступних системі, становить 462, сума останнього стовпця в таблиці. Це

$q_A$	$\Omega_A$	$q_B$	$\Omega_B$	$\Omega_{\text{total}} = \Omega_A \Omega_B$
0	1	6	28	28
1	3	5	21	63
2	6	4	15	90
3	10	3	10	100
4	15	2	6	90
5	21	1	3	63
6	28	0	1	28
				<hr/>
				$462 = \binom{6+6-1}{6}$

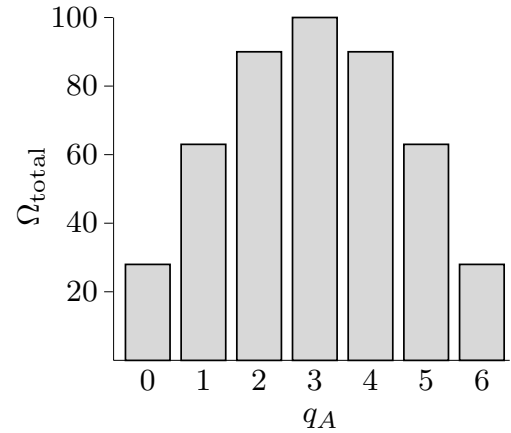


Рис. 0.0.12. Два взаємодіючих твердих тіла Ейнштейна з  $N_A = N_B = 3$  та  $q_{\text{total}} = q_A + q_B = 6$ .

число також можна перевірити, застосувавши стандартну формулу до всієї системи, що складається з шости осциляторів і шости одиниць енергії.

Припустимо, що за тривалий час енергія розташовується між осциляторами таким чином, що всі 462 мікростани є однаково вірогідними. Отже, якщо ви поглянете на систему в будь-який момент, ви з однаковою ймовірністю знайдете її в будь-якому з цих 462 мікростанів. Це припущення називається основним припущенням статистичної механіки:

*В ізольованій системі в тепловій рівновазі всі доступні мікростани однаково ймовірні.*

Це припущення неможливо довести, хоча воно має здаватися правдоподібним. На мікроскопічному рівні ми очікуємо, що будь-який процес, який переводив би систему від стану  $X$  до стану  $Y$ , є оборотним, отже система може так само легко переходити від стану  $Y$  до стану  $X$ . У такому випадку будь-який один стан системи не повинен мати переваг над будь-яким іншим.

Тим не менш, не очевидно, що до всіх нібито “доступних” мікростанів насправді можна дістатися за розумний проміжок часу. Насправді, незабаром ми побачимо, що для великої (макроскопічної) системи кількість «доступних» мікростанів зазвичай настільки величезна, що протягом всього часу її існування система може побувати лише в незначній їх частці. Насправді ми припускаємо, що мікростани, в яких система опинялася протягом реалістично довгого інтервалу часу, становлять репрезентативну вибірку. Ми припускаємо також, що переходи між мікростанами є “випадковими”, в тому сенсі, що вони не мають правила, про яке ми могли б піклуватися.

Можуть існувати цілі класи станів, які взагалі недоступні, можливо тому, що вони мають неправильну загальну енергію. Також можуть існувати класи станів, які будуть доступні лише через час, набагато довший, ніж ми готові чекати. Поняття “доступний”, як і поняття “макростан”, залежить від часового масштабу, що розглядається. У випадку твердих тіл Ейнштейна ми припускаємо, що всі мікростани з даною енергією є доступними.

Якщо ми посилаємось на фундаментальне припущення для нашої системи із двох малих твердих тіл Ейнштейна, ми можемо одразу зробити висновок, що, хоча всі 462 мікростани однаково ймовірні, деякі макростани є більш вірогідними, ніж інші. Шанс знайти систему в четвертому макростані (з трьома енергетичними одиницями в кожному твердому тілі) дорівнює  $100/462$ , тоді як шанс знайти її в першому макростані (коли вся енергія системи розташована у твердому тілі  $B$ ) становить лише  $28/462$ . Якщо спочатку вся енергія знаходиться у твердому тілі  $B$  і ми почекаємо деякий час, то, швидше за все, ми знайдемо, що енергію розподілена більш рівномірно.

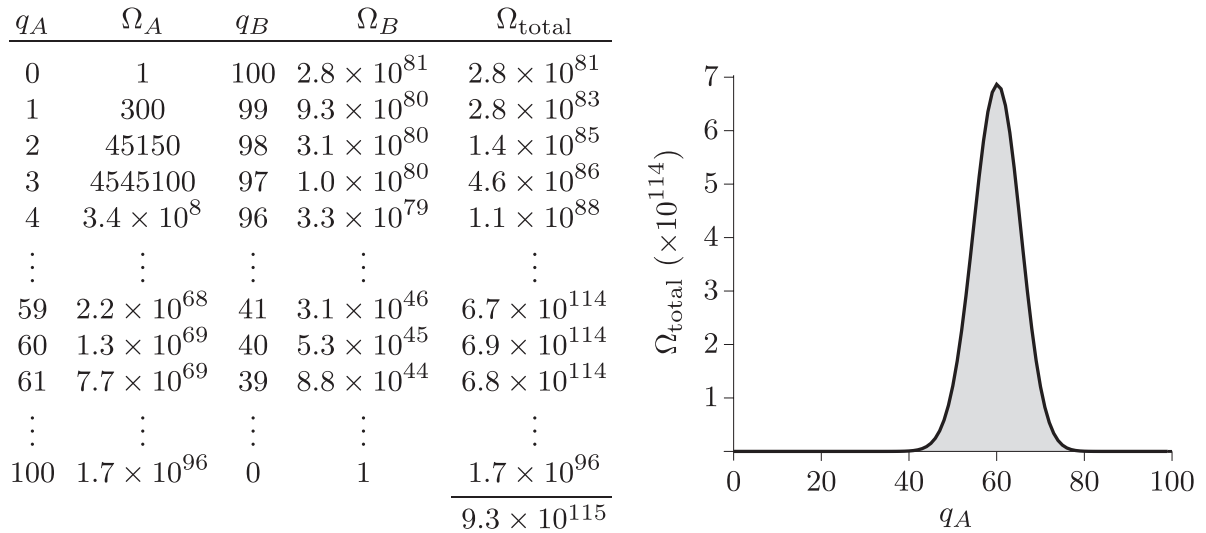


Рис. 0.0.13. Макростани і кратність системи із двох твердих тіл Ейнштейна з 300 і 200 осциляторами відповідно, які мають загалом 100 одиниць енергії.

Навіть для цієї дуже маленької системи з лише кількома осциляторами та енергетичними одиницями, обчислення всіх ймовірностей є трохи клопотним. Було б не дуже легко робити для системи із сотні осциляторів та енергетичних одиниць. На щастя, не важко це автоматизувати, доручити комп'ютеру робити арифметичні операції. Використовуючи Matlab або інше подібне програмне забезпечення, ви можете відтворити наведені для цієї системи таблицю і графік без особливих труднощів.

На рисунку нижче наведено комп'ютерну таблицю та графік для системи, що складається з двох твердих тіл Ейнштейна з

$$N_A = 300, N_B = 200; q_{\text{total}} = 100.$$

Тепер у нас є 101 можливий макростан, з яких лише декілька показані в таблиці. Подивіться на кратність: навіть найменш вірогідний макростан, в якому вся енергія розташована у твердому тілі  $B$ , має кратність  $3 \times 10^{81}$ . Найімовірніший макростан з  $q_A = 60$  має кратність  $7 \times 10^{114}$ . Але важливим тут є не те, що вони великі, а те, що їх співвідношення велике: найімовірніший макростан більш ніж у  $10^{33}$  разів вірогідніший, ніж найменш вірогідний макростан.

Давайте розглянемо цей приклад трохи детальніше. Загальна кількість мікростанів для всіх макростанів становить  $9 \times 10^{115}$ , тому ймовірність знайти систему в її найбільш імовірному макростані не особливо велика: близько 7%. Є кілька інших макростанів, з  $q_A$  трохи меншими або більшими за 60, ймовірність яких майже така ж. Але якщо значення  $q_A$  віддаляється від 60, ймовірність відповідного стану дуже різко падає. Ймовірність виявити  $q_A$  меншим за 30 або більшим за 90 - менше одного на мільйон, а ймовірність знайти систему в мікростані з  $q_A < 10$  буде меншою ніж  $10^{-20}$ .

Час існування Всесвіту - менше  $10^{18}$  секунд, тому вам потрібно було б перевіряти цю систему сто разів щосекунди протягом усього часу існування Всесвіту, перш ніж ви мали б шанс коли-небудь знайти її у стані з  $q_A < 10$ . І зрозуміло, що ви ніколи не знайдете її у стані з  $q_A = 0$ .

Припустимо, однак, що ця система спочатку перебуває у стані з  $q_A$ , набагато меншим за 60; можливо, вся енергія в початковий момент розташована у твердому тілі  $B$ . Якщо ви почекаєте деякий час, поки енергія перерозподілиться між системами, то перевіривши ще раз, ви можете бути більш-менш впевнені, що енергія перетікала з  $B$  в  $A$ .

Ця система демонструє незворотну поведінку: енергія спонтанно перетікає від  $B$  к  $A$ , але ніколи (крім

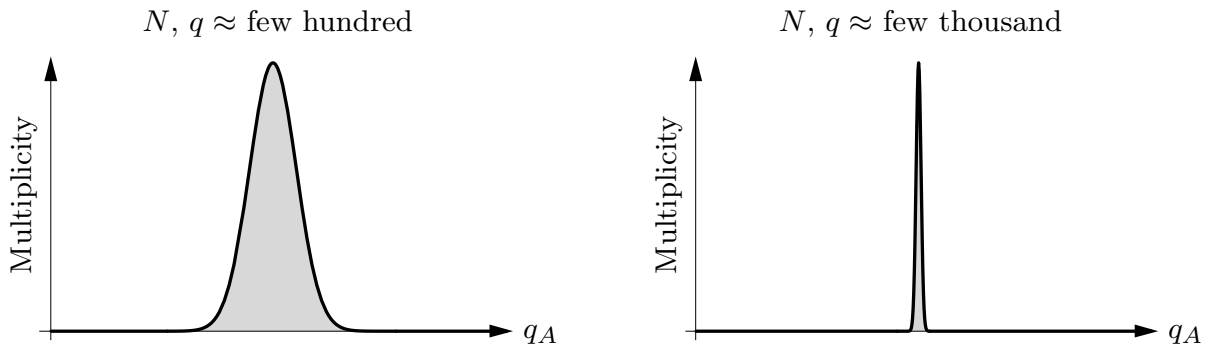


Рис. 0.0.14. Типові графіки кратності для двох взаємодіючих твердих тіл Ейнштейна, що містять кілька сотень осциляторів та одиниць енергії (ліворуч) і кілька тисяч (праворуч). Зі збільшенням розміру системи пік стає дуже вузьким відносно повної горизонтальної шкали. При  $N \sim q \sim 10^{20}$  пік стає занадто різкий, щоб його можна було побачити.

невеликих флуктуацій навколо  $q_A = 60$ ) від  $A$  до  $B$ . Очевидно, що ми виявили фізичне пояснення потоку тепла: це імовірніше явище.

Ми також натрапили на новий закон фізики: стихійний потік енергії зупиняється, коли система знаходиться дуже близько до найімовірнішого макростану, тобто до макростану з найбільшою кратністю. Цей “закон збільшення кратності” є однією з версій відомого **другого закону термодинаміки**. Однак зауважте, що це зовсім не фундаментальний закон - це просто дуже сильне твердження про ймовірності.

Щоб зробити твердження сильнішим і, в цілому, бути більш реалістичними, нам дійсно слід розглянути системи, в яких число частинок складає не десятки або сотні, а щось на кшталт  $10^{23}$ . На жаль, навіть комп’ютер не може розрахувати кількість способів розташування  $10^{23}$  одиниць енергії серед  $10^{23}$  осциляторів. Але, на щастя, ми можемо зробити кілька зручних наближень, щоб вирішити цю проблему аналітично. Про це йдеться в наступному розділі.

## §4.3. Великі системи

Із попереднього ми бачили, що для системи з двох взаємодіючих твердих тіл Ейнштейна, кожна із сотнею або близько того осциляторів, певні макростани є набагато більш імовірними, ніж інші. Однак значна частка макростанів, приблизно 20%, все ще була досить вірогідною. Далі ми розглянемо, що відбувається, коли система набагато більша, так що кожне тверде тіло містить, скажімо,  $10^{20}$  осциляторів, або більше. Однак, щоб проаналізувати такі великі системи, ми повинні спочатку зробити відступ до математики дуже великих чисел.

Використовуючи наближення Стірлінга, оцінимо кратність твердого тіла Ейнштейна, що містить велику кількість осциляторів та енергетичних одиниць. Замість того, щоб зробити це в загальному випадку, ми розглянемо лише випадок  $q \gg N$ , коли одиниць енергії набагато більше, ніж осциляторів (границя “високої температури”).

Почнемо з точної формули:

$$\Omega(N, q) = \binom{q + N - 1}{q} = \frac{(q + N - 1)!}{q!(N - 1)!} \approx \frac{(q + N)!}{q!N!}.$$

Ми зробили наближення, тому що різниця між  $N!$  і  $(N - 1)!$  є лише *великим* числом ( $N$ ), що є незначним

відносно *дуже великого* числа  $\Omega$ . Тепер ми візьмемо натуральний логарифм від  $\Omega$  і застосуємо наближення Стірлінга:

$$\begin{aligned}\ln \Omega &= \ln \left( \frac{(q+N)!}{q!N!} \right) = \ln(q+N)! - \ln q! - \ln N! \\ &\approx (q+N) \ln(q+N) - (q+N) - q \ln q + q - N \ln N + N \\ &= (q+N) \ln(q+N) - q \ln q - N \ln N.\end{aligned}$$

Поки що ми враховували лише те, що  $q$ ,  $N$  - великі числа. Тепер використаємо припущення, що  $q \gg N$  - це дозволить нам спростити перший логарифм:

$$\ln(q+N) = \ln \left[ q \left( 1 + \frac{N}{q} \right) \right] = \ln q + \ln \left( 1 + \frac{N}{q} \right) \approx \ln q + \frac{N}{q}.$$

Останній крок випливає з розкладання Тейлора логарифму,  $\ln(1+x) \approx x$  для  $|x| \ll 1$ . Використовуючи цей результат у рівнянні для  $\ln \Omega$  та скасовуючи доданки  $q \ln q$ , отримаємо:

$$\ln \Omega \approx N \ln \frac{q}{N} + N + \frac{N^2}{q}.$$

Останній доданок у границі  $q \gg N$  стає незначним порівняно з іншими. Експоненціювання перших двох доданків дає:

$$\Omega(N, q) \approx e^{N \ln \frac{q}{N}} e^N = \left( \frac{eq}{N} \right)^N \quad (\text{коли } q \gg N).$$

Отримана формула приємна і проста. Але в ступені - велике число, тому  $\Omega$  - дуже велике число, як ми вже знаємо.

Нарешті, ми готові повернутися до проблеми, порушеної на початку цього розділу: наскільки гострим є пік функції кратності для двох великих взаємодіючих твердих тіл Ейнштейна?

Для простоти, припустимо, що кожне з твердих тіл має  $N$  осциляторів. Ми будемо позначати загальну кількість одиниць енергії просто  $q$  для стислості, і будемо вважати, що  $q \gg N$ , що дає нам можливість використовувати отриману вище формулу. Тоді кратність об'єднаної системи для будь-якого заданого макростану становить

$$\Omega(N, q) = \left( \frac{eq_A}{N} \right)^N \left( \frac{eq_B}{N} \right)^N = \left( \frac{e}{N} \right)^{2N} (q_A q_B)^N,$$

де  $q_A$  і  $q_B$  - це кількість енергетичних одиниць у твердих тілах  $A$  і  $B$ , відповідно. (Зверніть увагу, що  $q_A + q_B = q$ ).

Якщо побудувати графік  $\Omega(q_A)$ , він матиме дуже різкий пік при  $q_A = q/2$ , де енергія розподіляється між твердими тілами порівну. Висота цієї вершини дуже велика:

$$\Omega_{\max} = \left( \frac{e}{N} \right)^{2N} \left( \frac{q}{2} \right)^{2N}.$$

Щоб дізнатися, як виглядає графік поблизу цього піку, позначимо відхилення від найбільш ймовірного стану як  $x$ :

$$q_A = \frac{q}{2} + x, \quad q_B = \frac{q}{2} - x,$$

де  $x$  може бути будь-яким числом, набагато меншим за  $q$  (але, можливо, все ще досить великим). Отримаємо для  $\Omega$  такий вираз:

$$\Omega = \left( \frac{e}{N} \right)^{2N} \left[ \left( \frac{q}{2} \right)^2 - x^2 \right]^N.$$

Щоб спростити вираз в дужках, візьмемо від нього логарифм:

$$\ln \left[ \left( \frac{q}{2} \right)^2 - x^2 \right]^N = N \ln \left[ \left( \frac{q}{2} \right)^2 - x^2 \right] = N \ln \left[ \left( \frac{q}{2} \right)^2 \left( 1 - \left( \frac{2x}{q} \right)^2 \right) \right] =$$



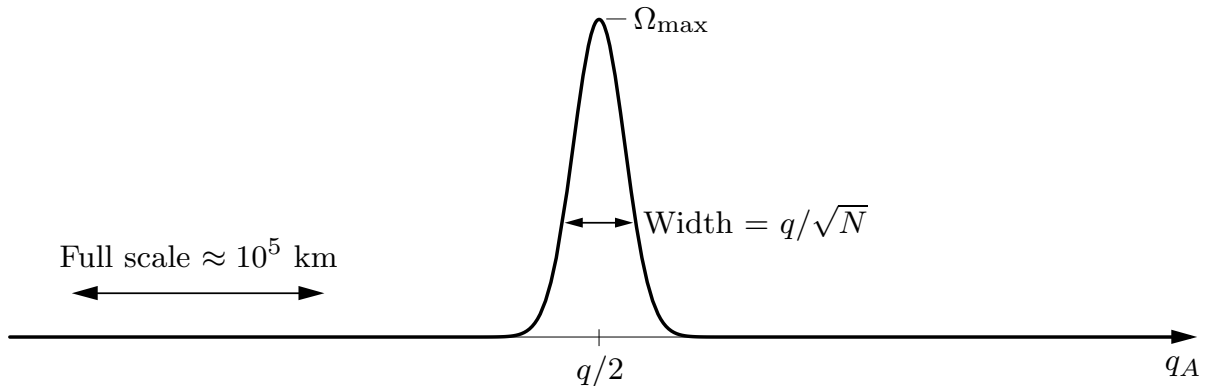


Рис. 0.0.15. Кратність системи двох великих твердих тіл Ейнштейна з великою кількістю одиниць енергії на осцилятор (межа високої температури). Показана лише крихітна частка повної горизонтальної шкали.

$$= N \left[ \ln \left( \frac{q}{2} \right)^2 + \ln \left( 1 - \left( \frac{2x}{q} \right)^2 \right) \right] \approx N \left[ \ln \left( \frac{q}{2} \right)^2 - \left( \frac{2x}{q} \right)^2 \right].$$

Остаточно отримаємо наступний вираз:

$$\Omega = \left( \frac{e}{N} \right)^{2N} e^{N \ln(q/2)^2} e^{-N(2x/q)^2} = \Omega_{\max} \cdot e^{-N(2x/q)^2}.$$

Функція цієї форми називається гауссовою; вона має пік при  $x = 0$  і різке падіння з обох боків, як показано на рисунку.

Кратність падає до  $1/e$  від її максимального значення, коли

$$N \left( \frac{2x}{q} \right)^2 = 1 \quad \text{або} \quad x = \frac{q}{2\sqrt{N}}.$$

Це насправді досить велике число. Але якщо  $N = 10^{20}$ , це лише одна частина з десяти мільярдів від усього масштабу графіка! На масштабі, використаному на малюнку, де ширина піку становить близько 1 см, повний масштаб графіка розтягнутися би на  $10^{10}$  см, або 100000 км - це більше, ніж дві довжини екватора Землі. А біля краю сторінки, де  $x$  лише у десять разів більший за  $1/2\sqrt{N}$ , кратність становить менше ніж  $e^{-100} \approx 10^{-44}$  її максимального значення.

Цей результат говорить нам, що коли два великих твердих тіла Ейнштейна знаходяться між собою в тепловій рівновазі, будь-які випадкові відхилення від найбільш вірогідного макростану будуть абсолютно незмірними. Для вимірювання таких відхилень нам довелося б вимірювати енергію з точністю до десяти значущих цифр. Як тільки система встигає прийти до теплової рівноваги, щоб усі мікростани були однаково вірогідними, ми можемо бути впевнені, що вона перебуває у своєму найімовірнішому макростані. Границя, коли система стає нескінченно великою, так що відхилення від найбільш вірогідного макростану ніколи не виникають, називається **термодинамічною границею**.

## §4.4. Закон зростання ентропії

Тепер ми переконалися, що для різних систем частки та енергія мають тенденцію перебудовуватись доти, доки кратність не досягне свого максимального значення (або дуже близького до нього). Насправді цей висновок, схоже, вірний для будь-якої системи, за умови, що вона містить достатньо частинок і одиниць енергії для застосування статистики дуже великих чисел:

*Будь-яка велика система, що знаходиться в рівновазі, буде перебувати в макростані з найбільшою кратністю (якщо не враховувати флуктуації, які зазвичай є занадто малими для виміру).*

Незважаючи на те, що цей закон не є “фундаментальним” (оскільки ми, по суті, вивели його, розглядаючи ймовірності), з цього моменту ми будемо розглядати його як фундаментальний. Якщо ви пам’ятаєте, що потрібно шукати макростан з найбільшою кратністю, ви можете забути про обчислення фактичних ймовірностей.

Оскільки кратності, як правило, є дуже великими числами, з якими дуже громіздко працювати, зручніше працювати з натуральним логарифмом кратності, а не з самою кратністю. З історичних причин ми також множитимемо логарифм від кратності на постійну Больцмана. Отримана таким чином величина називається ентропією. Це одне з найбільш відомих визначень ентропії (але не єдине), що було запропоноване Людвігом Больцманом:

$$S \equiv k_B \ln \Omega. \quad (0.0.1)$$

Інакше кажучи, ентропія - це логарифм числа способів розташування енергії у системі (помножений на постійну Больцмана). Логарифм перетворює “дуже велике число” - кратність - у звичайне “велике число”. Якщо ви хочете зрозуміти фізичний зміст ентропії, можна ігнорувати коефіцієнт  $k_B$  і просто думати про ентропію як  $\ln \Omega$  - це безрозмірна величина. Однак, коли ми домножаємо на коефіцієнт  $k_B$ ,  $S$  має розмірність енергії, поділеної на температуру, або Дж/К у системі СІ.

За прикладом повернемося до випадку великого твердого ейнштейнівського тіла з  $N$  осциляторами і  $q$  одиницями енергії, де  $q \gg N$ . Оскільки  $\Omega = (eq/N)^N$ ,

$$S = k_B \ln (eq/N)^N = Nk_B [\ln(q/N) + 1]. \quad (0.0.2)$$

Отже, якщо  $N = 10^{22}$  і  $q = 10^{24}$ ,

$$S = Nk_B \cdot (\ln 100) = (5.6 \cdot 10^{22})k_B = 0.77 \text{ Дж/К}. \quad (0.0.3)$$

Зауважте також, що збільшення  $q$  або  $N$  збільшує ентропію ейнштейнівського твердого тіла (хоч і не прямо пропорційно). Взагалі, чим більше кількість частинок у системі і чим більше енергії вона містить, тим більше її кратність та ентропія.

Крім додавання частинок та енергії, можна також збільшити ентропію системи, дозволивши їй розширитися у більший простір, або розбити великі молекули на маленькі, або змішати разом субстанції, які колись були окремими. У кожному з цих випадків загальна кількість можливих варіантів розвитку подій збільшується. Дехто вважають за корисне інтуїтивно думати про ентропію як про синонім “безладу”. Однак точність цього поняття залежить від того, що саме ви вважаєте безладом.

Однією з приємних властивостей ентропії є те, що повна ентропія складової системи дорівнює сумі ентропій її частин. Наприклад, якщо є дві частини,  $A$  та  $B$ , то

$$S_{\text{total}} = k_B \ln \Omega_{\text{total}} = k_B \ln(\Omega_A \Omega_B) = k_B \ln \Omega_A + k_B \ln \Omega_B = S_A + S_B. \quad (0.0.4)$$

Ми припускаємо тут, що макростани систем  $A$  і  $B$  були задані окремо. Якщо ці системи можуть взаємодіяти, то ці макростани можуть з часом змінюватися, і для обчислення ентропії на великих часових масштабах ми повинні обчислити  $|Omegatotal|$ , підсумовуючи всі макростани для двох систем. Ентропія, як і кратність, є функцією числа доступних мікростанів, а це число залежить від шкали часу, що розглядається. Однак на практиці ця відмінність рідко має значення. Якщо ми просто припустимо, що складова система знаходиться в найбільш ймовірному макростані, ми отримаємо практично ту саму ентропію, що і при підсумовуванні всіх макростанів.

Оскільки натуральний логарифм є монотонно зростаючою функцією свого аргументу, макростан з більшою кратністю також має більшу ентропію. Тому ми можемо переформулювати другий закон термодинаміки наступним чином:

*Будь-яка велика система, що перебуває в рівновазі, буде перебувати в макростані з найбільшою ентропією (не рахуючи флуктуацій, які зазвичай занадто малі для вимірювання).*

Або коротше:

*Ентропія має тенденцію до збільшення.*

Зверніть увагу, однак, що графік залежності ентропії від будь-якої змінної (наприклад,  $U_A$  або  $V_A$ ), зазвичай не має такого різкого піку. Взяття логарифму згладжує пік, який був у функції кратності. Звичайно, це анітрохи не впливає на наші висновки - як і раніше вірно, що флуктуації далеко від макростану з найбільшою ентропією будуть зневажливо малі для будь-якої досить великої системи. Хоча “спонтанні” процеси завжди відбуваються через чисте збільшення ентропії, ви можете поставити запитання, чи може втручання людини призвести до чистого зменшення ентропії. Звичайний досвід підказує, що відповідь позитивна: будь-яка людина може легко перевернути всі монети в колекції орлами вгору, або розсортувати колоду карт, або навести лад у кімнаті. Однак зменшення ентропії в цих ситуаціях вкрай незначне, тоді як ентропія, створювана метаболізмом їжі в нашому організмі (коли ми відбираємо енергію з хімічних зв'язків і викидаємо більшу її частину у довкілля у вигляді теплової енергії), завжди значна. Наскільки ми можемо судити, наші тіла також підкоряються законам термодинаміки, як і неживі предмети. Тому, що б ви не робили для зменшення ентропії в одному місці, ви обов'язково створите принаймні стільки ж ентропії в іншому місці. Навіть якщо ми не можемо зменшити загальну ентропію Всесвіту, можливо хтось інший (або щось інше) може це зробити?

У 1867 році Джеймс Клерк Максвелл поставив таке питання: чи може “дуже спостережна і акуратна істота” (“very observant and neat-fingered being”) відхиляти ті молекули, що рухаються швидко, в один бік, а ті, що рухаються повільно - в інший, тим самим змушуючи тепло перетікати від холодного об'єкта до гарячого? Вільям Томсон пізніше назвав цю міфічну істоту демоном Максвелла, і з того часу фізики та філософи намагаються “вигнати” його. Було розроблено незліченну кількість проектів механічних “демонів”, але всі вони виявилися неефективними. Виявляється, що навіть гіпотетичний “розумний” демон повинен створювати ентропію, оскільки він обробляє інформацію, необхідну для сортування молекул. Хоча міркування про демонів багато чому навчили нас про ентропію з часів Максвелла, вердикт, схоже, залишається незмінним: навіть демон не може порушити другий закон термодинаміки.

## §4.5. Задачі до теми 4

*Модель Ейнштейна:*

**Задача 4.1.** Для твердого тіла Ейнштейна з кожним із наведених нижче значень  $N$  і  $q$  запишіть усі можливі мікростани, порахуйте їх та перевірте комбінаторну формулу:

$$\Omega(N, q) = \frac{(q + N - 1)!}{q!(N - q)!}.$$

- (a)  $N = 3, q = 4$ ;
- (b)  $N = 3, q = 5$ ;
- (c)  $N = 3, q = 6$ ;

- (d)  $N = 4, q = 3$ ;
- (e)  $N = 1, q = \text{довільне}$ ;
- (f)  $N - \text{довільне}, q = 1$ .

**Задача 4.2.** Обчисліть кратність макростану твердого тіла Ейнштейна з 30 осциляторами та 30 одиницями енергії (не намагайтеся виписати всі мікростани!).

**Задача 4.3.** Для твердого тіла Ейнштейна з чотирма осциляторами ( $N = 4$ ) і двома одиницями енергії ( $q = 2$ ) позначте кожний можливий мікростан у вигляді серії точок і вертикальних ліній, як це робиться в лекції.

**Задача 4.4.** Розглянемо систему з двох твердих тіл Ейнштейна,  $A$  і  $B$ , кожне з яких містить 10 осциляторів, і які сумарно містять 20 одиниць енергії. Припустимо, що ці тверді тіла слабо взаємодіють, а їх загальна енергія незмінна.

- (a) Скільки різних макростанів доступно для цієї системи?
- (b) Скільки різних мікростанів доступно для цієї системи?
- (c) Якщо припустити, що ця система знаходиться в тепловій рівновазі, яка ймовірність, що вся теплова енергія міститься у твердому тілі?
- (d) Яка ймовірність знайти рівно половину загальної енергії в одному з твердих тіл?
- (e) За яких обставин ця система може проявляти незворотню поведінку?

*Кратність макростану:*

**Задача 4.5.** Два твердих тіла Ейнштейна  $A$  і  $B$  приведені у тепловий контакт.

- (a) Використовуйте комп'ютер, щоб побудувати таблицю та графік  $\Omega_{\text{total}}(q_A)$  для випадку  $N_A = 3$ ,  $N_B = 3$ , якщо  $q = q_A + q_B = 6$ .
- (b) Змініть таблицю та графік, щоб показати випадок, коли  $N_A = 6$ ,  $N_B = 4$  та  $q = 6$ .
- (c) Якщо припустити, що всі мікростани однаково вірогідні, який макростан у випадках (a) та (b) є найбільш вірогідним, і чому дорівнює його ймовірність?
- (d) Який макростан у випадках (a) та (b) є найменш вірогідним і чому дорівнює його ймовірність?

**Задача 4.6.** Система складається з двох твердих тіл Ейнштейна  $A$  і  $B$ , які слабо взаємодіють одне з одним, причому  $A$  містить 200 осциляторів,  $B$  містить 100 осциляторів, а в цілому в системі є 100 одиниць енергії.

- (a) Використовуйте комп'ютер, щоб створити таблицю та графік (як у задачі 3.5).
- (b) Який макростан є найбільш вірогідним, і чому дорівнює його ймовірність?
- (c) Який макростан є найменш вірогідним і чому дорівнює його ймовірність?

**Задача 4.7.** Використовуйте комп'ютер, щоб створити таблицю та графік для двох взаємодіючих парамагнетиків з двома станами, кожен з яких містить 100 елементарних магнітних диполів. За “одиницю” енергії візьміть кількість, необхідну для перегортання одного диполя зі стану “вгору” (паралельно зовнішньому полю) до стану “вниз” (антипаралельно зовнішньому полю). Припустимо, що загальна кількість одиниць енергії відносно стану з усіма диполями, спрямованими вгору, дорівнює 80; цю енергію можна будь-яким чином розподілити між двома парамагнетиками.

- (a) Який макростан є найбільш вірогідним, і чому дорівнює його ймовірність?
- (b) Який макростан є найменш вірогідним і чому дорівнює його ймовірність?

**Задача 4.8.** Використовуйте методи цього розділу, щоб отримати формулу для кратності макростану твердого тіла Ейнштейна у границі “низької температури”,  $q \ll N$ .

**Задача 4.9.** Використовуйте наближення Стірлінга, щоб знайти приблизну формулу для кратності парамагнетика з двома станами. Спростіть цю формулу в границі  $N_{\downarrow} \ll N$ , щоб отримати  $\Omega \approx (Ne/N_{\downarrow})^{N_{\downarrow}}$ . Цей результат повинен виглядати дуже подібним до вашої відповіді на завдання 3.17; поясніть, чому ці дві системи, у розглянутих границях, по суті не відрізняються.

**Задача 4.10.** Використовуйте наближення Стірлінга, щоб показати, що кратність твердого тіла Ейнштейна для будь-яких великих значень  $N$  і  $q$  приблизно дорівнює:

$$\Omega(N, q) \approx \frac{\left(\frac{q+N}{q}\right)^q \left(\frac{q+N}{N}\right)^N}{\sqrt{2\pi q(q+N)/N}}.$$

Квадратним корінем у знаменнику часто можна знехтувати, але в деяких задачах він потрібен. (Підказка: спочатку покажіть, що

$$\Omega = \frac{N}{q+N} \frac{(q+N)!}{q!N!}.$$

Не нехтуйте  $\sqrt{2\pi N}$  у формулі Стірлінга).

**Задача 4.11.** Ця задача дає альтернативний підхід до оцінки ширини піку функції кратності для системи двох великих твердих тіл Ейнштейна.

(а) Розглянемо два однакових твердих тіла Ейнштейна, кожне з яких складається з  $N$  осциляторів, в тепловому контакті одне з одним. Припустимо, що загальна кількість енергетичних одиниць у об'єднаній системі становить  $2N$ . Скільки різних макростанів (тобто, можливих значень загальної енергії в першому твердому тілі) існує для цієї об'єднаної системи?

(б) Використовуйте результат задачі 4, щоб знайти приблизний вираз для загальної кількості мікростанів об'єднаної системи. (Підказка: трактуйте об'єднану систему як єдине тверде тіло Ейнштейна. Не відкидайте факторів "великих" чисел, оскільки вам зрештою доведеться розділити два "дуже великих" числа, майже рівних одне одному. Відповідь:  $2^{4N}/\sqrt{8\pi N}$ .)

(с) Найбільш вірогідним макростаном для цієї системи є (звичайно) той, в якому енергія розподіляється однаково між двома твердими тілами. Використовуйте результат завдання 4, щоб знайти приблизний вираз для кратності цього макростану. (Відповідь:  $2^{4N}/(4\pi N)$ .)

(д) Ви можете отримати приблизне уявлення про «різкість» функції кратності, якщо порівняти ваші відповіді на питання (б) і (с). Відповідь на (с) вказує вам висоту піку, а відповідь на (б) - загальну площу під усім графіком. Як дуже грубе наближення уявіть, що форма вершини прямокутна. У цьому випадку, наскільки вона була б широкою? Яка частина із загальної кількості макростанів має достатньо велику ймовірність? Оцініть цю частину чисельно для випадку  $N = 10^{23}$ .

**Задача 4.12.** Розглянемо парамагнетик з двома станами, в якому є  $10^{23}$  елементарних диполів, із загальною енергією, що дорівнює нулю, так що рівно половина диполів спрямовані вгору, а половина - униз.

(а) Скільки мікростанів є "доступними" для цієї системи?

(б) Припустимо, що мікростан цієї системи змінюється мільярд разів за секунду. Скільки мікростанів нарахує система за десять мільярдів років (час існування Всесвіту)?

(с) Чи правильно сказати, що, якщо ви будете чекати досить довго, система з часом побуває у кожному "доступному" мікростані? Поясніть свою відповідь та обговоріть значення слова "доступний".

**Задача 4.13.** Для одного великого парамагнетика з двома станами функція кратності має дуже різкий пік при (приблизно)  $N_{\downarrow} = N/2$ .

(а) Використовуйте наближення Стірлінга, щоб оцінити висоту піку у функції кратності.

(б) Використовуйте методи цього розділу, щоб отримати формулу функції кратності в районі піку як функцію  $x \equiv N_{\downarrow} - (N/2)$ . Перевірте, чи відповідає ваша формула вашої відповіді на питання (а) у разі, коли  $x = 0$ .

(с) Наскільки широкий пік у функції кратності?

(д) Припустимо, що ви перегорнете 1 000 000 монет. Чи були б ви здивовані, отримавши 501 000 орлів і 499 000 решок? Чи були б ви здивовані, отримавши 510 000 орлів та 490 000 решок? Поясніть відповідь.

# Частина II

## Термодинаміка

Свою працю «Дослідження про природу та причини багатства народів» Адам Сміт опублікував у 1776 р., через сім років після того, як Джеймс Уатт (1736-1819) отримав патент на запропонований ним варіант парового двигуна. І Сміт, і Уатт працювали в університеті Глазго. Єдина користь від вугілля, про яку згадується в епохальній праці Сміта — це те, що вугілля служить джерелом тепла для робітників. Машини у XVIII ст. приводилися в рух вітром, водою та м'язовою силою тварин. Майже дві тисячі років минуло з того часу, як Герон Олександрійський змусив сферичний посуд обертатися навколо осі під дією сили пари, але те, як вогонь породжує рух і змушує рухатися частини машин, ще залишалося загадкою. Тому Адам Сміт (1723-1790) не бачив у вугіллі приховане джерело багатства народів.

І ось паровий двигун відкрив нові можливості. Винахід парового двигуна, що дозволив перетворити теплоту на механічний рух, не лише ознаменував настання індустріальної революції, а й породив нову науку — термодинаміку. На відміну від такої науки, як ньютонівська механіка, що виникла з теорії руху небесних тіл, термодинаміка народилася з більш практичного, земного інтересу: адже так хотілося дізнатися, як із теплоти виникає рух.

Згодом термодинаміка перетворилася на теорію, що описує в узагальненому вигляді перетворення стану речовини. Щодо породженого теплотою руху, він є лише наслідком деяких таких перетворень. В основі термодинаміки по суті лежать два закони: перший відноситься до енергії, а другий — до ентропії. Точні визначення енергії та ентропії як доступних виміру фізичних величин ми викладемо у наступних лекціях. Також ми розповімо про те, що таке термодинаміка, і познайомимо читача з термінологією та поняттями, які необхідні для засвоєння подальшого матеріалу.

Кожна система має енергію та ентропію. Коли речовина переходить з одного стану в інший, повна енергія залишається незмінною, тобто зберігається, а повна ентропія може тільки зростати, або, в ідеалізованих випадках, залишатися незмінною. Незважаючи на простоту, ці два твердження мають далекосяжні наслідки. Широта витікаючих із них висновків справила глибоке враження на Макса Планка (1858- 1947), який майстерно використовував термодинаміку у своїх роботах. Ми сподіваємося, що при читанні нашої книги читач зуміє належним чином оцінити значення часто цитованого вислову Альберта Ейнштейна (1879-1955):

“Теорія справляє тим більше враження, чим простіше її вихідні передумови, чим різноманітніші ті факти, між якими вона встановлює взаємозв'язок, та чим ширше тягнеться область її застосування. Саме тому класична термодинаміка справила на мене сильне враження. Це єдина фізична теорія універсального змісту, щодо якої я переконаний, що в рамках застосовності її основних принципів вона ніколи не буде спростована.”

# Тема 5. Термодинамічні системи і рівняння стану

## §5.1. Температура і теплота

Протягом XVII та XVIII ст. в уявленнях людини про природу відбулися фундаментальні зміни. Природа повільно, але впевнено втрачала роль інструмента для втілення волі Бога, яку досягають лише через теологію. Нове, “наукове”, уявлення про природу, засноване на досвіді (наукових експериментах), дало нам інший світогляд і віддалило природу від релігії. Згідно з новими поглядами, акт Божественного створення світу цілком міг бути, але від того часу природа підкоряється простим та універсальним законам, які людина може пізнавати і висловлювати точною мовою математики. Ключем, що відкриває таємниці природи, стали експеримент та кількісне вивчення фізичних величин.

Саме в епоху цих великих змін у свідомості почалося наукове вивчення природи теплоти. Такі дослідження стали можливими головним чином в результаті удосконалення термометра, конструювання та використання якого починаються ще з часів Галілео (1564-1642). Вплив такого простого приладу, як термометр, на розвиток науки був дуже значним. За словами сера Гемфрі Деві (1778-1829), “ніщо не сприяє прогресу знання більшою мірою, ніж застосування нового приладу”.

Найцікавіше відкриття зробив за допомогою термометра Джозеф Блек (1728-1799), професор медицини та хімії у Глазго. Блек зумів провести чітку різницю між температурою, або ступенем нагрятості, та кількістю теплоти. Використовуючи у своїх дослідках незадовго до того сконструйовані термометри, Блек встановив важливий експериментальний факт: у стані теплової рівноваги температури всіх речовин однакові. Сучасники Блека важко сприйняли цю думку, оскільки, здавалося, вона перебувала в суперечності з повсякденним досвідом: якщо торкнутися шматка металу, то на дотик він здається холоднішим, ніж шматок дерева, що лежить поруч, хоча дерево і метал тривалий час перебували у контакті. Тим не менш термометр доводив рівність температур і не залишав ґрунту для найменших сумнівів. Використовуючи термометр, Блек відкрив питому теплоємність речовин і розвіяв тим самим розповсюджену у той час неправильну думку про те, що кількість теплоти, необхідної для підвищення температури речовини на задану величину, залежить виключно від маси тіла і не залежить від того, із чого воно складається (від його хімічного складу). Блек також відкрив приховану теплоту плавлення та випаровування води (останнє відкриття він зробив за допомогою свого сповненого ентузіазмом учня Джеймса Уатта (1736-1819)).

Хоча роботи Джозефа Блека та інших дослідників дозволили провести чітку відмінність між кількістю теплоти та температурою, природа тепла (теплоти) довгий час залишалася загадкою. Аж до кінця XIX ст. тривали дебати про те, що теплота є деякою непорушною субстанцією, яка називається “флогістоном”, або “калоричною рідиною”, яка переходить від однієї речовини до іншої, або перенос теплоти обумовлений мікроскопічними частинками. Згодом стало ясно, що теплота - це одна з форм передачі енергії, яка може перетворюватися на інші форми, і калорична теорія канула в Лету, хоча ми все ще продовжуємо вимірювати



кількість теплоти у калоріях.

Температуру можна виміряти, спостерігаючи, як змінюється залежно від ступеня нагрятості якась фізична властивість, наприклад об'єм рідини (скажімо, ртуті) чи тиск газу. Таким чином, дослідним шляхом визначається емпірична температура. Масштаб одиниці температури залежить від масштабу зміни вимірюваної властивості, що також залежить від ступеня нагрятості речовини. Знайома всім шкала Цельсія виникла у XVIII в. Як ми побачимо у наступних розділах, формулювання у середині XIX ст. другого початку термодинаміки ввело поняття абсолютної шкали температур, що не залежить від властивостей речовини. Сучасна термодинаміка формулюється в термінах абсолютної температури .

## §5.2. Газові закони

Далі ми розглянемо в загальних рисах, без поглиблення в подробиці, газові закони. При цьому передбачається, що читач знайомий із законами ідеального газу.

Одним із найперших кількісних законів, що описують поведінку газів, був закон, відкритий англійцем Робертом Бойлем (1627-1691), сучасником Ісаака Ньютона (1642-1727). Той самий закон був незалежно відкритий французом Едмом Маріоттом (1620-1684). У 1660 р. Бойль повідомив про своє відкриття у роботі “Нові фізико-механічні досліди, що стосуються пружності повітря”: при фіксованій температурі  $T$  об'єм газу  $V$  обернено пропорційний тиску , тобто

$$V = f(T)/p \text{ (де } f \text{ – деяка функція).} \quad (0.0.5)$$

(Хоча температура, яку знав і використав Бойль, була емпіричною температурою, у формулюваннях законів ідеального газу, як ми побачимо, доречно використовувати абсолютну температуру . Щоб уникнути зайвих пояснень, ми будемо всюди, де це доречно, використовувати температуру  $T$ .) Бойль також відстоював думку, що теплообмін обумовлений не перетіканням калорійної рідини від одного тіла до іншого, а “інтенсивним безладним рухом частинок, що утворюють тіло”.

Жак Шарль (1746-1823) вивчав зміну об'єму залежно від температури при постійному тиску. Він встановив, що

$$\frac{V}{T} = f'() \text{ (де } f' \text{ – деяка функція).} \quad (0.0.6)$$

У 1811 р. Амадео Авогадро (1776-1856) висловив гіпотезу, за якою при одній і тій же температурі і тому ж тиску рівні обсяги всіх газів містять однакову кількість молекул. Ця гіпотеза виявилася дуже корисною при поясненні змін тиску в хімічних реакціях, у яких і реагентами, і продуктами є гази. З гіпотези Авогадро випливало, що при постійному тиску та постійній температурі об'єм газу пропорційний числу молей. Отже, для  $N$  молей газу

$$PV = Nf(T). \quad (0.0.7)$$

Порівняння газових законів призводить до добре відомого співвідношення

$$pV = NRT. \quad (0.0.8)$$

де  $R$  - універсальна газова постійна ( $R = 8,31441 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), відомого як рівняння стану ідеального газу.

У міру того, як у XVIII і XIX ст. хіміки виділяли та ідентифікували все нові та нові гази, вивчалися і властивості цих газів. Для більшості газів закон Бойля виконується лише приблизно. Він добре описує

експериментально спостережену поведінку газів до тиску кілька атмосфер. Як ми побачимо далі, поведінку газів у ширшому діапазон тисків можна описати за допомогою модифікацій рівняння стану ідеального газу, що враховують розміри молекул та сили міжмолекулярного взаємодії.

У суміші ідеальних газів виконується закон Дальтона для парціальних тисків газів, згідно з яким тиск, створюваний кожним компонентом газової суміші, не залежить від інших компонентів, та поведінка кожного із компонент підпорядковується рівнянню стану ідеального газу. Якщо  $p_k$  - парціальний тиск, що створюється  $k$ -компонентом, то

$$p_k V = N_k R T. \quad (0.0.9)$$

Великий внесок у вивчення газів зробив Жозеф Луї Гей-Люссак (1778-1850). Він виявив, що при розширенні розрідженого газу у порожнечу його температура не змінюється. Джеймс Прескотт Джоуль (1818–1889) підтвердив цей факт у серії дослідів, у яких встановив еквівалентність механічної енергії та теплоти. Пізніше ми докладно розглянемо закон збереження енергії. Коли поняття енергія та формулювання закону збереження енергії остаточно утвердилися, стали зрозумілі і наслідки зі спостережень Джоуля. Оскільки при розширенні у порожнечу газ не здійснює роботи, його енергія не змінюється. Тот факт, що при розширенні газу в порожнечу температура залишається незмінною, у той час як об'єм і тиск змінюються, означає, що енергія заданої кількості ідеального газу залежить від температури та не залежить від об'єму і тиску. Крім того, оскільки кількість енергії (теплоти), необхідної для підвищення температури ідеального газу, пропорційна числу молей газу, його енергія також пропорційна числу молей  $N$ . Таким чином, енергія ідеального газу  $U(T, N)$  є функцією тільки температури та числа молей газу  $N$ , і можна записати

$$U(T, N) = N U_m(T), \quad (0.0.10)$$

де  $U_m$  – внутрішня енергія на моль. Для суміші ідеальних газів повна енергія дорівнює сумі енергій компонентів:

$$U(T, N) = \sum_k U_k(T, N_k) = \sum_k N_k U_m(T), \quad (0.0.11)$$

де  $k = 1, 2, \dots, k$  - порядковий номер компонента газової суміші. Як показали подальші дослідження, у хорошому наближенні має місце залежність

$$U_m = c R T + U_0, \quad (0.0.12)$$

де  $U_0$  - постійна для будь-якого газу. Для одноатомних газів, таких, як  $He$  і  $Ar$ ,  $c = 3/2$ , а для двоатомних газів, таких, як  $N_2$  і  $O_2$ ,  $c = 5/2$ .

Гей-Люссак також експериментально довів, що коефіцієнт термічного розширення при постійному тиску приблизно однаковий для всіх розріджених газів і становить  $\frac{1}{273}$  на градус Цельсія. Таким чином, в основі газового термометра, в якому температура вимірюється шляхом вимірювання об'єму газу при постійному тиску, лежить наступне співвідношення

$$V = V_0(l + \alpha \Theta), \quad (0.0.13)$$

де  $\alpha = \frac{1}{273}$  - коефіцієнт термічного розширення при постійному тиску. Далі ми отримаємо співвідношення між температурою  $\Theta$ , що вимірюється газовим термометром, та абсолютною температурою  $T$ .

Усі ці емпірично встановлені газові закони відіграли важливу роль у розвитку термодинаміки. Вони стали своєрідним “полігоном” для перевірки будь-якого загального постулату.

Виявилося, що для більшості реальних газів, наприклад,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , рівняння стану ідеального газу добре описувало експериментально спостережувані співвідношення між  $p$ ,  $V$  і  $T$  лише при тисках до кількох атмосфер. Газові закони не зазнали скільки-небудь істотних уточнень до тих пір, поки не було зрозуміло молекулярну природу газів. У 1873 р., понад двісті років після знаменитої публікації Бойля, Ван дер Ваальс (1837-1923) запропонував рівняння стану реального газу, що враховує сили взаємодії між молекулами та їх розміри. Докладне обговорення рівняння Ван дер Ваальса буде зроблено пізніше у цьому курсі, а поки ми познайомимося з цим рівнянням та зіставимо його з рівнянням стану ідеального газу:

$$(p + aN^2/V^2)(V - Nb) = NRT. \quad (0.0.14)$$

У цьому рівнянні постійна  $a$  характеризує сили тяжіння між молекулами, а постійна  $b$  пропорційна розміру молекул, тобто  $a$  і  $b$  характерні для цієї речовини. Наприклад, для газу гелію  $a$  та  $b$  менші, ніж для газу  $CO_2$ . На відміну від рівняння стану ідеального газу, рівняння Ван дер Ваальса містить індивідуальні константи у явному вигляді, тобто при розрахунках з реальним газом тиск та об’єм ідеального газу необхідно коригувати.

Можна очікувати, що енергія газу залежить від того, якою буде взаємодія між його молекулами. Ми побачимо, що енергію  $U_{vdw}$  газу Ван дер Ваальса можна уявити у вигляді

$$U_{vdw} = U_{id} - a(N/V)^2V. \quad (0.0.15)$$

Рівняння Ван дер Ваальса стало значним просуванням вперед порівняно з рівнянням стану ідеального газу, оскільки дозволило пояснити зрідження газів, яке спостерігалось експериментально, а також те, що вище за певну температуру, яка називається критичною, зрідження газу ставало неможливим незалежно від тиску. Виявилося також, що за дуже високих тисків рівняння Ван дер Ваальса стає незастосовним.

## §5.3. Стан речовини та рівняння Ван дер Ваальса

Найпростішими прикладами змін стану, які зазнає речовина, можуть бути плавлення твердих тіл і випаровування рідин. У термодинаміці різні стани речовини - твердий, рідкий, газоподібний - прийнято називати фазами. При заданому тиску кожній речовині властиві певна температура плавлення та певна температура кипіння  $i$ . Більш того, цими властивостями можна скористатися для того, щоб ідентифікувати хімічну речовину або поділити компоненти суміші. З удосконаленням термометра з’явилася можливість точного визначення температур плавлення та кипіння. Джозеф Блек та Джеймс Уатт відкрили цікаве явище, пов’язане зі зміною фазового складу (фазовими переходами): при температурі плавлення або кипіння теплота, що підводиться до системи, не призводить до підвищення температури, а лише переводить речовину з однієї фази до іншої. Така теплота, що є в речовині, але приховано, або “латентно”, тобто “поглинається” речовиною, не викликаючи підвищення температури, називається прихованою теплотою плавлення чи кипіння. Коли рідина твердне або пара зріджується, прихована теплота виділяється у довкілля.

Цілком зрозуміло, що рівняння стану ідеального газу, що добре описує багато різних властивостей газів, стає марним при розгляді процесу зрідження газів. Ідеальний газ залишається газом при всіх температурах - його об’єм можна зменшувати до нескінченно малої величини. У XVIII-XIX ст. поступово утвердилася і стала загальноприйнятою концепція, що речовина складається з атомів і молекул, причому молекули взаємодіють між собою (між ними діють міжмолекулярні сили). Саме в дусі цих ідей Йоханнес Дідерік

Ван дер Ваальс (у дисертації на здобуття наукового ступеня доктора філософії) поставив собі завдання врахувати міжмолекулярні сили при описі поведінки газів.

Ван дер Ваальс першим зрозумів, що для реальних газів у рівнянні стану ідеального газу необхідно врахувати два основні фактори: вплив сил міжмолекулярної взаємодії та розміри молекул. Врахування міжмолекулярних сил дозволило би внести поправку до тиску ідеального газу, а врахування розмірів молекул дозволило б зменшити реальний об'єм, який займає газ. Міжмолекулярне тяжіння зменшує тиск порівняно з тим значенням, що є для ідеального газу. Якщо  $p_{real}$  - тиск реального газу, а  $p_{id}$  - відповідний тиск ідеального газу, тобто тиск без міжмолекулярних сил, то  $p_{id} = p_{real} + \delta p$ , де  $\delta p$  - поправка. Оскільки тиск пропорційний щільності числа частинок ( $N/V$ ) (у чому можна переконатися, глянувши на рівняння стану ідеального газу), поправка  $\delta$  пропорційна відношенню ( $N/V$ ). Крім того, повна сила, що діє на кожну молекулу поблизу стінки судини, також пропорційна щільності числа частинок ( $N/V$ ). Отже, поправка  $\delta$  пропорційна двом множникам ( $N/V$ ), тобто  $\delta = a(N/V)^2$ . Поправка до обсягу через розміри молекул, тобто поправка на “виключений об'єм”, пропорційна числу молекул, тобто  $V_{id} = V - bN$ , де  $b$  - поправка на 1 моль. Підставляючи отримані вирази рівняння стану ідеального газу  $p_{id}V_{id} = NRT$ , отримуємо рівняння Ван дер Ваальса:

$$(p + aN^2/V^2)(V - Nb) = NRT. \quad (0.0.16)$$

При постійній температурі типові  $pV$ -залежності, відомі як  $pV$ -ізотерми, для газу Ван дер Ваальса представлені на рис. На цих кривих видно, що перехід газу в рідкий стан відбувається в області, де крива  $pV$  стає багатозначною, тобто коли даному тиску не відповідає єдиний об'єм. У цій області стан речовини такий, що рідка та газова фази знаходяться у тепловій рівновазі. Як буде показано пізніше, крива Ван дер Ваальса у цій області відповідає нестабільним станам. Реальний стан газу відповідає прямій  $B$ .

Рівняння Ван дер Ваальса свідчить про існування критичної температури  $T_c$ : при  $T > T_c$  крива  $pV$  завжди однозначна. Це говорить про те, що в цій області температур не існує переходу в рідкий стан. Рівняння Ван дер Ваальса описує кубічну криву, що має при  $T < T_c$  два екстремуми. При температурах  $T < T_c$  ці два екстремуми зі збільшенням  $T$  зближуються і, нарешті, за  $T = T_c$  вони збігаються. Вище критичної температури фазовий перехід із газової фази в рідку не відбувається, і відмінність між газом та рідиною зникає. (У випадку фазового переходу з твердого стану в рідкий критична область відсутня: тверда фаза набагато більш упорядкована, ніж рідка, і два стани речовини завжди помітні.) Тиск та об'єм, при яких зникає відмінність між рідиною та газом, називаються критичним тиском  $p_c$  і критичним об'ємом  $V_c$ . Критичні параметри  $p_c$ ,  $V_c$  та  $T_c$  можуть бути виміряні експериментально. Їх значення наведено у довідниках.

Критичні параметри можна зв'язати з параметрами Ван дер Ваальса  $a$  та  $b$ . Якщо  $p(V, T)$  розглядати як функцію від  $V$ , то при  $T < T_c$  у двох екстремумах похідна дорівнює нулю:  $(dp/dV)_T = 0$ . При збільшенні  $T$  у точці, де обидва екстремуми збігаються, тобто у критичній точці,  $T = T_c$ ,  $p = p_c$  і  $V = V_c$ , з'являється точка перегину. У точці перегину як перша, так і друга похідні повинні дорівнювати нулю. Отже, у критичній точці

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)\bigg|_T = 0 \text{ та } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)\bigg|_T = 0. \quad (0.0.17)$$

Використовуючи ці рівності, можна отримати такі співвідношення між критичними параметрами та постійними  $a$  та  $b$

$$a = \frac{9}{8}RT_cV_{m,c}, \quad b = \frac{V_{m,c}}{3}, \quad (0.0.18)$$

де  $V_{m,c}$  - молярний критичний об'єм. Критичні параметри можна виразити через постійні Ван дер Ваальса  $a$  та  $b$ :

$$T_c = \frac{9a}{27Rb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_{m,c} = 3b. \quad (0.0.19)$$

Таким чином, для кожного газу є свої критичні параметри:  $V_c$ ,  $p_c$  та  $T_c$ . Це дозволяє ввести безрозмірні приведені змінні стану:

$$T_r = T/T_c, \quad V_{m,r} = V/V_{m,c}, \quad p_r = p/p_c. \quad (0.0.20)$$

Якщо рівняння Ван дер Ваальса записати у приведеному вигляді, то вийде наступне універсальне рівняння, застосовне для будь-яких газів:

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}. \quad (0.0.21)$$

Отримане рівняння в більшості випадків підтверджується експериментально. Це означає, що наведені тиски всіх газів мають однакові значення при заданих значеннях приведенного об'єму та приведеної температури. Цей факт одержав назву закону відповідних станів.

Про відхилення від поведінки ідеального газу можна судити з коефіцієнту стисливості  $Z = (pV_m/RT)$ . Для ідеального газу  $Z = 1$ . На рис. наведено залежність  $Z$  від наведеного тиску  $p_r$  для різних газів. Видно, що рівняння Ван дер Ваальса добре описує експериментальні дані.

# Тема 6. Перший закон термодинаміки

## §6.1. Термодинамічні системи

Термодинаміка – це феноменологічний опис рівноважних властивостей макроскопічних систем.

Уявіть себе постньютонівським фізиком, який хоче зрозуміти поведінку такої простої системи, як контейнер із газом. Як би ви вчинили? Прототипом успішної фізичної теорії є класична механіка, яка описує складні рухи частинок, починаючи з простих основних законів, та використовуючи математичний апарат обчислення. За аналогією, ви можете діяти так:

- Ідеалізуйте систему, що вивчається, настільки, наскільки це можливо (як у випадку з “матеріальною точкою” у ньютонівській механіці). Поняття механічної роботи над системою, звісно, тут буде задаватися аналогічно, але виникають складнощі, пов’язані з теплообміном. Рішення полягає в тому, щоб спочатку вивчати закриті системи, ізольовані *адиабатичними* стінками, які не допускають жодного обміну теплом з навколишнім середовищем. Звичайно, зрештою необхідно буде вивчати і відкриті системи, які можуть обмінюватися теплом із зовнішнім світом через *діатермічні* стінки.
- Подібно до того, як стан “матеріальної точки” визначається її координатами (та імпульсами), стан макроскопічної системи також може бути описаний рядом термодинамічних координат чи функцій стану. Найбільш знайомими нам координатами є ті, що відносяться до механічної роботи, такі як тиск та об’єм (для рідини), поверхневий натяг та площа (для плівки), натяг та довжина (для дроту), електричне поле та поляризація (для діелектрика) тощо. Як побачимо далі, існують додаткові функції стану, які пов’язані з механічною роботою. Функції стану добре визначені тільки тоді, коли система знаходиться в рівновазі, тобто коли її властивості не змінюються помітно з часом протягом цікавих для нас інтервалів (часу спостереження). Залежність від часу спостереження робить поняття рівноваги суб’єктивним. Наприклад, віконне скло знаходиться в рівновазі як тверде тіло протягом багатьох десятиліть, але тече як рідина в масштабах часу тисячоліть. З іншого боку, цілком правомірно розглядати рівновагу між матерією та випромінюванням у ранньому Всесвіті в перші хвилини Великого вибуху.
- Зрештою, зв’язок між функціями стану описується законами термодинаміки. Будучи феноменологічним описом, ці закони засновані на низці емпіричних спостережень. Потім на основі цих спостережень будується послідовна логічна і математична структура, яка призводить до безлічі корисних концепцій і до верифікуємих взаємозв’язків між різними величинами. Закони термодинаміки можуть бути обґрунтовані лише більш фундаментальною (мікроскопічною) теорією природи. Наприклад, статистична механіка намагається отримати ці закони, виходячи з класичних чи квантовомеханічних рівнянь для еволюції сукупностей частинок.

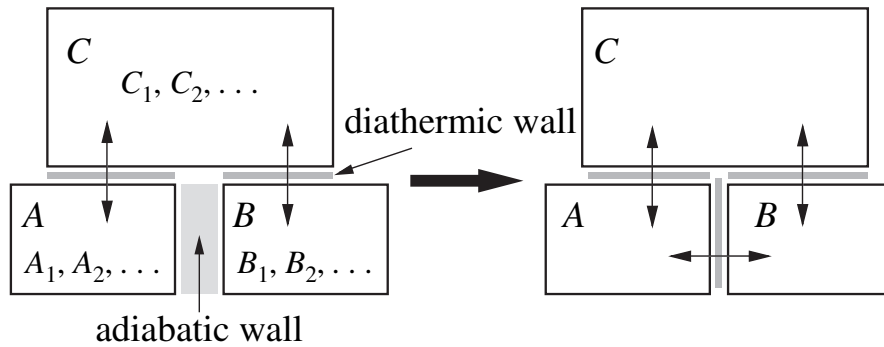


Рис. 0.0.16. Ілюстрація нульового закону: системи  $A$  та  $B$ , які спочатку знаходяться окремо в рівновазі з  $C$ , поміщаються в контакт одна з одною.

## §6.2. Нульовий закон термодинаміки

Нульовий закон термодинаміки визначає транзитивний характер теплової рівноваги. Він говорить:

*Якщо дві системи,  $A$  і  $B$ , окремо перебувають у рівновазі з третьою системою  $C$ , вони також перебувають у рівновазі одна з одною.*

Незважаючи на простоту, нульовий закон означає існування важливої функції стану - *емпіричної температури*  $\Theta$ , такої, що системи, які знаходяться в рівновазі, мають однакову температуру.

**Доказ:** Нехай рівноважний стан систем  $A$ ,  $B$  та  $C$  описується координатами  $A_1, A_2, \dots, B_1, B_2, \dots$  та  $C_1, C_2, \dots$ , відповідно. Припущення, що  $A$  і  $C$  перебувають у рівновазі, має на увазі обмеження між координатами  $A$  і  $C$ , тобто зміна  $A_1$  повинна супроводжуватися певною зміною  $A_2, \dots; C_1, C_2, \dots$  для підтримки рівноваги  $A$  і  $C$ . Позначимо це обмеження через

$$f_{AC}(A_1, A_2, \dots; C_1, C_2, \dots) = 0.$$

Рівновага  $B$  і  $C$  має на увазі аналогічне обмеження

$$f_{BC}(B_1, B_2, \dots; C_1, C_2, \dots) = 0.$$

Зауважте, що кожна система окремо знаходиться в механічній рівновазі. Якщо їм дозволено також виконувати роботу одної над одною, то для опису їхньої спільної механічної рівноваги потрібні додаткові умови (наприклад, постійний тиск). Очевидно, що ми можемо сформулювати наведене вище обмеження по-різному. Наприклад, ми можемо спостерігати зміну  $C_1$  при зміні всіх інших параметрів. Це еквівалентно рішенням кожного з наведених вище рівнянь для  $C_1$  для отримання

$$C_1 = F_{AC}(A_1, A_2, \dots; C_2, \dots),$$

$$C_1 = F_{BC}(B_1, B_2, \dots; C_2, \dots).$$

Таким чином, якщо  $C$  знаходиться в рівновазі окремо з  $A$  і  $B$ , ми повинні мати

$$F_{AC}(A_1, A_2, \dots; C_2, \dots) = F_{BC}(B_1, B_2, \dots; C_2, \dots).$$

Однак, згідно з нульовим законом, існує рівновага між  $A$  і  $B$ , що передбачає обмеження

$$f_{AB}(A_1, A_2, \dots; B_1, B_2, \dots) = 0.$$

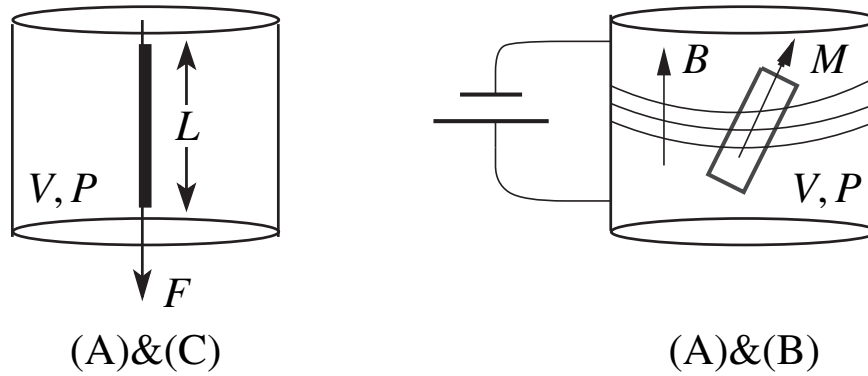


Рис. 0.0.17. Рівноваги газу (A) і магніту (B), а також газу (A) та дроту (C).

Ми можемо вибрати будь-який набір параметрів  $A$  і  $B$ , які відповідають наведеному вище рівнянню, і підставити їх у рівняння. Отримана рівність повинна виконуватися незалежно від будь-якого набору змінних  $C$  у цьому рівнянні. Потім ми можемо змінювати ці параметри, рухаючись вздовж різноманіття, обмеженого рівнянням (1.5), і рівняння (1.4) залишиться справедливим незалежно від стану  $C$ . Тому має бути можливо спростити рівняння (1.4), скасувавши координати  $C$ . Альтернативно, ми можемо вибрати будь-який фіксований набір параметрів  $C$  та ігнорувати їх надалі, зводячи умову (1.5) для рівноваги  $A$  і  $B$  до наступного

$$\Theta_A(A_1, A_2, \dots) = \Theta_B(B_1, B_2, \dots),$$

тобто рівновага характеризується функцією  $\Theta$  термодинамічних координат. Ця функція визначає рівняння стану, а ізотерми  $A$  описуються умовою  $\Theta(A_1, A_2, \dots) = \Theta$ . Хоча на даному етапі існує безліч можливих варіантів вибору функції  $\Theta$ , ключовим моментом є існування функції, яка обмежує параметри кожної системи в тепловій рівновазі. Існує подібність між  $\Theta$  та силою в механічній системі. Розглянемо дві одновимірні системи, які можуть виконувати роботу одна над одною, як у випадку двох пружин, з'єднаних разом. Рівновага досягається, коли сили, з якою системи діють одна на одну, рівні. (Звичайно, на відміну від скалярної температури, векторна сила має напрямок; це ускладнення ми тут проігнорували; більш відповідною аналогією є тиск газового поршня). Механічна рівновага між кількома такими тілами також є перехідною, і останнє можна було б використовувати як відправну точку для висновку про існування механічної сили.

**Приклад: рівняння стану** Приклад: Розглянемо три системи: (A) дріт довжиною  $L$  з натягом  $F$ , (B) парамагнетик намагніченості  $M$  в магнітному полі  $B$  і (C) газ об'ємом  $V$  при тиску  $P$ .

Спостереження показують, що коли ці системи знаходяться в рівновазі, серед їх координат виконуються такі обмеження:

$$\begin{aligned} \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)(L - L_0) - c[F - K(L - L_0)] &= 0, \\ \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)M - dB &= 0 \end{aligned}$$

. Очевидно, що ці обмеження можуть бути організовані в три емпіричні функції температури у вигляді

$$\Theta \propto \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = c\left(\frac{F}{L - L_0} - K\right) = d\frac{B}{M}.$$



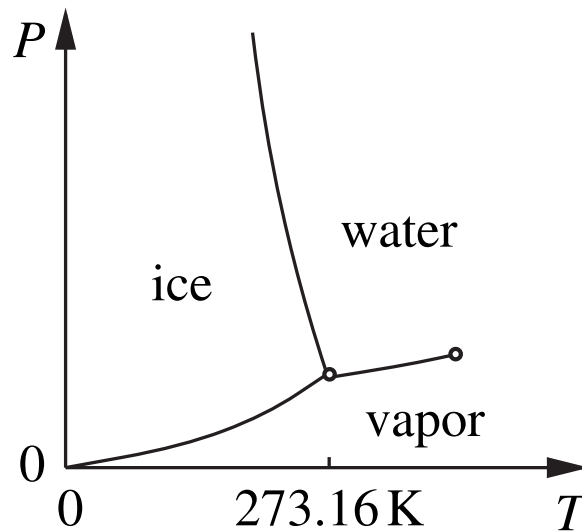


Рис. 0.0.18. Потрійна точка льоду, води та пари знаходиться в унікальній точці фазової діаграми  $(P, T)$ .

Це добре відомі рівняння стану:

$$\begin{cases} \Theta \propto \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = Nk_B T, & \text{(газ Ван-дер-Ваальса)} \\ M = (N\mu_B^2 B)/(3k_B T), & \text{(парамагнетик Кюрі)} \\ F = (K + DT)(L - L_0). & \text{(закон Гука для пружини)} \end{cases} \quad (0.0.22)$$

**Температурна шкала ідеального газу** Як видно з наведеного вище прикладу, нульовий закон лише констатує наявність ізотерми. Для того щоб встановити практичну температурну шкалу на даному етапі, необхідна система відліку. Ідеальний газ займає важливе місце у термодинаміці та забезпечує необхідний еталон. Емпіричні спостереження показують, що добуток тиску та об'єму постійний вздовж ізотерми будь-якого досить розрідженого газу. Ідеальний газ відноситься до цієї розрідженої границі реальних газів, а температура ідеального газу пропорційна добутку. Константа пропорційності визначається за допомогою температури потрійної точки системи лід-вода-газ, яка була встановлена на рівні 273,16 градусів Кельвіна ( $^{\circ}\text{K}$ ) 10-ою Генеральною конференцією з мір та ваг у 1954 році.

Використовуючи розріджений газ (тобто при  $P \rightarrow 0$ ) як термометр, температуру системи можна отримати з формули:

$$T(^{\circ}\text{K}) \equiv 273.16 \times \left( \lim_{P \rightarrow 0} (PV)_{\text{система}} / \lim_{P \rightarrow 0} (PV)_{\text{лід-вода-газ}} \right).$$

## §6.3. Перший закон термодинаміки

Тепер ми розглянемо зміни між різними станами рівноваги. Такі перетворення можуть бути досягнуті шляхом застосування до системи роботи або додавання тепла. Перший закон термодинаміки свідчить, що і робота, і тепло є формами енергії, і що повна енергія зберігається. Ми будемо використовувати наступне формулювання:

*Кількість роботи, необхідної для зміни стану адіабатично ізолюваної системи, залежить лише від її початкового і кінцевого станів, але не залежить від способу, яким виконується*

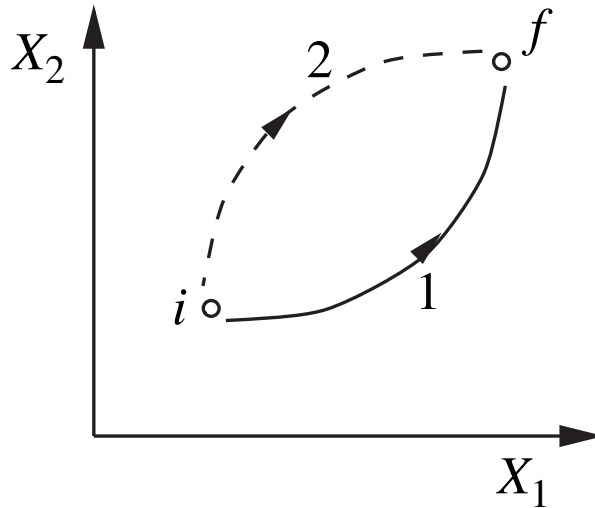


Рис. 0.0.19. Два адіабатичні шляхи зміни макроскопічних координат між початковою і кінцевою точкою призводять до однакової зміни внутрішньої енергії.

*робота, та від проміжних стадій, через які проходить система.*

Як наслідок, ми робимо висновок про існування ще однієї функції стану – внутрішньої енергії  $E(X)$ . До постійної величини  $E(X)$  може бути отримана з кількості роботи  $\Delta W$ , необхідної для адіабатичного перетворення початкового стану  $X_i$  в кінцевий стан  $X_f$ , використовуючи

$$\Delta W = E(X_f) - E(X_i).$$

При загальному (неадіабатичному) перетворенні кількість роботи не дорівнює зміні внутрішньої енергії. Різниця  $\Delta Q = \Delta E - \Delta W$  визначається як споживання тепла системою із навколишнього середовища. Очевидно, що в таких перетвореннях  $\Delta Q$  і  $\Delta W$  окремо не є функціями стану, оскільки вони залежать від зовнішніх факторів, таких як способи застосування роботи, а не тільки кінцевих станів. Щоб наголосити на цьому, для диференціального перетворення ми пишемо  $dQ = dE - dW$ , де  $dE = \sum_i (\partial E / \partial X_i) dX_i$  може бути отримано диференціюванням, тоді як  $dQ$  і  $dW$  в загальному випадку не можуть. Також зверніть увагу на те, що знаки роботи та тепла вибираються для позначення енергії, доданої до системи, а не навпаки.

## §6.4. Квазістаціонарні процеси

Квазистатическое перетворення - це перетворення, яке здійснюється досить повільно, отже система завжди у рівновазі. Таким чином, на будь-якій стадії процесу термодинамічні координати системи існують і, в принципі, можуть бути обчислені. Для таких перетворень робота, що здійснюється над системою (вона дорівнює за величиною, але протилежна за знаком роботі, що здійснюється системою), може бути пов'язана зі зміною цих координат. Зазвичай можна розділити функції стану  $X$  на набір узагальнених переміщень  $x_i$  і сполучених із ними узагальнених сил  $J_i$ , отже для нескінченно малого квазистатичного перетворення

$$dW = \sum_{i=1}^N J_i dx_i.$$

У таблиці наведено деякі приклади таких координат.



Рис. 0.0.20. Газу, що спочатку знаходився у лівій камері, дають можливість швидко розширитися в обидві камери.

Зверніть увагу, що переміщення зазвичай є екстенсивною величиною, тобто пропорційною до розміру системи, в той час як сили є інтенсивними і не залежать від розміру системи. Також зверніть увагу, що тиск за умовою обчислюється із сили, яка надається системою на стінки, на відміну від сили на пружину, що діє у протилежному напрямку. Це причина негативного знака, який зазвичай супроводжує гідростатичну роботу.

Експеримент Джоуля щодо вільного розширення: Іншою важливою властивістю ідеального газу є поведінка його внутрішньої енергії. Спостереження показують, якщо такий газ розширюється адіабатично (але не обов'язково квазістатично), від об'єму  $V_i$  до об'єму  $V_f$ , то початкова і кінцева температури однакові. Оскільки перетворення адіабатичне ( $dQ = 0$ ) та зовнішня робота над системою відсутня ( $dW = 0$ ), внутрішня енергія газу залишається незмінною. Оскільки тиск і обсяг газу у процесі змінюються, а температура - ні, робимо висновок, що внутрішня енергія залежить тільки від температури, тобто  $E(V, T) = E(T)$ . Ця властивість ідеального газу насправді є наслідком форми рівняння стану, що буде доведено в задачах.

## §6.5. Функції відгуку

Функції відгуку є стандартним способом характеристики макроскопічної поведінки системи. Вони вимірюються експериментально щодо змін термодинамічних координат за допомогою зовнішніх зондів. Деякі поширені функції відгуку такі: Теплоємність отримують зі зміни температури при додаванні тепла до системи. Оскільки тепло не є функцією стану, необхідно також вказати шлях, яким воно надходить. Наприклад, для газу можна розрахувати теплоємності при постійному обсязі або тиску, що позначаються

$$C_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V \text{ та } C_P = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_P$$

відповідно. Остання більша, оскільки частина тепла витрачається на виконання роботи при зміні обсягу:

$$C_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V = \left. \frac{dE - dW}{dT} \right|_V = \left. \frac{dE + PdV}{dT} \right|_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V,$$

$$C_P = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_P = \left. \frac{dE - dW}{dT} \right|_P = \left. \frac{dE + PdV}{dT} \right|_P = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_P + P \left. \frac{dV}{dT} \right|_P.$$

Силкові константи вимірюють (нескінченно мале) відношення усунення сили і є різновидами пружинної константи. Приклади включають ізотермічну стисливість газу  $\kappa_T = -\partial V / \partial P|_T / V$  і сприйнятливості магніту  $\xi_T = \partial M / \partial B|_T / V$ . З рівняння стану ідеального газу  $PV \propto T$  отримуємо  $\kappa_T = 1/P$ . Теплові реакції показують зміну термодинамічних координат із температурою. Наприклад, пружність газу визначається  $\alpha_P = \partial V / \partial T|_P / V$ , що дорівнює  $1/T$  для ідеального газу. Оскільки внутрішня енергія ідеального газу

залежить  $\partial E/\partial T|_P = dE/dT$ , і рівняння спрощується до

$$C_P - C_V = P \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P = PV\alpha_P = \frac{PV}{T} \equiv Nk_B.$$

Остання рівність є наслідком екстенсивності: для даного обсягу ідеального газу постійна  $PV/T$  пропорційна  $N$ , числу частинок у газі; це відношення є постійним Больцманом зі значенням  $k_B \approx 1.4 \times 10^{-23}$  Дж/К.

# Тема 7. Другий закон термодинаміки

## §7.1. Теплові двигуни та холодильники

Практичним поштовхом до розвитку науки термодинаміки у ХІХ столітті стала поява теплових двигунів. Зростання залежності від машин для виконання роботи під час промислової революції вимагало кращого розуміння принципів, що лежать в основі перетворення тепла в роботу. Досить цікаво спостерігати, як такі практичні міркування, як ефективність двигунів, можуть призвести до таких абстрактних ідей, як ентропія.

Ідеалізований *тепловий двигун* працює, приймаючи певну кількість тепла  $Q_H$  від джерела тепла (наприклад, від вугільного вогнища), перетворюючи частину тепла в роботу  $W$ , і викидаючи тепло  $Q_C$ , що залишилося, в тепловідведення (наприклад, в атмосферу). Ефективність, тобто коефіцієнт корисної дії (ККД) двигуна, розраховується за формулою

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} \leq 1.$$

Ідеалізований *холодильник* схожий на двигун, що працює у зворотному напрямку, тобто він використовує роботу  $W$  для вилучення тепла  $Q_C$  з холодної системи і відводить тепло  $Q_H$  при вищій температурі. Аналогічно ми можемо визначити ККД холодильника в такий спосіб:

$$\omega = \frac{Q_C}{W} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C}.$$

Перший закон виключає так звані “вічні двигуни першого роду”, тобто двигуни, які виконують роботу без споживання енергії. Проте закон збереження енергії не порушується двигуном, який виконує роботу, перетворюючи воду на лід. Такий “вічний двигун другого роду”, безумовно, вирішив би енергетичні проблеми світу, але він виключається другим законом термодинаміки. Спостереження, що природний напрямок потоку тепла - від гарячих тіл до більш холодних, є суттю другого закону термодинаміки. Існує ряд різних формулювань другого закону, наприклад, такі два твердження:

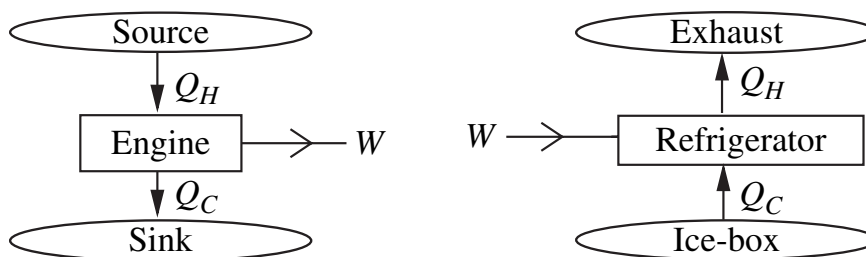


Рис. 0.0.21. Ідеалізований двигун та холодильник.

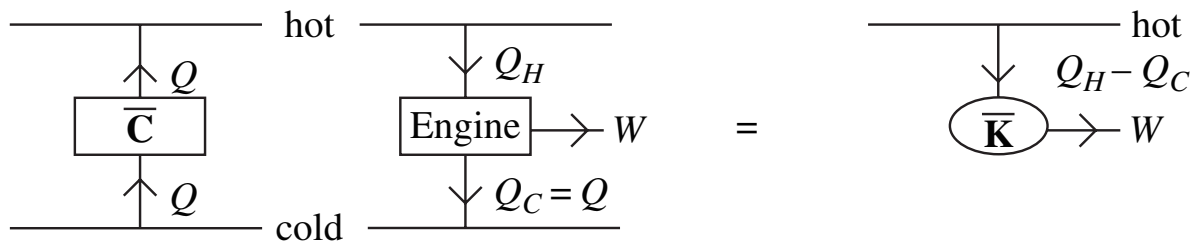


Рис. 0.0.22. Машина, що порушує твердження Клаузіуса  $\bar{C}$ , може бути з'єднана з двигуном, в результаті чого вийде комбінований пристрій  $\bar{K}$ , що порушує твердження Кельвіна.

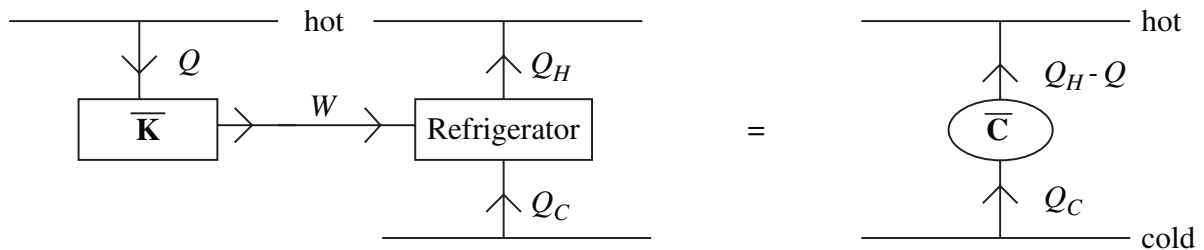


Рис. 0.0.23. Машина, яка порушує твердження Кельвіна  $\bar{K}$ , може бути з'єднана з холодильником, що призведе до порушення затвердження Клаузіуса  $\bar{C}$ .

- **Твердження Кельвіна:** неможливий жодний процес, єдиним результатом якого було б повне перетворення тепла на роботу.
- **Твердження Клаузіуса:** неможливий процес, єдиним результатом якого є передача тепла від більш холодного тіла до більш гарячого.

Перше твердження виключає ідеальний двигун, друге – ідеальний холодильник. Оскільки ми будемо використовувати обидва твердження, спочатку покажемо, що вони є еквівалентними. **Доказ** еквівалентності тверджень Кельвіна та Клаузіуса полягатиме в демонстрації того, що якщо порушено одне з них, то порушено й інше.

(а) Припустимо, що існує машина, яка порушує твердження Клаузіуса, відводячи тепло  $Q$  з холоднішої області в більш гарячу. Тепер розглянемо двигун, що працює між цими двома областями, що забирає тепло  $Q_H$  з гарячішої області і скидає  $Q_C$  у більш холодну. Об'єднана система отримує  $Q_H - Q$  від гарячого джерела, виконує роботу, рівну  $Q_H - Q_C$  і скидає  $Q_C - Q$  в холодну область. Якщо ми налаштуємо потужність двигуна таким чином, щоб  $Q_C = Q$ , то в результаті ми отримаємо двигун зі 100% ККД, що суперечить твердженню Кельвіна.

(б) Аналогічно, припустимо, що існує машина, яка порушує закон Кельвіна, приймаючи тепло  $Q$  і повністю перетворюючи його на роботу. Робота, виконана цією машиною, може бути використана для роботи холодильника, внаслідок чого тепло передається від холоднішого тіла до гарячішого, що є порушенням закону Клаузіуса.

## §7.2. Двигуни Карно і термодинамічна температура

*Двигун Карно - це будь-який двигун, який є оборотним, працює в циклі, при цьому всі теплообміни відбуваються за температури джерела  $T_H$  і температури поглиначи  $T_C$ .*

Оборотний процес - це процес, який можна запустити у зворотному напрямку у часі, просто помінявши місцями його входи та виходи. Це термодинамічний еквівалент руху без тертя у механіці. Оскільки оборотність у часі передбачає рівновагу, оборотне перетворення має бути квазістатичним, але зворотне не обов'язково вірно (наприклад, якщо існує дисипація енергії через тертя). Двигун, що працює за *циклом*, повертається до свого початкового внутрішнього стану в кінці процесу. Відмінною особливістю двигуна Карно є те, що теплообмін із навколишнім середовищем відбувається лише за двох температур.

Нульовий закон дозволяє вибрати дві ізотерми при температурах  $T_H$  і  $T_C$  для цих теплообмінів. Для завершення циклу Карно ми повинні з'єднати ці ізотерми оборотними *адіабатичними* шляхами у просторі координат. Оскільки тепло не є функцією стану, ми не знаємо, як збудувати такі шляхи в загальному випадку. На щастя, на даний момент у нас достатньо інформації, щоб побудувати двигун Карно, який використовує ідеальний газ як внутрішній робочий матеріал. Для демонстрації обчислимо адіабатичні криві для ідеального одноатомного газу з внутрішньою енергією

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}PV.$$

Уздовж квазістатичної траєкторії

$$dQ = dE - dW = d\left(\frac{3}{2}PV\right) + PdV = \frac{5}{2}PdV + \frac{3}{2}VdP.$$

Тоді умова адіабатичності  $dQ = 0$  означає шлях

$$\frac{dP}{P} + \frac{5}{3} \frac{dV}{V} = 0, \Rightarrow PV^\gamma = \text{const},$$

де  $\gamma = 5/3$ .

Адіабатичні криві чітко відрізняються від ізотерм, і ми можемо вибрати дві такі криві для перетину наших ізотерм, завершуючи цикл Карно. Припущення про те, що  $E \propto T$  не є обов'язковим, і в одному із завдань, наведених в кінці цього розділу, ви побудуєте адіабатику для будь-якого  $E(T)$ . Насправді, аналогічна побудова можлива для будь-якої двопараметричної системи з  $E(J, x)$ .

**Теорема Карно:** Жоден двигун, що працює між двома резервуарами (при температурах  $T_H$  і  $T_C$ ), не є більш ефективним, ніж двигун Карно, що працює між ними.

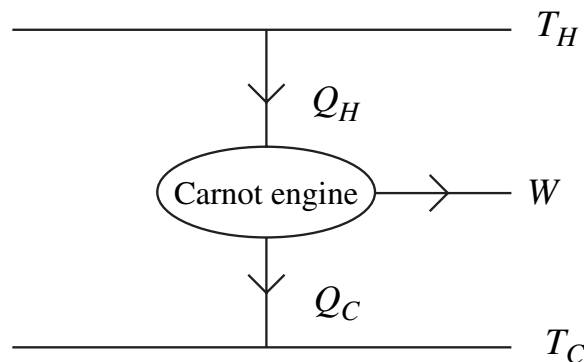


Рис. 0.0.24. Двигун Карно працює між температурами  $T_H$  та  $T_C$ , без будь-яких інших теплообмінів.

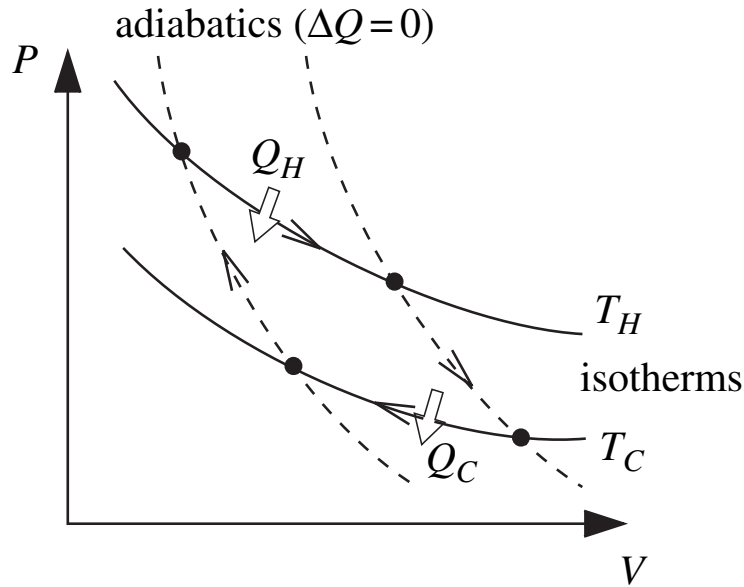


Рис. 0.0.25. Цикл Карно для ідеального газу, ізотермічний та адіабатичний шляхи позначені суцільною та пунктирною лініями, відповідно.

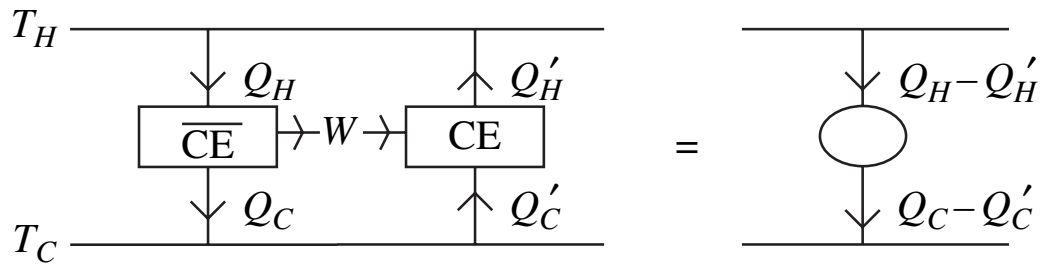


Рис. 0.0.26. Звичайний двигун використовується для роботи двигуна Карно у зворотному напрямку.

**Доказ:** Оскільки двигун Карно є оборотним, він може працювати у зворотному напрямку як холодильник. Використовуйте двигун не-Карно, щоб запустити двигун Карно у зворотному напрямку. Позначимо теплообмін між двигунами Карно і двигуном не-Карно через  $Q_H$ ,  $Q_C$  і  $Q'_H$ ,  $Q'_C$ , відповідно. Чистий ефект двох двигунів полягає у передачі тепла, що дорівнює  $Q_H - Q'_H = Q_C - Q'_C$  від  $T_H$  до  $T_C$ . Згідно з твердженням Клаузіуса, кількість переданого тепла не може бути негативною, тобто  $Q_H \geq Q'_H$ . Оскільки в цьому процесі витрачається однакова кількість роботи  $W$ , ми робимо висновок, що

$$\frac{W}{Q_H} \leq \frac{W}{Q'_H}, \Rightarrow \eta_{\text{Карно}} \geq \eta_{\text{не-Карно}}.$$

**Зворотнє:** всі оборотні двигуни (Карно) мають однакову універсальну ефективність  $\eta(T_H, T_C)$ , оскільки кожен з них може бути використаний для будь-якого іншого у зворотному напрямку.

**Термодинамічна температурна шкала:** як було показано раніше, принаймні теоретично можливо побудувати двигун Карно, використовуючи ідеальний газ (або будь-яку іншу двопараметричну систему) як робочу речовину.

Тепер ми бачимо, що незалежно від використовуваного матеріалу, дизайну та конструкції, всі такі



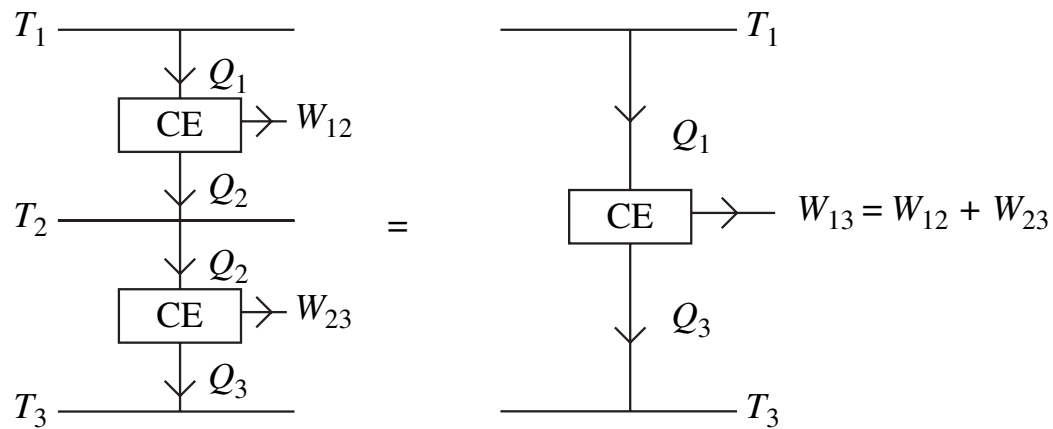


Рис. 0.0.27. Два двигуни Карно, з'єднані послідовно, еквівалентні третьому двигуну Карно.

циклічні та оборотні двигуни мають один і той же максимальний теоретичний ККД. Оскільки цей максимальний ККД залежить від двох температур, його можна використовувати для побудови температурної шкали. Така температурна шкала має ту привабливу властивість, що не залежить від властивостей будь-якого матеріалу (наприклад, ідеального газу). Для побудови такої шкали спочатку отримаємо обмеження на форму  $\eta_{T_H, T_C}$ . Розглянемо два послідовно працюючих двигуна Карно, один з яких працює між температурами  $T_1$  і  $T_2$ , а інший між  $T_2$  і  $T_3$  ( $T_1 > T_2 > T_3$ ). Позначимо теплообмін та роботу, що виробляється двома двигунами, відповідно  $Q_1, Q_2, W_{12}$  та  $Q_2, Q_3, W_{23}$ . Зверніть увагу, що тепло, яке відводиться першим двигуном, забирається другим, так що їх сумарна дія це також двигун Карно (оскільки кожен компонент оборотний) з теплообмінами  $Q_1, Q_3$  та роботою на виході  $W_{13} = W_{12} + W_{23}$ .

# Тема 8. Ентропія

## §8.1. Ефективність теплових двигунів

Використовуючи універсальний ККД, три теплообміни пов'язані між собою рівняннями:

$$\begin{cases} Q_2 = Q_1 - W_{12} = Q_1[1 - \eta(T_1, T_2)], \\ Q_3 = Q_2 - W_{23} = Q_2[1 - \eta(T_2, T_3)] = Q_1[1 - \eta(T_1, T_2)][1 - \eta(T_2, T_3)], \\ Q_3 = Q_1 - W_{13} = Q_1[1 - \eta(T_1, T_3)]. \end{cases} \quad (0.0.23)$$

Порівняння двох останніх виразів дає

$$[1 - \eta(T_1, T_3)] = [1 - \eta(T_1, T_2)][1 - \eta(T_2, T_3)].$$

З цієї властивості випливає, що  $1 - \eta(T_1, T_2)$  можна записати як відношення виду  $f(T_2)/f(T_1)$ , що за домовленістю дорівнює  $T_2/T_1$ , тобто,

$$1 - \eta(T_1, T_2) = \frac{Q_2}{Q_1} \equiv \frac{T_2}{T_1}, \Rightarrow \eta(T_H, T_C) = \frac{T_H - T_C}{T_H}.$$

Це рівняння визначає температуру з точністю до константи пропорційності, яка знову задається вибором потрібної точки води, льоду та пари - 273,16 К. Досі ми використовували символи  $\Theta$  і як взаємозамінні. Насправді, виконавши цикл Карно для ідеального газу, можна довести, що шкали ідеального газу і термодинамічної температури еквівалентні. Очевидно, що термодинамічна шкала не є корисною з практичної точки зору; її перевага концептуальна, оскільки вона не залежить від властивостей будь-якої речовини. Усі термодинамічні температури позитивні, оскільки, відповідно до рівняння (1.22), тепло, що виділяється при температурі  $T$ , пропорційно їй. Якби існувала негативна температура, то двигун, що працює між нею і позитивною температурою, витягував би тепло з обох резервуарів і перетворював би загальну суму в роботу, що є порушенням другого закону у твердженні Кельвіна.

## §8.2. Теорема Клаузіуса

Щоб остаточно побудувати функцію стану, пов'язану з температурою, звернемося до наступної теореми:

**Теорема Клаузіуса:** для будь-якого циклічного перетворення (оборотного чи незворотного),  $dQ/T \leq 0$ , де  $dQ$  - збільшення тепла, що підводиться до системи при температурі  $T$ .

Розділіть цикл на серію нескінченно малих перетворень, у ході яких система отримує енергію у вигляді тепла  $dQ$  і роботи  $dW$ . Система не обов'язково повинна бути рівноважною в кожному інтервалі.

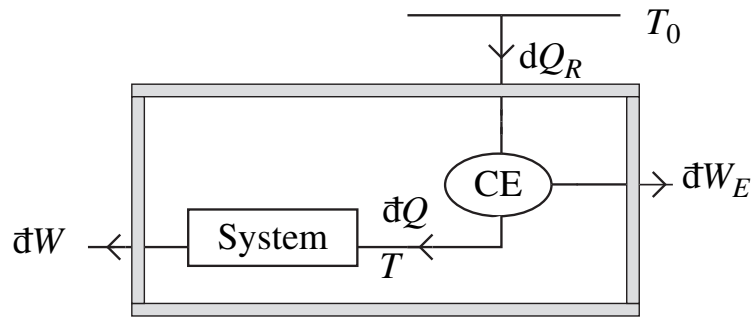


Рис. 0.0.28. Теплообмін системи, спрямований на двигун Карно з резервуаром за температури  $T_0$ .

Направте всі теплообміни системи в один порт двигуна Карно, який має інший резервуар із фіксованою температурою  $T_0$ . (Можливо, більше одного двигуна Карно, якщо всі вони мають один кінець, з'єднаний з  $T_0$ ).

Оскільки знак  $dQ$  не заданий, двигун Карно повинен зробити серію нескінченно малих циклів у будь-якому напрямку. Щоб передати тепло  $dQ$  системі на певному етапі, двигун повинен витягти тепло  $dQ_R$  з фіксованого резервуара. Якщо тепло підводиться до частини системи, яка локально має температуру  $T$ , то відповідно до рівняння,

$$dQ_R = T_0 \frac{dQ}{T}.$$

Після завершення циклу система та двигун Карно повертаються у початковий стан. Чистий ефект комбінованого процесу полягає у вилученні тепла  $Q_R = \oint dQ_R$  із резервуара і перетворення її у зовнішню роботу  $W$ . Робота  $W = Q_R$  - це сума роботи, що виконана двигуном Карно, та роботи, що виконана системою за повний цикл. Згідно з формулюванням Кельвіна другого закону термодинаміки,  $Q_R = W \leq 0$ , тобто,

$$T_0 \oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

оскільки  $T_0 > 0$ . Зауважимо, що  $T$  у цьому рівнянні відноситься до температури всієї системи лише для квазістатичних процесів, у яких вона може бути однозначно визначена протягом усього циклу. В іншому випадку це просто локальна температура у місці (скажімо, на границі системи), де двигун Карно скидає тепло.

### §8.3. Термодинамічне визначення ентропії

Розглянемо наслідки теореми Клаузіуса:

1. Для оборотного циклу  $\oint dQ_{rev}/T = 0$ , так як при виконанні циклу у зворотному напрямку  $dQ_{rev} \rightarrow -dQ_{rev}$ , а за наведеною вище теоремою  $dQ_{rev}/T$  одночасно невід'ємний і неперетворений, отже, дорівнює нулю. З цього результату випливає, що інтеграл  $dQ_{rev}/T$  між будь-якими двома точками  $A$  і  $B$  не залежить від шляху, оскільки для двох шляхів (1) і (2)

$$\int_A^B \frac{dQ_{rev}^{(1)}}{T_1} + \int_B^A \frac{dQ_{rev}^{(2)}}{T_2} = 0, \Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{rev}^{(1)}}{T_1} = \int_A^B \frac{dQ_{rev}^{(2)}}{T_2}.$$

2. Використовуючи останнє рівняння, ми можемо побудувати ще одну функцію стану – *ентропію*  $S$ . Оскільки інтеграл не залежить від шляху і залежить лише від двох кінцевих точок, ми можемо це записати

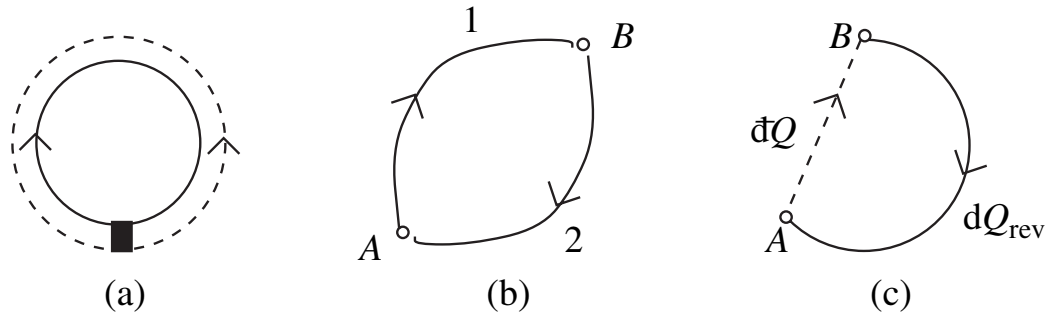


Рис. 0.0.29. (а) Зворотний цикл. (б) Два оборотні шляхи між А і В. (с) Цикл, утворений із загального шляху між А і В і оборотного.

як

$$S(B) - S(A) \equiv \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}.$$

Для оборотних процесів ми тепер можемо обчислити теплоту як  $dQ_{rev} = TdS$ . Це дозволяє нам побудувати адіабатичні криві для загальної (багатомірної) системи за умови сталості  $S$ . Зауважимо, що рівняння визначає ентропію лише з точністю до загальної константи.

3. Для оборотного (отже, квазістатичного) перетворення,  $dQ_{rev} = TdS$  та  $dW = \sum_i J_i dx_i$ , і з першого закону термодинаміки випливає

$$dE = dQ + dW = TdS + \sum_i J_i dx_i.$$

Ми бачимо, що у цьому рівнянні  $S$  і  $T$  виступають як сполучені змінні, причому  $S$  грає роль переміщення, а  $T$  - відповідної сили. Це отождоження дозволяє зробити відповідність між механічним і тепловим обмінами більш точною, хоча ми повинні пам'ятати, що на відміну від механічного аналога, температура завжди позитивна. Хоча для отримання цього рівняння нам довелося звернутися до оборотних перетворень, важливо наголосити, що це співвідношення між функціями стану. Це рівняння, ймовірно, є найбільш фундаментальною та корисною тотожністю у термодинаміці.

4. Число незалежних змінних, необхідних для опису термодинамічної системи, також впливає з цього рівняння. Якщо існує  $n$  способів здійснення роботи над системою, представлених  $n$  сполученими парами  $J_i, x_i$ , то для опису системи необхідно  $n + 1$  незалежних координат. (Ми нехтуватимемо можливими обмеженнями між механічними координатами). Наприклад, якщо в якості координат вибрати  $(E, x_i)$ , то з рівняння випливає, що

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\mathbf{x}} = \frac{1}{T} \text{ та } \left. \frac{\partial S}{\partial x_i} \right|_{E, x_j \neq i} = -\frac{J_i}{T}.$$

( $\mathbf{x}$  та  $\mathbf{J}$  - скорочені позначення для наборів параметрів  $x_i$  та  $J_i$ ).

5. Розглянемо незворотну зміну від  $A$  до  $B$ . Здійсніть повний цикл, повернувшись від  $B$  до  $A$  оборотним шляхом. Тоді

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} \leq 0, \Rightarrow \int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A).$$

У диференціальній формі це означає, що  $dS \geq dQ/T$  для будь-якого перетворення. Зокрема, розглянемо адіабатичну ізоляцію низки підсистем, кожна з яких спочатку перебуває у рівновазі. Коли вони приходять у стан спільної рівноваги, оскільки чисте  $dQ = 0$ , ми повинні мати  $S \geq 0$ . Таким чином, адіабатична система досягає максимального значення ентропії в рівновазі, оскільки спонтанні внутрішні зміни можуть

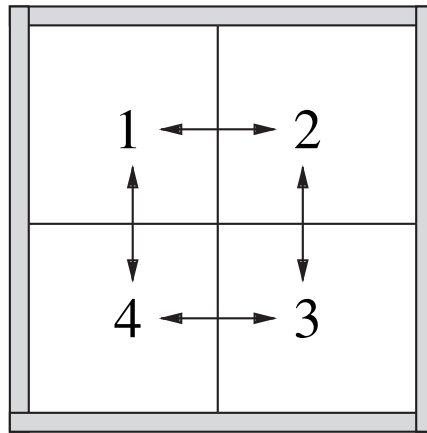


Рис. 0.0.30. Спочатку ізольовані підсистеми набувають можливість взаємодіяти, що призводить до збільшення ентропії.

тільки збільшити  $S$ . Напрямок збільшення ентропії, таким чином, вказує стрілу часу та шлях до рівноваги. Механічним аналогом є матеріальна точка, розташована на поверхні, на яку діє сила тяжіння, що спрямована вниз. У міру зняття різних обмежень частинка буде скатуватися у місця із меншою висотою. Таким чином, твердження про збільшення ентропії не більш загадкове, ніж спостереження про те, що під дією сили тяжіння предмети прагнуть впасти вниз!