

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

К термодинамике простых систем

С.М. Стишов

Обсуждаются термодинамические свойства классических и квантовых бoльцмановских простых систем. Указывается, что стандартные формулы классического идеального газа на самом деле описывают квантовый бoльцмановский газ. Анализируется теплоёмкость классических и квантовых бoльцмановских систем. Рассматривается плавление классических систем и бoльцмановских квантовых твёрдых сфер.

Ключевые слова: идеальный газ, уравнение Сакура и Тетроде, теплоёмкость твёрдых и мягких сфер, бoльцмановская система квантовых твёрдых сфер

PACS numbers: 05.20. – y, 05.30. – d, 64.70.D –

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.06.039700>

Содержание

1. Введение (967).
 2. Идеальный газ (967).
 - 2.1. Классический идеальный газ.
 - 2.2. К истории уравнения Сакура и Тетроде.
 3. Простые системы с взаимодействием (968).
 - 3.1. Твёрдые и мягкие сферы.
 - 3.2. Теплоёмкость.
 - 3.3. О теплоёмкости квантовой системы твёрдых сфер.
 - 3.4. О плавлении бoльцмановской системы квантовых твёрдых сфер.
 4. Приложение (972).
 - 4.1. Уравнение состояния классического идеального газа.
 - 4.2. Уравнение состояния бoльцмановского квантового газа.
 5. Заключение (973).
- Список литературы (973).

1. Введение

Газы, жидкости и твёрдые тела окружают нас в повседневной жизни. Очевидно, что стремление понять и описать свойства этих тел является естественной задачей человечества с древнейших времён. Сейчас мы уже многое знаем, и базовые черты материального мира изложены в многочисленных учебниках. Тем не менее многие важные детали поведения даже простых систем, т.е. газов, жидкостей и твёрдых тел, не обладающих магнетизмом, сверхпроводимостью, сверхтекучестью, сегнетоэлектричеством и иными свойствами, требуют специального анализа. Именно последнее и является предметом настоящей статьи.

2. Идеальный газ

2.1. Классический идеальный газ

Классический идеальный газ описывается свободной энергией вида (1), это выражение принято считать чисто классическим. На самом деле здесь учтены эффекты квантования фазового пространства и неразличимости частиц, но используется статистика Максвелла – Больцмана при подсчёте числа состояний. Таким образом, выражение (1) фактически описывает идеальный квантовый бoльцмановский газ:

$$F = -kT \ln Q_N + NkT \left[\ln N - 1 - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right) \right]. \quad (1)$$

Заметим, что выражение под логарифмом $mkT/2\pi\hbar^2$ в (1) есть не что иное как величина, обратная квадрату тепловой длины волны де Бройля. Здесь Q_N — конфигурационный интеграл, определяемый выражением

$$Q_N = \int_V \cdots \int_V \exp \left[-\frac{U_N(q_1 \cdots q_N)}{kT} \right] dq_1 \cdots dq_N. \quad (2)$$

В случае идеального газа $U_N = 0$ и, следовательно, $Q_N = V^N$.

Из (1) для энтропии $S = -(\partial F / \partial T)_V$ получаем:

$$S = \frac{5}{2} Nk + Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right). \quad (3)$$

Из (3) следует, что теплоёмкость классического идеального газа есть

$$C_V = \frac{3}{2} Nk = 1,5R. \quad (4)$$

Уравнение (3) фактически представляет собой уравнение Сакура и Тетроде, сформулированное ещё в 1912 г. до открытия квантовой механики (см. раздел 1.2). Полезно переписать уравнение (3) в виде

$$\frac{S}{kN} = \ln \left(\frac{V}{NA^3} \right) + \frac{5}{2}, \quad (5)$$

где A — тепловая длина волны де Бройля. Уравнение (5) справедливо при $V/NA^3 > 1$, в противном случае энтропия становится отрицательной.

С.М. Стишов

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Ленинский просп. 53, 119991 Москва,
Российская Федерация
E-mail: stishovsm@lebedev.ru

Статья поступила 14 февраля 2024 г.,
после доработки 19 апреля 2024 г.

Соотношение (5) говорит о том, что, когда тепловая длина волны становится величиной сравнимой со средним межчастичным расстоянием, бoльцмановская статистика перестаёт работать. Действительно, когда тепловая длина волны превышает среднее межчастичное расстояние, частицы становятся неразличимыми. Соответствующая комбинаторная функция распределения, учитывающая это обстоятельство [1, 2], имеет вид

$$W = \prod_i \frac{(m_i + n_i)!}{n_i! m_i!} \quad (6)$$

и, в конечном счёте, приводит к распределению Бозе–Эйнштейна. Здесь n_i — частицы с энергией ε_i , находящиеся на уровнях m_i .

Однако в случае, когда $m_i \gg n_i$, функцию распределения можно записать в упрощённом виде:

$$W = \prod_i \frac{(m_i)^{n_i}}{n_i!}. \quad (7)$$

Последнее выражение приводит к классическому распределению Максвелла–Больцмана. Примечательно, что распределение Больцмана соответствует малым числам заполнения, т.е. когда возникает принципиальная возможность идентификации частиц, что делает их различимыми. Для полноты картины приведём функцию распределения для системы, в которой каждый уровень энергии может быть занят только одной частицей, что соответствует распределению Ферми

$$W = \prod_i \frac{m_i!}{n_i! (m_i - n_i)!}. \quad (8)$$

В этом случае условие $m_i \gg n_i$ также приводит к классическому распределению. Во избежание недоразумений укажем, что формулы (6)–(8) всего лишь определяют распределение n неразличимых частиц по m положениям при наличии определённых ограничений. Для перехода к собственно статистическим выражениям требуется совершить ряд манипуляций [1]. Для нас важно подчеркнуть, что классическая статистика Максвелла–Больцмана возникает при различимости частиц.

2.2. К истории уравнения Сакура и Тетроде

В 1912 г. Отто Сакур (Otto Sackur) и Гуго Тетроде (Hugo Tetrode) получили независимо уравнение для абсолютной энтропии моноатомного идеального газа и опубликовали своё открытие в *Annalen der Physik*, как это указано в статьях [3, 4]. Главным достижением этого открытия явилась дискретизация фазового пространства на ячейки размером h^3 , где p и q — сопряжённые переменные, h — постоянная Планка. Удивительно, что это было сделано задолго до создания квантовой механики и стало ещё одним подтверждением справедливости идеи Планка.

Г. Тетроде происходил из весьма богатой голландской семьи, ему было всего 17 лет, когда он написал свою статью для *Annalen*. Формального высшего образования он не получил, он провёл 1912 год в Университете в Лейпциге, видимо, посещал какие-то лекции, но не сдавал обычные экзамены. Тетроде переписывался с голландскими физиками своего времени, но длительных научных связей не имел. Он также не искал покровительства тех, кто мог бы способствовать его научной карьере. Однажды Альберт Эйнштейн и Пауль Эренфест решили навестить его дома, но служанка сказала им, что он не может их принять. Гуго Тетроде умер от туберкулёза в 1931 г.

Карьера О. Сакура как учёного развивалась обычным образом. После получения докторской степени в Университете Бреслау (ныне польский город Вроцлав) он работал там с Рудольфом Ладенбургом, затем в Лондоне с Уильямом Рамзеем и, наконец, в Германии с Вальтером Нернстом, чья тепловая теорема с некоторой помощью работы Сакура и Тетроде привела в конечном итоге к третьему закону термодинамики. О. Сакур написал хорошо принятые книги по термодинамике, и в 1914 г. он присоединился к престижному институту Фрица Габера в Берлине. Репутация Габера в это время была очень высокой в связи с разработанным им методом синтеза аммиака (впоследствии он получил Нобелевскую премию за эту работу). Его репутация начала страдать, когда он стал руководить проектом по использованию отравляющих газов в качестве оружия в первой мировой войне. Институт Габера работал над этим проектом, привлекая Отто Сакура, Джеймса Франка и других. В конце 1914 г. О. Сакур погиб в результате взрыва в лаборатории. Так окончилась его карьера. Но это было не всё. Жена Габера, Клара Иммервар, была близким личным другом Сакура. Она была против работ мужа по ядовитым газам по моральным соображениям. Когда она узнала о смерти Сакура, то сочла это результатом работы над аморальным проектом. Будучи безутешной, она покончила с собой, используя служебный пистолет мужа, завершив тем самым трагедию шекспировских измерений. Отто Сакур и Уго Тетроде умерли слишком молодыми, будучи жертвами бедствий их времени, туберкулёза и войны. Несмотря на их различное происхождение и карьеру, они, как Больцман, оставили своё уравнение как эпитафию, которая соединяет их вместе.

3. Простые системы с взаимодействием

3.1. Твёрдые и мягкие сферы

Обратимся далее к простейшей системе с взаимодействием, каковой является система классических твёрдых сфер, взаимодействующих посредством потенциала вида (рис. 1):

$$\Phi(r) = 0, \quad r > \sigma, \quad \Phi(r) = \infty, \quad r < \sigma. \quad (9)$$

Поскольку потенциальная энергия взаимодействия системы твёрдых сфер всегда равна нулю, из соотношения (1) следует, что теплоёмкость системы твёрдых сфер равна теплоёмкости идеального газа (4). На этом сходство между этими двумя системами заканчивается. Очевидно, что в системе твёрдых сфер появляется наряду с характерной длиной L — средним расстоянием между частицами, ещё одна характерная длина σ , соответствующая диаметру твёрдой сферы. Достаточно ясно, что при отношении $L/\sigma \approx 1$ каждая частица становится "пленицей" своих соседей и система кристаллизуется. Однако характер соответствующего перехода не был ясен. Более того, иногда предполагалось, что этот переход будет фазовым переходом второго рода [5]. В этой связи подчеркнём заключение Л. Ландау о фундаментальном различии симметрии жидкости и кристалла, благодаря чему кристаллизация не может происходить непрерывным путём и всегда является фазовым переходом первого рода [6]. Однако материальные доказательства кристаллизации – плавления в системе твёрдых сфер как фазового перехода первого рода были получены в результате

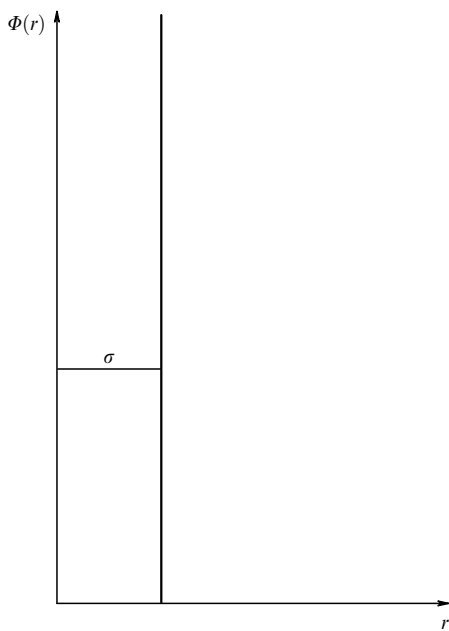


Рис. 1. Потенциал взаимодействия твёрдых сфер.

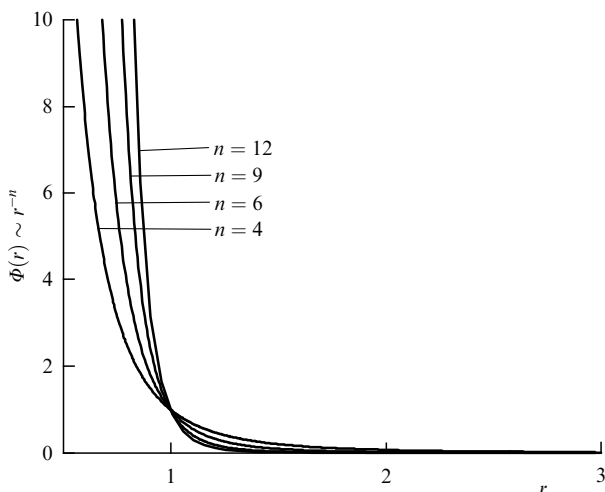


Рис. 2. Потенциал взаимодействия мягких сфер $\Phi(r) \sim r^{-n}$.

компьютерных экспериментов [7–9]. Термодинамические характеристики плавления – кристаллизации твёрдых сфер приведём ниже наряду с результатами для системы частиц, взаимодействующих по степенному закону (рис. 2). Как следует из теоремы О. Клейна (цитируется по [10]), сформулированной ещё в 1919 г., неидеальные составляющие термодинамических величин системы частиц, потенциальная энергия которой есть однородная функция порядка n от координат частиц, не зависит отдельно от объёма и температуры, а является функцией комбинированной переменной $\rho(\varepsilon/kT)^{3/n}$, где ρ — плотность системы, ε — масштаб энергии межчастичного взаимодействия. Плавление как фазовый переход первого рода характеризуется двумя значениями этой переменной. Откуда следуют соотношения для плотности жидкой и твёрдой фазы (10), уравнения кривой плавления (рис. 3), скачка объёма и энтропии (11) [11, 12]:

$$\rho_l = c_1 \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right)^{3/n}, \quad \rho_s = c_s \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right)^{3/n}, \quad (10)$$

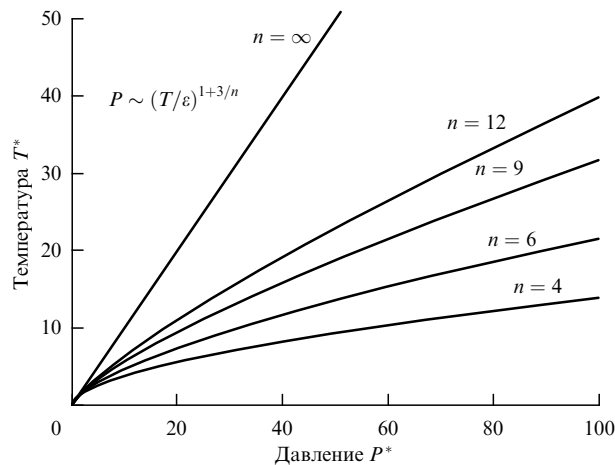


Рис. 3. Температура плавления систем частиц с чисто отталкивательным взаимодействием вида $\Phi(r) \sim r^{-n}$ как функция давления. Соответствующие численные коэффициенты определяются из компьютерных экспериментов (см. [11]).

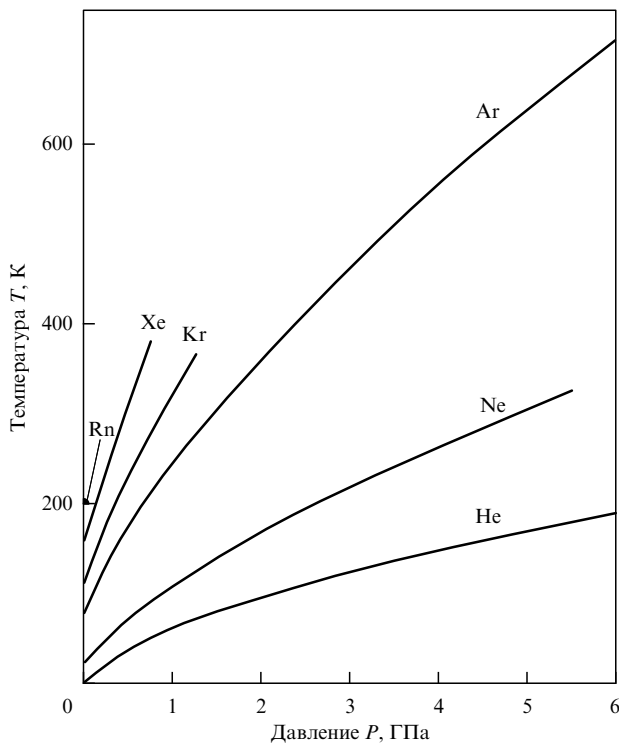


Рис. 4. Температура плавления конденсированных благородных газов как функция давления.

где c_1 и c_s — константы.

$$P_m \sim \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right)^{1+3/n}, \quad \frac{\Delta V}{V_s} = \text{const}, \quad \frac{\Delta S}{R} = \text{const}. \quad (11)$$

Заметим, что при $n \rightarrow \infty$ из (10) и (11) вытекают соотношения, характеризующие плавление твёрдых сфер:

$$P_m = cT, \quad V_l, V_s = \text{const}, \quad \frac{\Delta V}{V_s} = \text{const}, \quad \frac{\Delta S}{R} = \text{const}. \quad (12)$$

Здесь следует помнить, что потенциал взаимодействия в реалистичной системе частиц всегда содержит притягивающую часть, поэтому температура плавления классических веществ при атмосферном давлении всегда больше нуля (рис. 4).

3.2. Теплоёмкость

Выше мы установили, что теплоёмкость системы твёрдых сфер является постоянной величиной $C_V = 1,5R$. Однако в простом случае системы мягких сфер это уже не так. Действительно, обращаясь вновь к теореме Клейна, для системы взаимодействующих частиц посредством степенного потенциала можем записать выражение для теплоёмкости системы: $C_V = 1,5R + f(\rho(\varepsilon/kT)^{3/n})$. Интересно сравнить этот результат с экспериментальными данными: например, посмотрим, работает ли этот подход в случае аргона. Для этой цели воспользуемся результатами работы [13].

Здесь функция радиального распределения $g(r)$ аппроксимирована при умеренной плотности ступенчатой функцией:

$$\begin{aligned} g(r) &= 0, & r < \sigma, \\ g(r) &= 1, & r > \sigma. \end{aligned} \quad (13)$$

Это приближение должно работать достаточно хорошо при высоких температурах.

Для дальнейшего анализа использовался потенциал $\Phi(r)$,

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right]. \quad (14)$$

Предполагается, что эволюция функции $g(r)$ с температурой определяется температурной зависимостью диаметра столкновения $\sigma(T)$. Определим температурную зависимость σ , используя соотношение

$$4\varepsilon \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} = kT, \quad (15)$$

где $r = \sigma$.

Наконец, для теплоёмкости C_V имеем

$$\frac{C_V}{R} = \frac{3}{2} + \frac{\pi r_0^3}{6V} N \left[\left(\frac{4\varepsilon}{kT} \right)^{1/4} \right]. \quad (16)$$

Как видно из уравнения (16), теплоёмкость C_V при постоянной плотности системы частиц, взаимодействующих с потенциалом вида $\Phi(r) \sim 1/r^{12}$, убывает при высоких температурах по закону $\sim T^{-1/4}$, приближаясь к значению теплоёмкости для твёрдых сфер $C_V = (3/2)R$. При использовании параметров потенциала, известных для Аг, значения молярного объёма Аг в тройной точке ($\varepsilon/k = 119,3$, $r_0 = 3,405 \text{ \AA}$, $V_{\text{Т.Р.}} = 28,33 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$) [14] и уравнения (16) были произведены соответствующие расчёты, проиллюстрированные на рис. 5. Примечательно, что справочные данные для C_V Аг [15] лежат очень близко к расчётной кривой (см. рис. 5), означая, что использование только отталкивающей части потенциала взаимодействия вполне удовлетворительно воспроизводит экспериментальный результат для аргона. Последнее неудивительно, поскольку система мягких сфер на однородном притягивающем фоне хорошо работает для благородных газов. Отметим, что однородный притягивающий фон не влияет на теплоёмкость.

Как видно на рис. 5, асимптотическое значение $(3/2)R$ практически не достигается. Значительная часть кривой теплоёмкости находится вблизи значения $1,7R$, проходя тем самым "магическое значение" $2R$ примерно при 300 К. Напомним, ранее в [16] было предложено, что уменьшение теплоёмкости жидкости с повышением тем-

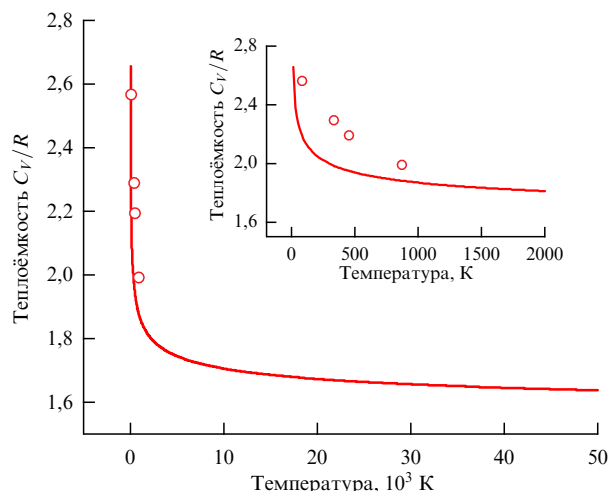


Рис. 5. Теплоёмкость C_V виртуального Аг при постоянном объёме, равном его значению в тройной точке. Кружки представляют собой C_V Аг при 83,8, 330, 450, 1990 К [15].

пературы связано с исчезновением поперечных упругих мод, в результате чего теплоёмкость жидкости стремится к значению $2R$. В нашем случае при 10^5 К (критическая точка для Аг ≈ 150 К) теплоёмкость всё ещё близка к $1,6R$. Однако это значение не является результатом потери колебательных мод, а возникает в нашей модели в результате температурного изменения диаметра столкновения σ .

3.3. О теплоёмкости квантовой системы твёрдых сфер

Как уже указывалось, система классических твёрдых сфер представляет собой простейшую нетривиальную систему с взаимодействием вида (9).

В отличие от классической системы твёрдых сфер, в квантовом случае в силу принципа неопределённости происходит межчастичное отталкивание, обеспечивающее существование "возвращающей" силы по отношению к длинноволновым акустическим деформациям [17].

Квантовая модель твёрдых сфер использовалась при анализе поведения квантовых систем с короткодействующими взаимодействиями, в частности, гелия [18, 19]. Данный раздел написан на основе анализа [28] результатов расчётов, проведённых методом квантового Монте-Карло [20].

Автор [20] представил значения безразмерной энергии E/kT жидкого состояния системы в зависимости от приведённой плотности $\rho^* = \rho\sigma^3$ (диаметр σ -сферы) вдоль направлений с постоянной $\lambda^* (\lambda^* = h/(2\pi mkT\sigma^2))^{1/2}$ — отношение тепловой длины волны де Бройля к диаметру твёрдой сферы). Для настоящего анализа выбраны результаты расчёта энергии при плотности $\rho^* = 0,3$, охватывающей наибольший диапазон приведённых длин волн де Бройля λ^* . Соответствующие данные показаны на рис. 6. Как видно из рис. 6, результаты расчётов явно экстраполируются к классическому значению $E/kT = 1,5$ при $\lambda^* \rightarrow 0$, что подтверждает их справедливость. Отметим, что полная энергия квантовых твёрдых сфер включает только кинетическую энергию поступательного движения частиц и нулевую энергию, связанную с принципом неопределённости.

Из полученных данных следуют весьма неожиданные результаты. Нулевая энергия уменьшается с температу-

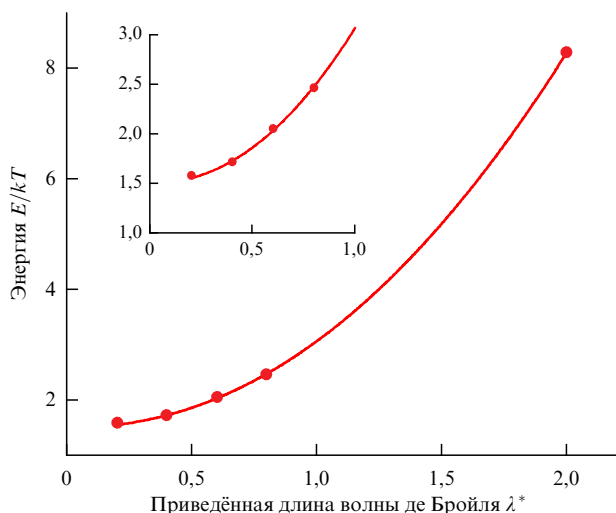


Рис. 6. Зависимость безразмерной энергии E/kT жидкости квантовых твёрдых сфер от приведённой длины волны де Бройля $\lambda^* = h/(2\pi mkT\sigma^2)^{1/2}$, кружки — результаты расчётов [20], линия — аппроксимация.

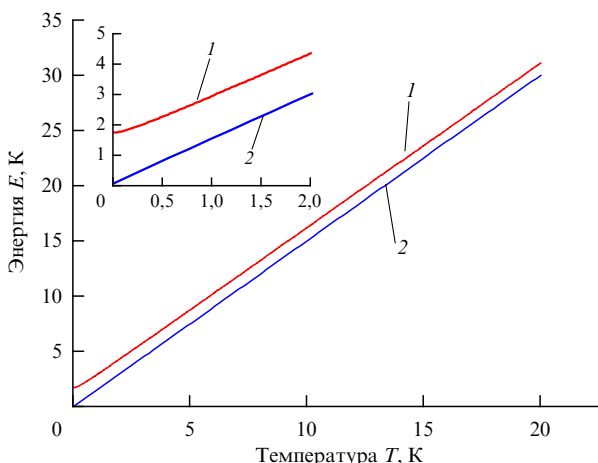


Рис. 7. Зависимость энергии квантовой (1) и классической (2) систем твёрдых сфер от температуры.

рой так медленно, что оказывается почти постоянной прибавкой к классическому значению (рис. 7). Поведение квантового вклада в энергию системы твёрдых сфер (см. рис. 7) подтверждает вывод работы [21] о том, что, вопреки наивным ожиданиям, квантовые эффекты оказываются весьма важными, даже когда тепловая длина волны де Бройля составляет лишь небольшую часть диаметра твёрдой сферы. В силу указанной специфики квантового вклада теплоёмкость системы мало отличается от классического значения $(3/2)k$ везде, кроме узкой области низких температур, где теплоёмкость системы уменьшается до нуля (рис. 8).

3.4. О плавлении больцмановской системы квантовых твёрдых сфер

При достаточно высоких температурах или в системах с сильным отталкивающим взаимодействием, когда обмен частицами практически невозможен, эффектами статистики Бозе и Ферми можно пренебречь. Однако система всё же может быть квантовой. Дело в том, что эффекты квантовой статистики экспоненциально убыв-

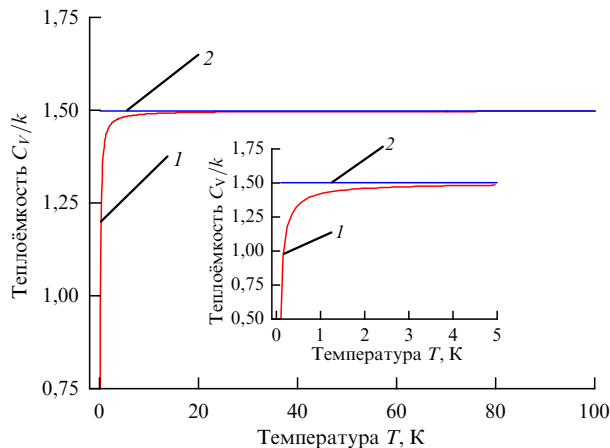


Рис. 8. Теплоёмкость квантовой (1) и классической (2) систем твёрдых сфер.

ают с ростом температуры, а "дифракционные" эффекты, связанные с волновой природой частиц, исчезают только как обратная степень температуры при $T \rightarrow \infty$. Итак, в квантовой системе твёрдых сфер существует значительный диапазон температур, где эффекты квантовой статистики играют лишь незначительную роль [17]. В дальнейшем мы будем основываться на недавней работе [24]. Сначала несколько слов о кристаллизации классических систем твёрдых сфер.

Как было установлено в пионерских численных расчётах [7, 8], классическая система твёрдых сфер способна кристаллизоваться и плавиться путём фазового перехода первого рода. Нетрудно показать, что классическая линия плавления твёрдых сфер имеет вид $P = kT/C$, где P и T — давление и температура, C — постоянная с размерностью объёма [12]. Как очевидно, единственной константой с размерностью объёма в системе твёрдых сфер является объём твёрдых сфер. Тогда для плавления классической системы твёрдых сфер можно записать выражение с безразмерной константой, заимствованное из детального исследования [22]:

$$P = \frac{11,7 kT}{\sigma^3}, \tag{17}$$

где σ — диаметр твёрдой сферы. Отсюда, как очевидно, линия плавления (17) представляет собой прямую линию, исходящую из начала координат $P = 0, T = 0$.

Теперь посмотрим, как квантовые эффекты влияют на плавление твёрдых сфер. Нужно сказать, что в системе плотных твёрдых сфер частицы заключены в некоторую клетку, возникающую из-за их непроницаемости. Таким образом, частицы становятся различными и, следовательно, подчиняются статистике Больцмана. Единственным квантовым свойством системы твёрдых сфер являются волновые свойства частиц. Показано, что в системе твёрдых сфер квантовые эффекты в первом приближении можно учесть, используя эффективный диаметр частиц, увеличенный примерно на длину тепловой волны де Бройля $\lambda_T = h/(2\pi mT)^{1/2}$ [17, 23, 25]. Этого можно было ожидать, поскольку в соответствии с принципом неопределённости квантовые частицы имеют тенденцию отталкиваться друг от друга. Эффективный диаметр квантовой твёрдой сферы становится равным $\sigma + \lambda_T/2\sqrt{2}$. Тогда можно переписать (17)

в виде

$$P = \frac{11,7kT}{(\sigma + \lambda_T/2\sqrt{2})^3} \quad (18)$$

или

$$P = \frac{11,7kT}{\sigma^3(1 + 3\lambda/\sigma 2\sqrt{2})}. \quad (19)$$

Как видно из (19), квантовые эффекты не сдвигают квантовую линию плавления из начала координат $P = 0$, $T = 0$, но её наклон должен отличаться от классического при одном и том же диаметре твёрдой сферы при любых конечных температурах. Из (17) и (19) следует, что для линий плавления должно выполняться неравенство

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{classical}} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{quantum}} \quad (20)$$

или

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{classical}} < \left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{quantum}}. \quad (21)$$

С другой стороны, квантовая поправка к линии плавления твёрдых сфер должна исчезать при увеличении температуры, как $T^{-1/2}$ (см. (19)). Последнее означает, что квантовая линия плавления должна быть кривой, а не прямой линией, как в случае классического плавления. Более того, классический предел в квантовой системе твёрдых сфер может быть достигнут только при $T \rightarrow \infty$.

Теперь обратимся к данным квантового Монте-Карло, описывающим плавление больцмановской системы твёрдых сфер [17, 26]. Расчёты методом квантового Монте-Карло [17, 26] выполнены в рамках статистики Больцмана для диаметра частицы $\sigma = 2,2 \text{ \AA}$ и массы $m = 4$. Соответствующие данные вместе с классической линией плавления твёрдых сфер показаны на рис. 9. Последовательно расчёты классической линии плавления проводились для случая $\sigma = 2,2 \text{ \AA}$. Обратим внимание, что наклоны линий плавления на рис. 9 согласуются с предсказанием (20), (21).

Данные Монте-Карло для линии плавления системы квантовых твёрдых сфер и классической линии плавления (см. рис. 9) хорошо описываются выражениями

$$T_{\text{quantum}} = 1,812 \times 10^{-2} P^{0,92202}, \quad (22)$$

$$T_{\text{classical}} = 6,57 \times 10^{-3} P. \quad (23)$$

Как следует из (22) и (23), обе линии плавления на рис. 9 могут пересекаться только в начале координат $T = 0$, $P = 0$, а это означает, что классический предел недостижим ни при каких конечных температурах. В заключение стоит отметить, что, обращая выражение (22), можно получить линию плавления, по форме аналогичную линии плавления мягких сфер [12, 22]:

$$P \sim T^{1+3/n}, \quad (24)$$

где $n \approx 35$. Следовательно, эффективное квантовое отталкивание, оказавшееся очень крутым, можно описать соотношением $\Phi(r) \sim 1/r^{35}$ (сравним его с ван-дер-ваальсовым отталкиванием, где $n \approx 12$). Итак, квантовая линия плавления всегда отличается от классической, за исключением случаев $T = 0$, $P = 0$, когда обе линии пересекаются. Квантовые поправки к линии плавления системы твёрдых сфер исчезают с увеличением темпера-

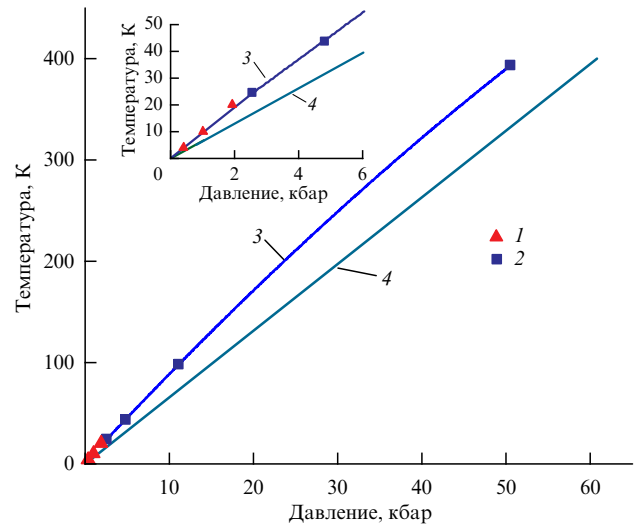


Рис. 9. Температуры плавления квантовых и классических систем твёрдых сфер. 1 — [17], 2 — [26], 3 — степенная аппроксимация данных [17], 4 — классическая линия плавления. Абсолютные значения температуры и давления получены из приведённых данных [17, 26].

туры, как $T^{-1/2}$. Квантовая линия плавления есть кривая линия, в отличие от классического случая. Классический предел в квантовой системе твёрдых сфер не может быть достигнут ни при какой конечной температуре¹.

4. Приложение

Рассмотрим уравнение состояния идеального классического и идеального квантового газа больцмановских "бесспиновых" частиц из соотношений размерности.

4.1. Уравнение состояния классического идеального газа

Из уравнения (1) получаем уравнение состояния в стандартном виде

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P = -kT \frac{\partial \ln V^N}{\partial V} = -\frac{NkT}{V}, \quad (25)$$

$$PV = NkT = RT. \quad (26)$$

Однако можно поступить проще. Учитывая, что в системе идеального газа имеется единственная характерная длина $L = (V/N)^{1/3}$ — среднее расстояние между частицами, единственная величина с размерностью энергии T — температура и используя соображения размерности (давление = энергия/объём), получаем уравнение состояния в виде $P = kT/L^3$, или $PV = RT$.

Выведем теперь уравнение состояния классического идеального газа, пользуясь регулярным анализом размерностей [29, 30]. Будем считать, что давление системы определяется следующей функцией: $P = f(L, M, \Theta, k)$, где L — характерная длина, M — масса, Θ — температура, k — постоянная Больцмана. Запишем уравнение размерности:

$$L^{-1}MT^{-2} = L^a M^b \Theta^c k^d = L^a M^b \Theta^c (L^2 MT^{-2} \Theta^{-1})^d = L^{a+2d} M^{b+d} \Theta^{c-d} T^{-2d}. \quad (27)$$

¹ Таким образом, проведённый ранее в работах [27, 28] анализ оказался не вполне корректным в отношении плавления квантовых твёрдых сфер.

Сравнивая показатели степеней левой и правой частей (27), получим $a = -3, b = 0, c = 1, d = 1$. В результате для давления имеем $P = k\Theta/L^3$ или, полагая, что L^3 — объём на частицу, и вводя множитель N — число Авогадро, получаем окончательно $P = R\Theta/V$.

4.2. Уравнение состояния больцмановского квантового газа

Повторим это упражнение для случая идеального квантового газа больцмановских "бесспиновых" частиц в пределе низких температур. Запишем соответствующую функцию в виде $P = f(h, L, M)$, здесь h — постоянная Планка. Уравнение размерности для этого случая будет:

$$\begin{aligned} L^{-1}MT^{-2} &= h^a L^b M^c = L^b M^c (L^2 MT^{-1})^a = \\ &= L^{2a+b} M^{a+c} T^{-a}. \end{aligned} \quad (28)$$

Из сравнения левой и правой частей (28) получаем: $a = 2, b = -5, c = -1$, что даёт возможность записать давление системы в виде

$$P = \frac{h^2}{L^5 M} = \frac{h^2}{MV^{5/3}}. \quad (29)$$

Примечательно, что в (29) возникла зависимость от массы, что и следовало ожидать в квантовом случае. Заметим, что из принципа неопределённости $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ следует

$$E \sim \frac{\hbar^2}{MV^{2/3}} \quad \text{и} \quad P \sim \frac{\hbar^2}{MV^{5/3}}.$$

5. Заключение

В заключение я бы выделил следующие важные результаты проведённого анализа.

1. Теплоёмкость классического реального газа стремится к величине $(3/2)k$ при $T \rightarrow \infty$. Уменьшение теплоёмкости жидкости с повышением температуры не связано с исчезновением поперечных упругих мод, как это предполагалось в [16].

2. Нулевая энергия квантовой системы твёрдых сфер уменьшается с повышением температуры так медленно, что оказывается почти постоянной прибавкой к классическому значению. В силу указанной специфики квантового вклада теплоёмкость системы квантовых твёрдых сфер мало отличается от классического значения $(3/2)k$ везде, кроме узкой области низких температур, где теплоёмкость системы падает до нуля (см. рис. 8).

On the thermodynamics of simple systems

S.M. Stishov

Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation
E-mail: stishovsm@lebedev.ru

Thermodynamic properties of classical and quantum simple Boltzmann systems are discussed. It is pointed out that the standard formulas of a classical ideal gas actually describe a quantum Boltzmann gas. The heat capacity of classical and quantum Boltzmann systems is analyzed. The melting of classical systems and Boltzmann quantum hard spheres is considered.

Keywords: ideal gases, Sackur–Tetrode equation, heat capacity of hard and soft spheres, Boltzmann system of quantum hard spheres

PACS numbers: 05.20. – y, 05.30. – d, 64.70.D –

Bibliography — 30 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk 194 (9) 967–973 (2024)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.06.039700>

3. Линия плавления квантовых твёрдых сфер всегда отличается от классической, за исключением случаев $T = 0, P = 0$, когда обе линии пересекаются. Квантовые поправки к линии плавления системы твёрдых сфер исчезают с увеличением температуры, как $T^{-1/2}$. Квантовая линия плавления есть кривая линия, в отличие от классического случая. Классический предел в квантовой системе твёрдых сфер не может быть достигнут ни при какой конечной температуре.

Список литературы

1. Румер Ю Б, Рывкин М Ш *Термодинамика, статистическая физика и кинетика* (М.: Наука, 1977); Пер. на англ. яз.: Rumer Yu B, Ryvkin M Sh *Thermodynamics, Statistical Physics, and Kinetics* (Moscow: Mir, 1980)
2. Dugdale J S *Entropy and Its Physical Meaning* (London: Taylor and Francis, 1996)
3. Williams R "September, 1911 — The Sackur–Tetrode Equation: How Entropy Met Quantum Mechanics", APS News, Archives, This Month in Physics History, August/September 18, No. 8 (2009) <https://www.aps.org/archives/publications/apsnews/200908/physicshistory.cfm>
4. Grimus W "On the 100th anniversary of the Sackur–Tetrode equation", arXiv:1112.3748
5. Hill T L *Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications* (New York: McGraw-Hill, 1956)
6. Ландау Л Д *ЖЭТФ* 7 19 (1937); Landau L D *Phys. Z. Sowjetunion* 11 26 (1937)
7. Wood W W, Jacobson J D *J. Chem. Phys.* 27 1207 (1957)
8. Alder B J, Wainwright T E *J. Chem. Phys.* 27 1208 (1957)
9. Alder B J, Wainwright T E *Phys. Rev.* 127 359 (1962)
10. Berlin T H, Montroll E W *J. Chem. Phys.* 20 75 (1952)
11. Hoover W G et al. *J. Chem. Phys.* 52 4931 (1970)
12. Стишов С М *УФН* 114 3 (1974); Stishov S M *Sov. Phys. Usp.* 17 625 (1975)
13. Stishov S M *Physica A* 478 205 (2017)
14. Pollack G L *Rev. Mod. Phys.* 36 748 (1964)
15. Stewart R B, Jacobsen R T *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18 639 (1989)
16. Brillouin L *Les Tenseurs en Mécanique et en Élasticité* (Paris: Masson, 1938); Пер. на англ. яз.: *Tensors in Mechanics and Elasticity* (New York: Academic Press, 1964)
17. Runge K J, Chester G V *Phys. Rev. B* 38 135 (1988)
18. Hansen J-P, Levesque D, Schiff D *Phys. Rev. A* 3 776 (1971)
19. Kalos M H, Levesque D, Verlet L *Phys. Rev. A* 9 2178 (1974)
20. Sesé L M *J. Chem. Phys.* 136 244504 (2012)
21. Bhaduri R K, van Dijk W, Srivastava M K *Eur. J. Phys.* 27 1323 (2006)
22. Hoover W G, Gray S G, Johnson K W *J. Chem. Phys.* 55 1128 (1971)
23. Jancovici B *Phys. Rev.* 178 295 (1969)
24. Stishov S M *J. Chem. Phys.* 158 216101 (2023)
25. Gibson W G *Mol. Phys.* 30 13 (1975)
26. Sesé L M *J. Chem. Phys.* 139 044502 (2013)
27. Стишов С М *Письма в ЖЭТФ* 107 574 (2018); Stishov S M *JETP Lett.* 107 549 (2018)
28. Стишов С М *УФН* 189 659 (2019); Stishov S M *Phys. Usp.* 62 617 (2019)
29. Huntley H E *Dimensional Analysis* (New York: Dover Publ., 1967)
30. Kurth R *Dimensional Analysis and Group Theory in Astrophysics* (Oxford: Pergamon Press, 1972)

Received 14 February 2024, revised 10 April 2024

Physics – Uspekhi 67 (9) (2024)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2024.06.039700>