

ЛЕГЕНДЫ И МИФЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

В.А.Грибов, И.А.Квасников

Физический факультет

МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва,

29 июня 2017 года

Самый распространенный миф:

температура является мерой средней кинетической энергии хаотического движения молекул в макроскопических телах

Это утверждение в общем случае неверно.

- Нарушается III начало термодинамики:
если $\varepsilon \sim kT$, то $c_v = \text{const} \neq 0$.
- Контрпример: газ электронов проводимости в металле при комнатной температуре как идеальный ферми-газ

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

Температурные поправки $\Delta\varepsilon \sim (kT/\varepsilon_F)^2$ ничтожны

Вывод: утверждение применимо только к классическим системам



Самый «звонкий» миф: закон возрастания энтропии

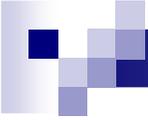
Это утверждение тоже в общем случае неверно

- В действительности второе начало термодинамики для необратимых процессов гласит:

$$TdS > \delta Q'.$$

И только в **адиабатически изолированной системе** ($\delta Q' = 0$) при необратимом переходе к ТД равновесию энтропия системы возрастает.

А при необратимом процессе остывания чайника энтропия воды **убывает**.



Миф о степенях свободы

- Атом гелия: два протона, два нейтрона и два электрона. Шесть точек, 18 степеней свободы – три трансляции, три вращения, остальные 12 – колебания.

Классическая теория дает $c_V = 15R$ вместо $(3/2)R$.

Но нужно учесть:

$kT \approx 0,03$ эВ, для электронной оболочки $\Delta E \sim 1$ эВ =>

электронная оболочка – в основном состоянии, как и ядро.
Остается трансляционное движение.

- Многоатомная молекула – колебания **выморожены** ($\Delta U \rightarrow 0$), но **число степеней свободы не уменьшается**.

Вывод: лучше потратить здесь немного времени, зато потом не надо переучиваться.



Еще один миф об энтропии:

$S = k \ln W$, где W – вероятность состояния

- Лукавая терминология: здесь статистической вероятностью назван статистический вес Γ – число разных микросостояний, реализующих данное макросостояние. А любая вероятность

$$W \leq 1$$

Это аксиома.

- В действительности справедливы равенства:

$$S = k \ln \Gamma$$
$$S = -k \sum_n w_n \ln w_n = -k \overline{\ln w_n}$$



Незатейливый миф: типа «на изотерме $\delta Q = \delta A$ »

Рассматриваем идеальный газ, а думаем, что это универсальный результат

- В общем случае, при наличии взаимодействия в ТД системе, ее внутренняя энергия $U(T, V, N)$ на изотерме меняется, т.к. зависит от объема. Поэтому в общем случае

$$\delta Q \neq \delta A \text{ на изотерме.}$$



Легенда об идеальном газе

Начинается всё замечательно: «Физическая модель – это упрощенная схематическая копия исследуемой реальной системы. Модель должна отражать наиболее существенные, наиболее характерные свойства системы» [Мякишев]. И далее там же: «В молекулярно-кинетической теории идеальным газом называют газ, состоящий из молекул, взаимодействие между которыми пренебрежимо мало».

Какая отсюда следует модель? «Идеальный газ – модель реального газа. Молекулы этого газа – крошечные шарики, не взаимодействующие друг с другом; точнее, кинетическая энергия молекул много больше потенциальной энергии их взаимодействия» [Мякишев].

Так есть взаимодействие в модели идеального газа или нет? А то ведь и такое пишут: «Молекулы взаимодействуют между собой только при непосредственном соприкосновении, при этом они отталкиваются» [Пинский].



Обратимся к вычислениям.

Их последовательность такова:

Гамильтониан системы частиц $H(p, q)$.

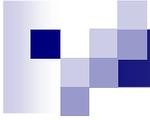
Статистический интеграл $Z(T, V, N)$.

Выражение для свободной энергии $F(T, V, N)$.

Уравнения состояния для давления p и теплоемкости C_{VN} .

Только для гамильтониана $H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$
эта цепочка вычислений дает результат

$$\begin{cases} pV = \nu RT \\ C_{VN} = \frac{3}{2} \nu R \end{cases}$$



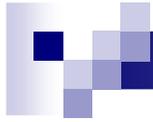
Если в гамильтониан включено взаимодействие между частицами, то выражения для давления p и теплоемкости C_{VN} получатся другими.

При наличии $U(q) \neq 0$ в статистическом интеграле $Z(T, V, N)$ появляется в качестве дополнительного множителя конфигурационный интеграл

$$Q = \frac{1}{V^N} \int \exp\left(-\frac{U(q)}{kT}\right) dq \neq 1,$$

и его вклад приводит к изменению вида выражений для p и C_{VN} .

Так что никаких шариков и упругих отталкиваний в модели идеального газа нет.



Тем не менее, вопрос о взаимодействии частиц внутри термодинамической системы – это вопрос принципиально важный. Если система многих частиц является термодинамической, то она должна при фиксированных внешних условиях самопроизвольно переходить в одно и то же равновесное состояние, независимо от того, каково было начальное состояние системы.

Если взаимодействие в системе отсутствует, то, как показывается в курсе статистической физики, такой самопроизвольный переход к равновесию неосуществим, и система частиц в процессе своей эволюции сохраняет «память» о начальных условиях.

Как же быть с моделью идеального газа, в которой взаимодействия между частицами нет? Ответ таков: эта простейшая модель неприменима при описании эволюции термодинамической системы к равновесию, но ее можно использовать для описания равновесной системы.



Итоги

Времени на занятиях катастрофически не хватает.

Зачем же его тратить на сомнительную мифологию?

А если что-то подзабылось, можно и освежить в памяти:

- *Квасников И.А.* Молекулярная физика. М.: УРСС, 1998.