

тематического аппарата, но и путем осмысления явлений и процессов, изучаемых в средней школе, например, закона Бойля-Мариотта.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Верхоzin А.Н.** Термодинамика в элементарном курсе физики // В сб. "В помощь учителю физики", вып.5.- Псков: изд-во ПОИПКРО, 1996. - С. 52-58.
2. **Осипов А.И., Уваров А.В.** Энтропия и ее роль в науке //Соросовский образовательный журнал. -2004. -№ 1 –С. 70-79.

А.Н.ВЕРХОЗИН

ТЕМПЕРАТУРА ДВУХУРОВНЕВОЙ СИСТЕМЫ И ПРИНЦИП БОЛЬЦМАНА

Показано, что в случае двухуровневой термодинамической системы из общего термодинамического определения температуры как частной производной от внутренней энергии по энтропии вытекает статистическое определение, основанное на принципе Больцмана.

Двухуровневой называется система, частицы которой могут находиться в состояниях с энергией E_1 и E_2 , причем $E_1 < E_2$. Это могут быть, например, атомы или ядра со спином $1/2$. В магнитном поле они ведут себя подобно магнитным стрелкам, т. е. могут ориентироваться "по полю" или "против поля". В первом случае энергия частицы равна E_1 , а во втором E_2 . При любой положительной температуре на верхнем уровне будет меньше частиц, и лишь при $T = \infty$ "населенность" уровней становится одинаковой. Искусственно можно создать состояние, при котором населенность верхнего уровня окажется выше, чем нижнего (опыт американских физиков Э.Парселла и Р.Паунда, 1951). Таким состояниям формально приписывается отрицательная температура (см. журнал «Природа», № 4, 1994, с. 23-70).

Внутренняя энергия любой термодинамической системы есть одна из характеристических функций, полный дифференциал которой выражается через частные производные по *координатам состояния* [1]. Для термомеханической системы такими координатами будут *объем* V и *энтропия* S . Значит, полный дифференциал функции $U(V, S)$ равен

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS. \quad (1)$$

Обозначим $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$ и

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T. \quad (2)$$

Частные производные от внутренней энергии U по объему V и энтропии S позволяют определить давление p и температуру T . Выражение (1) перепишем в виде

$$dU = -pdV + TdS. \quad (3)$$

Первое слагаемое в уравнении (3) это механическая работа δA , второе – количество теплоты δQ («термическая работа»). В нашем случае $V = const$, $\delta A = pdV = 0$ и $dU = TdS$.

Будем считать, что наша система содержит n частиц (атомов) и подчиняется статистике Больцмана, т. е. считается, что частицы *различимы*, если они находятся на разных энергетических уровнях [2]. В одном энергетическом состоянии может находиться любое количество частиц. Если же они находятся на одном уровне, то их перестановка не приводит к новому состоянию. В этом смысле можно также говорить, что они не различимы.

Тогда попадание частицы на тот или другой уровень есть *случайное событие*, а внутренняя энергия такой системы

$$U = n_1 E_1 + n_2 E_2, \quad (4)$$

где $n_{1,2}$ — число атомов на первом и втором уровне.

При записи уравнения (4) предполагается, что взаимодействие частиц слабое. Его роль сводится к созданию статистической ситуации в системе (случайному разбросу частиц по энергетическим уровням). Энергией же взаимодействия при записи этого уравнения можно в таком случае пренебречь.

Пусть, например, $n_1 = 100$. Тогда $n_1 = 100, 99, 98, 97, \dots, 0$; $n_2 = 0, 1, 2, \dots, 100$.

Термодинамическая вероятность W равна числу способов распределения атомов по возможным энергетическим состояниям. Подсчитав число сочетаний $C_n^{n_2}$, отвечающее разным комбинациям чисел n_1 и n_2 ($n_1 + n_2 = n$), можно найти термодинамическую вероятность W каждого состояния, а затем, с помощью формулы Больцмана-Планка, энтропию системы в каждом состоянии:

$$S = k \ln W = k \ln C_n^{n_2}, \quad (5)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана;

$C_n^{n_2}$ - число сочетаний из n по n_2 ;

$n_2 = 0, 1, 2, \dots, n$.

Здесь и далее рассматривается сравнительно небольшое число частиц для того, чтобы можно было произвести количественные расчеты. Вместе с тем оно достаточно велико, чтобы проявились обсуждаемые статистические закономерности. В реальных системах число атомов или молекул, конечно, неизмеримо больше.

Таким образом, *двухуровневая система позволяет строго рассчитать энтропию для разных микросостояний и исследовать зависимость U от S , которая определяет температуру системы.*

Рассматривая соотношение (2) как *определение* температуры, можно показать, что

$$T = \frac{dU}{dS} = \frac{E_2 - E_1}{k \ln \frac{n_1}{n_2}}. \quad (6)$$

В самом деле, перепишем (4) и (5) в виде:

$$U = n_1 E_1 + (n - n_1) E_2 = n E_2 - n_1 (E_2 - E_1) = n E_2 - n_1 \Delta E.$$

$$S = k \ln \frac{n!}{n_1! (n - n_1)!} = k [\ln n! - \ln n_1! - \ln (n - n_1)!].$$

По Стирлингу[3] при $n \rightarrow \infty$

$$n! \approx n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} \quad (7)$$

$$\text{и} \quad \ln n! = n \ln n - n + \frac{1}{2} (\ln n + \ln 2\pi).$$

Из (4) имеем

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{dU / dn_1}{dS / dn_1} \right)_V.$$

Вычислим производные стоящие в числителе и знаменателе последнего выражения.

$$\frac{dU}{dn_1} = -\Delta E;$$

$$\frac{dS}{dn_1} = -k \left[\frac{d}{dn_1} \ln n_1! + \frac{d}{dn_1} \ln (n - n_1)! \right].$$

Учитывая формулу Стирлинга (7), получим

$$\frac{d}{dn_1} \ln n_1! = \frac{d}{dn_1} \left[n_1 \ln n_1 - n_1 + \frac{1}{2} (\ln n_1 + \ln 2\pi) \right] = \ln n_1 + 1 - 1 + \frac{1}{2n_1} = \frac{1}{2n_1} + \ln n_1 \approx \ln n_1,$$

так как при $n_1 > 10$ первым слагаемым в последнем выражении можно пренебречь.

$$\frac{d}{dn_1} \ln(n - n_1)! = \frac{d}{dn_1} \left\{ (n - n_1) \ln(n - n_1) - (n - n_1) + \frac{1}{2} [\ln(n - n_1) + \ln 2\pi] \right\} =$$

$$= -\ln(n - n_1) - 1 + 1 - \frac{1}{2(n - n_1)} = -\frac{1}{2(n - n_1)} - \ln(n - n_1) \approx -\ln n_2.$$

$$\text{Значит, } \frac{dS}{dn_1} = k[\ln(n - n_1) - \ln n_1] - \frac{k}{2} \left(\frac{1}{n - n_1} - \frac{1}{n_1} \right) \approx -k \ln \frac{n_1}{n_2}.$$

$$T = \frac{dU}{dS} = \frac{-\Delta E}{-k \ln \frac{n_1}{n_2}} = \frac{\Delta E}{k \ln \frac{n_1}{n_2}}, \text{ что и требовалось доказать.}$$

Из (6) следует, что

$$n_2 = n_1 e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}}, \quad (8)$$

т. е. *частицы распределяются по энергетическим уровням в соответствии с принципом Больцмана*, а выражение (6) можно рассматривать, наряду с (2), также в качестве непротиворечивого статистического *определения* температуры двухуровневой системы.

Автор благодарит доцента В.А. Андреева за обсуждение математической части настоящей статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Верхоzin А.Н.** Термодинамика в элементарном курсе физики, в сб.: В помощь учителю физики, вып. 5, Псков, изд-во ПОИПКРО, 1996.
2. **Эткинс П.** Порядок и беспорядок в природе. - М.: Мир, 1987. -С. 151-158.
3. **Бронштейн И.Н., Семендяев К.А.** Справочник по математике. -М.: ГИФМЛ, 1959. -С. 161 (и более поздние издания).

М.Л. ДАВТЯН, В.Н. ВОЛКОВ

СОСТАВ И УСТОЙЧИВОСТЬ ОКСОГИДРОКСО- И ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Методом рН- и рF-метрического титрования водных суспензий оксидов алюминия различной кристаллической формы установлен состав поверхностных оксогидроксиокомплексов и рассчитаны константы присоединения фторид-ионов; в ряду $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - $\text{AlO}(\text{OH})$ устойчивость монофторидных комплексов возрастает.

Малорастворимые твёрдые оксиды алюминия, железа, хрома и других металлов обладают амфотерными свойствами, которые проявляются в их способности взаимодействовать как с кислотами, так и щелочами. Эти же вещества используются в качестве катализаторов, для которых наиболее важны химические свойства поверхности. Поверхность составляет малую долю от массы всего образца, поэтому контролю подвергаются, прежде всего, его брутто химические и физические свойства. Нами разработан метод, который позволяет определить химическое строение поверхности образца оксида металла, выявить возможности её модификации и получить вещества с заданными свойствами [1].

Данный подход заключается в том, что химическое строение поверхности образца, например, оксида алюминия Al_2O_3 в общем виде можно представить формулой:



где $(m+n) \leq 6$; противоионы и молекулы воды опущены. Для определения коэффициентов m и n в формуле поверхностного комплекса проводили гетерогенное рН-метрическое титрование водной суспензии оксида металла кислотой и щёлочью. Измерение равновесной концентрации ионов во-