

Я.С. Буджак¹, Т. Вацлавски²

Важливі теплові характеристики речовин та їх розрахунки за допомогою потенціалів Гіббса

¹Національний університет «Львівська політехніка», в. С.Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013, e-mail: jabudjak@ukr.net

²Краківська політехніка, в. Варшавська, 24, м. Краків, Польща, 31-155, e-mail: tadeuszwaclawski00@gmail.com

В даній роботі розраховані важливі теплові характеристики речовин, які описують термодинамічні системи в стані термодинамічної рівноваги. До важливих термодинамічних функцій, як матеріальних властивостей системи, відносяться: внутрішня енергія системи U , тепла функція, або ентальпія H , вільна енергія Гельмгольца F , термодинамічний потенціал (або вільна енергія Гіббса) G , великий термодинамічний потенціал Гіббса Ω , ентропія S , питома теплоємність C_V . Ці функції є явними функціями певних параметрів системи, відповідають певним математичним відношенням і володіють певними повними диференціалами. Вони розраховані в приведеній роботі, а їх фізичний зміст описаний в цитованій літературі.

Ключові слова: потенціал Гіббса, хімічний потенціал, теплоємність системи, рівняння нейтральності.

Стаття поступила до редакції 10.06.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

I. Основи загальної статистичної термодинаміки теплових властивостей речовин

В роботах [1-3] показано, що термодинамічні властивості речовин в газоподібному стані описуються статистичною сумою ідеального газу Z_N , або великою статистичною сумою Ξ квантового газу.

Статистична сума Ξ квантового газу, крім описування теплових властивостей ідеального газу, адекватно описує теплові властивості провідних кристалів та теплового випромінювання тіл.

Було показано, що класичні термодинамічні потенціали ідеального газу описуються такими загальними формулами:

$$U = NkT^2 \frac{d \ln(Z(kT))}{dT} = \frac{3}{2} NkT, \quad (1)$$

$$H = NkT \left[1 + T \frac{d \ln Z(kT)}{dT} \right] = \frac{5}{2} NkT, \quad (2)$$

$$F = -NkT \left[\ln \left(\frac{Z(kT)}{n} \right) + 1 \right] = NkT \left[\ln \left(\frac{n}{Z(kT)} \right) - 1 \right], \quad (3)$$

$$G = NkT \ln \left(\frac{Z(kT)}{n} \right), \quad (4)$$

$$\Omega = -NkT, \quad (5)$$

$$S = Nk \left[1 + \ln \left(\frac{Z(kT)}{n} \right) + T \frac{d \ln(Z(kT))}{dT} \right] = Nk \left[\frac{5}{2} - \ln \left(\frac{n}{Z(kT)} \right) \right], \quad (6)$$

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V, \quad (7)$$

$$PV = -\Omega = NkT, \quad (8)$$

$$n = \frac{N}{V} = - \left(\frac{d\Omega}{dm} \right), \quad (9)$$

В цих формулах одночастинкова статистична сума ідеального газу $Z(kT)$ дорівнює

$$Z(kT) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad \text{де } m - \text{ маса частинки, а}$$

фізичний зміст потенціалів описаний в цитованих роботах.

Величина $\ln(\Xi)$ визначає великий термодинамічний потенціал Гіббса Ω , який описує всі термодинамічні властивості відповідних систем. Цей потенціал описується такою загальною алгоритмічною формулою:

$$\Omega = -kT \ln(\Xi) = -kT \sum_{i=0}^{\infty} \ln \left(1 + \exp \left(\frac{m - e_i}{kT} \right) \right).$$

Якщо тепер в цій формулі використати формалізм переходу від сумування до інтегрування, то вона набуває такого вигляду:

$$\Omega = -V \int_0^{\infty} \frac{G(e)}{\left(\exp \left(\frac{e - m}{kT} \right) + 1 \right)} de = -V \int_0^{\infty} G(e) f_0(e) de, \quad (10)$$

В цій формулі $f_0(e)$ – відома функція Фермі–

Дірака, $G(e) = \int_0^e g(e) de$, $g(e)$ – густина

енергетичних рівнів в дозволений зоні енергії, e – енергія квантової частинки, яка залежить від її вектора квазіімпульсу $\frac{1}{p}$. Функція $e(\frac{1}{p})$ має назву закону дисперсії. Згідно із законами квантової механіки точний закон дисперсії $e(\frac{1}{p})$ – це парна і періодична функція вектора $\frac{1}{p}$, а густина енергетичних рівнів $g(e)$ та $G(e)$ описуються

такими формулами: $g(e) = \frac{2}{h} \int \frac{dS}{S \left| \nabla_{\frac{1}{p}} \mathbf{r} e \mathbf{r} \right|}$,

$$G(e) = \frac{2}{h} \int_0^e de \int \frac{dS}{S \left| \nabla_{\frac{1}{p}} \mathbf{r} e \mathbf{r} \right|}, \quad \text{тобто, } \frac{dG(e)}{de} = \frac{2}{h} \int \frac{dS}{S \left| \nabla_{\frac{1}{p}} \mathbf{r} e \mathbf{r} \right|}.$$

Ці формули показують, що системи які описуються великою статистичною сумою, тобто, великим термодинамічним потенціалом Ω , мають сильну залежність від структури закону дисперсії. Крім того, квантові частинки газу таких систем можуть бути у виродженому, або в невивродженому стані.

Значення і фізичний зміст термодинамічних потенціалів (1-8) описаний в цитованій літературі [2, 3]. Через посередництво великого термодинамічного потенціалу Гіббса Ω потенціали (1-8) описуються такими загальними алгоритмічними

формулами:

$$U_n = \Omega_n - \left(\frac{d\Omega_n}{dm} \right)_T m - \left(\frac{d\Omega_n}{dT} \right)_m T = N_n \cdot \frac{J(eg(e))}{J(g(e))}, \quad (11)$$

$$H_n = - \left(\frac{d\Omega_n}{dm} \right)_T m - \left(\frac{d\Omega_n}{dT} \right)_m T = N_n \cdot \frac{J \left(\frac{d}{de} (eg(e)) \right)}{J(g(e))} \quad (12)$$

$$F_n = \Omega_n - \left(\frac{d\Omega_n}{dm} \right)_T m = N_n \left(m - \frac{J(G(e))}{J(g(e))} \right), \quad (13)$$

$$G_n = - \left(\frac{d\Omega_n}{dm} \right)_T m = N_n m, \quad (14)$$

$$\Omega_n = -kT \ln(\Xi_n) = -N_n \frac{J(G(e))}{J(g(e))}, \quad (15)$$

$$S_n = - \left(\frac{d\Omega_n}{dT} \right)_m = \frac{U_n - F_n}{T} = N_n k \left(\frac{J \left(\frac{d}{de} (eG(e)) \right)}{J(g(e))} - m \right), \quad (16)$$

$$C_{Vn} = \left(\frac{dU_n}{dT} \right)_V, \quad (17)$$

$$PV = -\Omega_n = kT \ln(\Xi_n) = N_n \frac{J(G(e))}{J(g(e))}, \quad (18)$$

$$\frac{N_n}{V} = - \left(\frac{d\Omega_n}{dm} \right) = \int_0^{\infty} g(e) f_0(e) de = J(g(e)) = n_n, \quad (19)$$

В цих формулах малий нижній індекс «n» означає, що відповідна розрахункова властивість відноситься відповідно до електронного або діркового газу носіїв струму кристала, крім того, використано таке загальне позначення інтеграла:

$$J(j(e)) = \int_0^{\infty} j(e) f_0(e) de.$$

Для невивроджених носіїв струму, коли $\frac{m}{kT} < -4$,

цей інтеграл $J(j(e))$ має таке значення:

$$J(j(e)) = \int_0^{\infty} j(e) \exp(-e) de \cdot \exp \left(\frac{m}{kT} \right), \quad (20)$$

Для випадку сильного виродження, коли реалізується умова $\frac{m}{kT} > +4$, цей інтеграл можна розраховувати за такою асимптотичною формулою:

$$J(j(e)) = \int_0^{m_0} j(e) de \left[1 + \frac{p^2}{6} (kT)^2 \ln \left(\int_0^{m_0} j(e) de \right) \ln \left(\frac{j(m_0)}{g(m_0)} \right) \right], \quad (21)$$

де $\ln'(y(m_0)) = \frac{d \ln(y(m_0))}{dm_0}$, а m_0 – це загально

відомий рівень Фермі.

Фізичний зміст виродження чи невивродження пояснений в цитованих роботах.

Розрахунки теплових властивостей невідродженого газу носіїв струму, коли має місце формула (20), повністю співпадають з формулами (1-9), які описують теплові властивості класичного

ідеального газу.

При порівнянні формул (11-19) з формулами (1-9) треба мати на увазі, що невідроджені частинки квантового газу відповідають таким відношенням:

$$n = \int_0^{\infty} g(e) f_0(e) de = \int_0^{\infty} g(e) e^{-\frac{e}{kT}} de \cdot e^{\frac{m}{kT}} = Z(kT) e^{\frac{m}{kT}}; Z(kT) = \int_0^{\infty} g(e) e^{-\frac{e}{kT}} de,$$

$$\frac{n}{Z(kT)} = e^{\frac{m}{kT}}; \ln\left(\frac{n}{Z(kT)}\right) = \frac{m}{kT} = m^*.$$
 (22)

Ці розрахунки показують, що статистична сума невідродженого квантового газу $Z(kT)$ відрізняється від статистичної суми ідеального газу

$$Z(kT) = \left(\frac{2pmkT}{h^2}\right)^{3/2},$$

де m – маса частинки ідеального газу. Отже квантовий газ з такою концентрацією подібний до ідеального газу, а його теплові властивості повністю описується формулами (1-9).

В зв'язку з цим, приходимо до висновку, що великий термодинамічний потенціал Ω (10) адекватно описує термодинамічні функції квантового газу і функції ідеального класичного газу, проте ці гази не є тотожними між собою. Це пов'язано з тим, що статистична сума ідеального газу $Z(kT)$

дорівнює $Z(kT) = \left(\frac{2pmkT}{h^2}\right)^{3/2}$, а ідеального

квантового газу $Z(kT) = \int_0^{\infty} g(e) e^{-\frac{e}{kT}} de$. Ця

статистична сума залежить від закону дисперсії $e(p)$ квантових частинок.

Квантовий газ може бути у виродженому стані, якщо його приведений хімічний потенціал m^* відповідає умові $m^* = \frac{m}{kT} \geq +4$.

В цьому випадку легко можна показати, що концентрація частинок виродженого газу $n = \frac{N}{V}$, згідно з формулами (19) та (21) дорівнює:

$$n = \frac{N}{V} = \int_0^{\frac{m_0}{m}} g(e) de = G(m_0),$$
 (23)

Для вияснення зв'язку між рівнем фермі m_0 і хімічним потенціалом m фермі-частинок використаємо класичне наближення Зоммерфельда для інтеграла у формулі (19) і тоді маємо:

$$n = \frac{N}{V} = \int_0^{\infty} g(e) f_0(e) de = \int_0^{\frac{m_0}{m}} g(e) de + \frac{p^2}{6} (kT)^2 \frac{dg(m)}{dm} \cong \int_0^{\frac{m_0}{m}} g(e) de + (m - m_0) g(m_0) + \frac{p^2}{6} (kT)^2 \frac{dg(m_0)}{dm_0}$$

Із цього наближення, враховуючи рівність (23), впливає таке рівняння:

$$(m - m_0) g(m_0) + \frac{p^2}{6} (kT)^2 \frac{dg(m_0)}{dm_0} = 0,$$
 (24)

Це рівняння називають рівнянням нейтральності виродженого фермі-газу. Воно дає можливість визначати хімічний потенціал вироджених фермі-частинок m і вияснити його зв'язок з рівнем фермі m_0 . Елементарний розв'язок цього рівняння має таке значення:

$$m = m_0 \left[1 - \frac{p^2}{6} \frac{(kT)^2}{m_0 g(m_0)} \frac{dg(m_0)}{dm_0} \right],$$
 (25)

Із рівняння (23) можна визначати рівень Фермі $G(m_0) = n$. Отже він залежить від концентрації

фермі-частинок та від їх закону дисперсії, бо від цього закону залежить функція $G(m_0)$.

Для ідеального фермі-газу з параболічним законом дисперсії маємо:

$$G(m_0) = \frac{8}{3\sqrt{p}} \left(\frac{2pm}{h^2}\right)^{3/2} m_0^{3/2}.$$

$$\text{Тому } m_0 = \left(\frac{3n}{8p}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m}.$$

Отже, в ізотропних кристалах з сильно виродженими носіями струму, які характеризуються ізотропним параболічним законом дисперсії, хімічний потенціал і рівень Фермі описуються такими формулами:

$$m(T) = m_0 \cdot \left(1 - \frac{p^2}{12} \cdot \left(\frac{kT}{m_0} \right) \right),$$

$$m_0 = \left(\frac{3n}{8p} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2m}, \quad (26)$$

II. Елементарна модель кристала. Статистична сума для кристала

Кристал, як деяка термодинамічна система, складається з двох термодинамічних підсистем частинок. Одна підсистема – це газ носіїв заряду, який вважається великим канонічним ансамблем частинок; друга підсистема – це сукупність структурних частинок, які гармонійно і хаотично коливаються біля вузлів кристалічної ґратки.

Для такої моделі кристала його статистична сума

$$\Omega_n = -kT \ln(\Xi_n) = -V \int_0^\infty \frac{G(e)}{\left(\exp\left(\frac{e-m}{kT} \right) + 1 \right)} de = -V \int_0^\infty G(e) f_0(e) de, \quad (27)$$

який приводить до таких розрахункових алгоритмічних формул (11-19).

Для структурних частинок кристала, згідно з інтерполяційною теорією Дебая теплових властивостей кристалічної ґратки, великий термодинамічний потенціал Гіббса описується такою формулою:

$$\Omega_N = 3NkT \left[3 \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{q}{T} \right) \right) - D \left(\frac{q}{T} \right) \right], \quad (28)$$

Цю формулу називають „інтерполяційною формулою Дебая”. В ній використані такі позначення: q – температура Дебая, яка залежить від

Ξ_k дорівнює добутку статистичної суми газу носіїв зарядів в кристалі Ξ_n та статистичної суми системи структурних частинок Ξ_N ; отже маємо $\Xi_k = \Xi_n \Xi_N$. В цитованих роботах показано, що теплові характеристики великих термодинамічних систем виражаються через посередництво логарифма статистичної суми. Але логарифм $\ln \Xi_k = \ln \Xi_n + \ln \Xi_N$. Це фізично означає, що теплові властивості кристала адитивно складаються із теплових характеристик кристалічної ґратки і теплових характеристик газу носіїв зарядів.

В статистичній теорії показано, що теплові характеристики газу носіїв струму в провідних кристалах описуються великим потенціалом Гіббса:

природі кристала, $D(Z) = \frac{3}{Z^3} \int_0^Z \frac{x^3 dx}{(\exp(x) - 1)}$ – функція Дебая, N -концентрація структурних частинок кристала.

Знаючи термодинамічний потенціал Ω_N можна за відомими алгоритмічними формулами розрахувати всі термодинамічні властивості кристалічної ґратки при умові, що хімічний потенціал фононів дорівнює нулю ($m = 0$). Тоді маємо

$$U_N = \Omega_N - \left(\frac{d\Omega_N}{dT} \right) T = 3NkTD \left(\frac{q}{T} \right), \quad (29)$$

$$H_N = - \left(\frac{d\Omega_N}{dT} \right) T = U_N - F_N = NkT \left[4D \left(\frac{q}{T} \right) - 9 \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{q}{T} \right) \right) \right], \quad (30)$$

$$F_N = \Omega_N = 3NkT \left[3 \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{q}{T} \right) \right) - D \left(\frac{q}{T} \right) \right], \quad (31)$$

$$G_N = 0, \quad (32)$$

$$\Omega_N = 3NkT \left[3 \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{q}{T} \right) \right) - D \left(\frac{q}{T} \right) \right], \quad (33)$$

$$S_N = - \left(\frac{d\Omega_N}{dT} \right) = \frac{U_N - F_N}{T} = Nk \left[4D \left(\frac{q}{T} \right) - 9 \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{q}{T} \right) \right) \right], \quad (34)$$

$$C_{VN} = 3Nk \left[4D \left(\frac{q}{T} \right) - \frac{3}{\left(\exp \left(\frac{q}{T} \right) - 1 \right)} \right], \quad (35)$$

$$(PV)_N = -\Omega_N = 3NkT \left[D \left(\frac{q}{T} \right) - 3 \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{q}{T} \right) \right) \right], \quad (36)$$

Загальні теплові властивості кристала адитивно складаються із теплових властивостей кристалічної ґратки і теплових властивостей частинок газу вільних носіїв зарядів, тобто частинок фермі-газу, теплові властивості якого описуються загальними формулами (11)-(19). У зв'язку з цим маємо, що загальні термодинамічні властивості кристала визначаються такими відношеннями:

$$U_k = U_N + U_n = U_N \left[1 + \frac{U_n}{U_N} \right], \quad (I)$$

$$H_k = H_N + H_n = H_N \left[1 + \frac{H_n}{H_N} \right], \quad (II)$$

$$F_k = F_N + F_n = F_N \left[1 + \frac{F_n}{F_N} \right], \quad (III)$$

$$G_k = 0, \quad (IV)$$

$$\Omega_k = \Omega_N + \Omega_n = \Omega_k \left[1 + \frac{\Omega_n}{\Omega_N} \right], \quad (V)$$

$$C_{vk} = C_{VN} + C_{Vn} = C_{VN} \left[1 + \frac{C_{Vn}}{C_{VN}} \right], \quad (VI)$$

$$(PV)_k = -\Omega_D - \Omega_e = -\Omega_N \left[1 + \frac{\Omega_n}{\Omega_N} \right], \quad (VII)$$

В цих формулах індексами "k, N, n" відповідно позначені термодинамічні властивості кристала, кристалічної ґратки і газу носіїв зарядів.

Практичні розрахунки показують, що формули (I)-(VII) адекватно описують теплові функції простих кристалів. Це підтверджує і загальний теоретичний аналіз цих формул.

Висновки

В підсумку це означає, що великий термодинамічний потенціал Гіббса Ω адекватно описує теплові функції простих кристалів та квантових газів. За допомогою цього потенціалу легко можна обґрунтувати канонічний розподіл Гіббса, великий канонічний розподіл Гіббса, та розподіли Максвелла і Максвелла-Больцмана, а також всю множину теплових властивостей речовин, а також, як показано в роботах [2, 3], цей потенціал повністю описує закони теплового випромінювання тіл.

Буджак Я.С. – професор, доктор фізико-математичних наук;
Вацлавски Т. – ад'юнкт, доктор філософії з фізики.

- [1] Я.С. Буджак, Фізика і хімія твердого тіла 18(1), 7 (2017).
[2] Я. Буджак, В.Чабан, Енергетичні та кінетичні властивості напівпровідникових кристалів («ПростірМ», Львів, 2017).
[3] Я.С. Буджак, Л.О. Василечко, Основи статистичної теорії теплових і кінетичних властивостей напівпровідникових кристалів (Ліга – Прес, Львів, 2010).

Ya. S. Budzhak¹, T. Waclawski²

The Important Thermal Characteristics of Matter and Their Computations with the Use of the Gibbs Potentials

¹State University Lvivska Polytechnica, Lviv-79013, Ukraine,

²Cracow University of Technology, Cracow 31-155, Poland, e-mail: tadeuszwaclawski00@gmail.com

In this paper, the important thermal characteristics of matter (they describe thermodynamic systems in a state of thermodynamic equilibrium) were calculated. There are the following important thermodynamic functions: the system internal energy U , the thermal function (or enthalpy) H , the free Helmholtz energy F , the thermodynamic potential (or Gibbs free energy) G , the Gibbs grand thermodynamic potential Ω , the entropy S , the specific heat capacity C_V . These functions are explicit functions of system's parameters, they fulfil some mathematical relationships and possess some total differentials. These functions are calculated in this paper and their physical sense is given in the cited works.

Keywords: Gibbs potential, chemical potential, system's heat capacity, equation of neutrality.