

О.Й. Соколовський, С.Ф. Лягушин, С.О. Соколовський

**ПОСІБНИК ДО ВИВЧЕННЯ ДИСЦИПЛІНИ
«ТЕРМОДИНАМІКА І СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА»**

$$w_N(x_1 \dots x_N) = e^{\frac{F - H_N(x_1 \dots x_N)}{kT}}$$

$$\frac{1}{h^{vN} N!} \int dx_1 \dots dx_N w_N(x_1 \dots x_N) = 1$$

**Міністерство освіти і науки України
Дніпровський національний університет
імені Олеся Гончара**

О.Й. Соколовський, С.Ф. Лягушин, С.О. Соколовський

**ПОСІБНИК ДО ВИВЧЕННЯ ДИСЦИПЛІНИ
«ТЕРМОДИНАМІКА І СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА»**

*Ухвалено на вченій раді університету
протокол №13 від 25 червня 2019 р.*

**Дніпро
РВВ ДНУ
2019**

УДК 530.1
П 61

Рецензенти: д-р фіз.-мат. наук, проф. В.Ф. Башев
д-р фіз.-мат. наук, доц. Е.П. Штапенко

П61 Соколовський, О.Й. Посібник до вивчення дисципліни «Термодинаміка і статистична фізика» [Текст] / О.Й. Соколовський, С.Ф. Лягушин, С.О. Соколовський. – Д.: РВВ ДНУ, 2019. – 64 с.

Розглянуто основні розділи курсу термодинаміки і статистичної фізики. На початку кожного розділу наведено ретельно сформульовані основні теоретичні положення, максимально наближені до лекційного курсу авторів. Надано приклади розв'язування типових задач. Запропоновано задачі для самостійної роботи і розв'язування на практичних заняттях.

Рекомендовано для студентів і аспірантів фізичних, інженерно-фізичних та біофізичних спеціальностей ДНУ. Посібником можна послуговуватися під час занять із термодинаміки і статистичної фізики, підготовки до екзаменів з курсу, до державних іспитів, іспитів із теоретичної фізики для аспірантів.

Навчальне видання

Олександр Йосипович Соколовський
Сергій Федорович Лягушин
Сергій Олександрович Соколовський

**Посібник до вивчення дисципліни
«Термодинаміка і статистична фізика»**

Редактор Д.І. Вергазова
Техредактор Т.І. Севост'янова
Коректор О.В. Бец

Підписано до друку 15.10.2019. Формат 60х84/16. Папір друкарський.
Друк плоский. Ум. друк. арк. 3,7. Ум. фарбовідб. 3,7. Обл.-вид. арк. 3,4.
Тираж пр. Зам. №

РВВ ДНУ, просп. Гагаріна, 72, м. Дніпро, 49010.
ПП «Ліра ЛТД», вул. Наукова, 5, м. Дніпро, 49107.
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру
серія ДК № 6042 від 26.02.2018 р.

© Соколовський О.Й., Лягушин С.Ф., Соколовський С.О., 2019

Передмова

Термодинаміка і статистична фізика – важливий складник курсу теоретичної фізики, невід’ємна частина освіти фізиків та інженерів університетського рівня.

У запропонованому посібнику враховано багаторічний досвід викладання термодинаміки і статистичної фізики на фізичному та радіофізичному факультетах ДНУ ім. Олеся Гончара, а також педагогічний і науковий доробок авторів. Це визначило і структуру курсу, першу половину якого присвячено термодинаміці, а другу – статистичній механіці.

Видання включає основні теми курсу термодинаміки і статистичної фізики. На початку кожної теми наведено її основні положення та приклади розв’язування задач. Наприкінці розділів уміщено ретельно відібрані задачі до практичних занять і самостійної роботи, які ілюструють матеріал теми.

Матеріалами посібника можна послуговуватися для підготовки до занять із термодинаміки і статистичної фізики на факультеті фізики, електроніки та комп’ютерних систем ДНУ. Крім того, ними можна скористатися для повторення курсу під час підготовки до державних екзаменів або складання кандидатського мінімуму.

1. I закон термодинаміки. Основні рівноважні процеси. Обчислення теплоти, роботи і термодинамічних коефіцієнтів

Основні теоретичні відомості

I закон термодинаміки являє собою закон збереження енергії і має вигляд рівняння

$$\delta Q + \delta Z = dE + \delta R, \quad (1.1)$$

де δQ – елементарна теплота; δZ – елементарна енергія, пов’язана з обміном частинками із середовищем; E – внутрішня енергія; δR – елементарна робота. Їх можна визначити за формулами

$$\delta R = \sum_{i=1}^n A_i da_i, \quad \delta Z = \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j, \quad (1.2)$$

де a_i – зовнішні параметри системи; A_i – відповідні термодинамічні сили, N_j – кількість частинок j -ї компоненти, μ_j – хімічний потенціал j -ї компоненти. Різниця між позначеннями dE і δR , δQ , δZ зумовлена тим, що перша величина – це зміна функції стану, а наступні – нескінченно малі характеристики процесу.

Довільну термодинамічну величину b можна вважати функцією $b(E, a, N)$ незалежних змінних E , $a \equiv (a_1 \dots a_n)$ та $N \equiv (N_1 \dots N_m)$. Замість внутрі-

шньої енергії E як незалежною змінною можна скористатися абсолютною температурою T . Функції $E(T, a, N)$, $A_i(T, a, N)$ називають відповідно термічним та калоричним рівняннями стану. У подальших застосуваннях $a_1 = V$ – об’єм системи; $A_1 = p$ – тиск. За традицією в термодинаміці однаковими символами функцій послуговуються для відповідних величин як функцій різних змінних: $b(E, a, N)$, $b(T, a, N)$ і т.д. Розуміння формул при цьому покращує позначення похідних:

$$\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_{a,N} \equiv \frac{\partial b(T, a, N)}{\partial T}, \quad \left(\frac{\partial b}{\partial E}\right)_{a,N} \equiv \frac{\partial b(E, a, N)}{\partial E} \quad \text{і т.д.}$$

Слід також зауважити, що в цих позначеннях справедлива проста формула

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z^{-1}.$$

Із математичного погляду δR , δQ , δZ – це диференціальні форми від $n+m+1$ незалежної змінної. Диференціальну форму загального вигляду від n незалежних змінних $\delta\omega_n$ визначають формулою

$$\delta\omega_n = \sum_{i=1}^n f_i(x) dx_i \quad (x \equiv (x_1 \dots x_n)), \quad (1.3)$$

де $f_i(x)$ – деякі функції. Якщо існує така функція $\Phi(x)$, що $\delta\omega_n = d\Phi(x)$, то диференціальну форму називають повним диференціалом. Для функцій $f_i(x)$, застосованих у термодинаміці, $\delta\omega_n$ є повний диференціал тоді і тільки тоді, коли всі перехресні похідні однакові:

$$\frac{\partial f_i(x)}{\partial x_{i'}} = \frac{\partial f_{i'}(x)}{\partial x_i} \quad (1 \leq i < i' \leq n). \quad (1.4)$$

Для простої системи $m = n = 1$. Термічне та калоричне рівняння стану досконалого ідеального газу мають такий вигляд:

$$p = \frac{kNT}{V}, \quad E = N(cT + a), \quad (1.5)$$

де k – стала Больцмана; a, c – певні постійні величини.

Термічне та калоричне рівняння стану досконалого газу Ван-дер-Ваальса задають формулами

$$p = \frac{kNT}{V - b_0 N} - a_0 \frac{N^2}{V^2}, \quad E = N \left(cT - a_0 \frac{N}{V} + a \right), \quad (1.6)$$

де a_0, b_0 – додатні постійні, які враховують взаємодію частинок. Під час обчислення термодинамічних величин для цієї системи виникають дуже громіздкі вирази. Вони дещо спрощуються у наближенні малої густини, коли результати можна розвинути в ряд за степенями $n \equiv N/V$. Для цього доречно застосовувати не загальні формули Тейлора, а перші внески розвинень

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 + O(x^3), \quad \ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + O(x^3). \quad (1.7)$$

Властивості простої системи описують такими термодинамічними коефі-

цієнтами: коефіцієнт об'ємного розширення α_b , термічний коефіцієнт тиску β_b , стисливість γ_b , теплота зміни об'єму δ_b і теплоємність C_b . Їх визначають за формулами

$$\alpha_b = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{b,N}, \quad \beta_b = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{b,N}, \quad \gamma_b = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{b,N},$$

$$\delta_b = \left(\frac{\delta Q}{dV} \right)_{b,N}, \quad C_b = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{b,N}, \quad (1.8)$$

де b – довільна термодинамічна величина. Під час обчислення цих похідних величини b, N вважають сталими, що визначає процес, який вони характеризують. В адіабатному процесі за визначенням $\delta Q = 0$, $\delta Z = 0$ і як індекс b використовують S – ентропію, що стає зрозумілим із II закону термодинаміки.

Роботу, виконувану системою у процесі з $b, N = \text{const}$, визначають формулою

$$R_b = \int_1^2 p dV. \quad (1.9)$$

Умови $b, N = \text{const}$ треба врахувати під час обчислення цього інтеграла. Межі інтегрування визначають вибором незалежної змінної в інтегралі (V_1, V_2 або інше).

У разі термодинамічних перетворень доцільно послуговуватися якобіанами. Якобіан для двох незалежних змінних визначають за формулою

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y, \quad (1.10)$$

йому притаманні такі властивості:

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y, \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)},$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\frac{\partial(u, v)}{\partial(s, t)}}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(s, t)}}, \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{1}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}}, \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(s, t)} \frac{\partial(s, t)}{\partial(x, y)}. \quad (1.11)$$

Перша формула (1.11) пов'язує стандартне позначення похідної в термодинаміці з якобіаном. Третя формула дозволяє перейти від незалежних змінних x, y до нових – s, t . Із неї випливають четверта і п'ята формули. Загалом формули (1.11) певною мірою показують, що якобіани мають властивості дробів.

Як свідчить досвід, немає потреби у застосуванні якобіанів для трьох і більшої кількості незалежних змінних.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1.1. Знайти рівняння адіабатного процесу $T(V)$, $p(V)$ для до-
сконалого ідеального газу. Вважати термічне та калоричне рівняння його стану (1.5) відомими, виходячи тільки з I закону термодинаміки (1.1).

Розв'язання. І закон термодинаміки (1.1) відповідно до означення адіабатного процесу дає $0 = dE + pdV$. Підставивши вирази для внутрішньої енергії та тиску (1.5), отримаємо диференціальне рівняння зі змінними, що розділяються:

$$\frac{dT}{T} = -\frac{k}{c} \frac{dV}{V}.$$

Розв'язок цього рівняння матиме вигляд

$$T = C_1 / V^{k/c}, \quad (1.12)$$

де C_1 – стала. Тоді залежність тиску від об'єму задано формулою

$$p = C_2 / V^{(k+c)/c}, \quad (1.13)$$

де C_2 – стала.

Приклад 1.2. Обчислити для досконалого ідеального газу адіабатний коефіцієнт об'ємного розширення

$$\alpha_s = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{s,N},$$

спираючись на термічне і калоричне рівняння його стану (1.5) та І закон термодинаміки.

Розв'язання. Спочатку знайдемо за підходом прикладу 1.1 рівняння адіабатного процесу у формі

$$V = C_3 / T^{c/k},$$

де C_3 – деяка стала. Обчисливши потрібну похідну, знайдемо шуканий коефіцієнт:

$$\alpha_{ad} = -c / kT.$$

Приклад 1.3. Обчислити для досконалого ідеального газу роботу R , теплоту Q , теплоємність C і термічний коефіцієнт тиску β у процесі з рівнянням $TV^2 = b$ (b – стала).

Розв'язання. Скориставшись формулами (1.5), (1.9), отримаємо такий вираз для обчислення роботи:

$$R = \int_1^2 pdV = \int_1^2 \frac{kNT}{V} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{kNb}{V^3} dV = -\frac{kNb}{2V^2} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{kNb}{2} \left(\frac{1}{V_1^2} - \frac{1}{V_2^2} \right) = \frac{kN}{2} (T_1 - T_2),$$

оскільки b виражається через параметри початкового і кінцевого станів $b = T_1 V_1^2 = T_2 V_2^2$. Теплоту знайдемо з І закону термодинаміки:

$$Q = R + \Delta E = \frac{kN}{2} (T_1 - T_2) + cN(T_2 - T_1) = (c - \frac{k}{2})N(T_2 - T_1).$$

Відповідно до означення теплоємності (1.8) на основі (1.5), (1.9) послідовно обчислимо елементарну теплоту:

$$\delta R = pdV = \frac{kNT}{V} dV = \frac{kNT^{3/2}}{b^{1/2}} d \frac{b^{1/2}}{T^{1/2}} = -\frac{kN}{2} dT, \quad dE = cNdT,$$

$$\delta Q = \delta R + dE = (c - k/2)NdT,$$

тобто $C = (c - k/2)N$, хоча це очевидно з виразу для Q .

Термічний коефіцієнт тиску визначимо за формулою (1.8):

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{b,N}.$$

Він потребує вираження тиску через T, N, b

$$p = \frac{kNT}{V} = \frac{kNT^{3/2}}{b^{1/2}},$$

що дає $\beta = 3/2T$.

Приклад 1.4. Довести за допомогою якобіанів тотожність

$$\alpha_p = p\beta_V\gamma_T. \quad (1.14)$$

Розв'язання. Скориставшись формулами (1.11), отримаємо шукане

$$p\beta_V\gamma_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} = - \frac{\partial(p,V)}{\partial(T,V)} \frac{1}{V} \frac{\partial(V,T)}{\partial(p,T)} = \frac{\partial(p,V)}{\partial(p,T)} \frac{1}{V} = \alpha_p$$

Задачі до практичних занять

1.1. Обчислити для досконалого ідеального газу величини R_S, R_T, R_P ; Q_T, Q_P, Q_V , застосовуючи формули (1.1), (1.5).

1.2. Знайти рівняння адіабатного процесу для досконалого газу Ван-дер-Ваальса, послуговуючись формулами (1.1), (1.6).

1.3. Обчислити для досконалого газу Ван-дер-Ваальса величини $R_S, R_T, R_P, Q_T, Q_P, Q_V$, користуючись формулами (1.1), (1.6) і результатами задачі 1.2.

1.4. Обчислити для досконалого ідеального газу термодинамічні коефіцієнти:

$$\alpha_S, \alpha_T, \alpha_V, \alpha_P; \quad \beta_S, \beta_T, \beta_V, \beta_P; \quad \gamma_S, \gamma_T, \gamma_V, \gamma_P; \\ \delta_S, \delta_T, \delta_V, \delta_P; \quad C_S, C_T, C_V, C_P,$$

визначувані формулами (1.8).

1.5. Обчислити для досконалого газу Ван-дер-Ваальса термодинамічні коефіцієнти

$$\alpha_S, \alpha_P; \quad \beta_S, \beta_V; \quad \gamma_S, \gamma_T; \quad C_V, C_P,$$

визначувані формулами (1.8). Виявити залежність отриманих виразів від об'єму, увівши густину газу $n = N/V$.

1.6. Довести формули:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} \right] V \alpha_p. \quad (1.15)$$

1.7. Довести за допомогою якобіанів тотожності:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_{V,N} = \frac{C_V}{p \beta_V}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{p,N} = \frac{C_p}{V \alpha_p} - p. \quad (1.16)$$

1.8. Показати на основі формул (1.15), (1.16), що елементарну теплоту можна представити у формі

$$\delta Q = C_V dT + \frac{C_p - C_V}{V \alpha_p} dV, \quad \delta Q = \frac{C_p}{V \alpha_p} dV + \frac{C_V}{p \beta_V} dp \quad (N = \text{const}). \quad (1.17)$$

1.9. Послугуючись формулами (1.14), (1.17), довести тотожності:

$$\alpha_s = \frac{\alpha_p}{1 - \gamma}, \quad \gamma_s = \frac{\gamma_T}{\gamma}, \quad \beta_s = \frac{\gamma \beta_V}{\gamma - 1} \quad \left(\gamma = \frac{C_p}{C_V} \right). \quad (1.18)$$

1.10. Для чорного випромінювання (фотонного газу) справедлива формула $p = E/3V$. Знайти для нього рівняння адіабати у змінних p, V , скориставшись I законом термодинаміки (1.1).

1.11. Для ідеального фермі-газу $p = 2E/3V$. Знайти для нього рівняння адіабати у змінних p, V , скориставшись I законом термодинаміки (1.1).

2. II закон термодинаміки для рівноважних процесів. Основне співвідношення термодинаміки. Термодинамічні потенціали

Основні теоретичні відомості

Відповідно до II закону термодинаміки для рівноважних процесів елементарна теплота δQ як диференціальна форма завжди має інтегрувальний множник, якому притаманні властивості температури. Цю властивість теплоти описує формула

$$dS = \delta Q / T, \quad (2.1)$$

де S – ентропія; T – абсолютна температура системи.

Диференціальна форма $\delta \omega_n$ має інтегрувальний множник, якщо існує така функція $g(x)$, що $g(x)\delta \omega_n$ є повний диференціал. δQ є диференціальна форма від $m+n+1 \geq 3$ незалежної змінної (n – кількість зовнішніх параметрів, m – кількість компонент у системі). Із математичного погляду δQ може не мати інтегруваль-

ного множника, наприклад, форма $\delta\omega_3 = xdy + dz$ від трьох незалежних змінних x, y, z .

Основне співвідношення термодинаміки, що являє собою комбінацію формул (1.1), (1.2), (2.1), має такий вигляд:

$$dE = TdS - \sum_{i=1}^n A_i da_i + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j. \quad (2.2)$$

Для простої системи воно набуває форми

$$dE = TdS - pdV + \mu dN. \quad (2.3)$$

Під час термодинамічних обчислень застосовують також такі термодинамічні потенціали, як вільна енергія F , термодинамічний потенціал Гіббса Φ , ентальпія H і великий термодинамічний потенціал Ω . Їх визначають за такими формулами:

$$F = E - TS, \quad \Phi = E - TS + pV, \quad H = E + pV, \quad \Omega = E - TS - \mu N. \quad (2.4)$$

У разі простої системи для диференціалів цих величин виконуються формули

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV + \mu dN, & d\Phi &= -SdT + Vdp + \mu dN, \\ dH &= TdS + Vdp + \mu dN, & d\Omega &= -SdT - pdV - Nd\mu, \end{aligned} \quad (2.5)$$

які називають основними співвідношеннями термодинаміки.

Змінні, розташовані в цих формулах справа під знаком диференціалів, називають своїми для відповідного потенціалу. Похідні від нього за цими змінними мають очевидний вигляд. Зокрема,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -p, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,S} = \mu. \quad (2.6)$$

Важливі наслідки формул (2.3), (2.5) – співвідношення Максвелла, тобто умови, за яких диференціальні форми у правій частині основних співвідношень термодинаміки є повними диференціалами. Наприклад, з основного співвідношення термодинаміки для вільної енергії (2.5) впливають такі формули:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad (2.7)$$

Із (2.3), (2.5) також очевидна правильність формул типу

$$\frac{dE}{db} = T \frac{dS}{db} - p \frac{dV}{db} + \mu \frac{dN}{db}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial b}\right)_{\dots} = T \left(\frac{\partial S}{\partial b}\right)_{\dots} - p \left(\frac{\partial V}{\partial b}\right)_{\dots} + \mu \left(\frac{\partial N}{\partial b}\right)_{\dots}, \quad (2.8)$$

оскільки

$$\left.\frac{dx}{dy}\right|_{z=\text{const}} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$$

(такий метод виведення термодинамічних формул називають методом ділення на диференціал).

Для обчислення термодинамічних потенціалів F, Φ можна скористатися рівняннями Гіббса–Гельмгольца:

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad H = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{p,N},$$

або іншою їх формою:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_T = -\frac{E}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_T = -\frac{H}{T^2}. \quad (2.9)$$

Теплоємність C_b і теплоту зміни об'єму δ_b можна розрахувати за формулами

$$C_b = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{b,N}, \quad \delta_b = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{b,N}, \quad (2.10)$$

які випливають із означення (1.8) і II закону термодинаміки (2.1).

Позбутися ентропії у виразі для похідної можна за допомогою формул

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{C_V}{T} \quad (2.11)$$

і переходу до незалежних змінних T, V, N .

Виключити термодинамічний потенціал із виразу для похідної можна за допомогою переходу до власних для нього змінних (див. (2.6)) або за допомогою відомих формул типу

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = C_V, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} - p. \quad (2.12)$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 2.1. Обчислити за допомогою якобіанів адіабатний термічний коефіцієнт тиску досконалого ідеального газу:

$$\beta_s = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{s,N}.$$

Рівняння стану і теплоємність вважати відовими: $p = kNT / V$, $C_V = cN$.

Розв'язання. Виключимо ентропію з виразу для похідної за допомогою формул (2.11). Пам'ятаючи про сталість кількості частинок N , проведемо послідовне перетворення:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s &= \frac{\partial(p,S)}{\partial(T,S)} = \frac{\frac{\partial(p,S)}{\partial(T,V)}}{\frac{\partial(T,S)}{\partial(T,V)}} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} = \\ &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{C_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}. \end{aligned}$$

Звідси одразу знайдемо, що $\beta_s = (c + k) / kT$.

Приклад 2.2. Обчислити адіабатний термічний коефіцієнт тиску досконалого газу Ван-дер-Ваальса:

$$\beta_s = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{s,N}.$$

Розглянути випадок малої густини $n \equiv N/V$ і знайти корекцію до відповідної величини ідеального газу. Рівняння стану (1.6) і теплоємність $C_V = cN$ вважати відомими.

Розв'язання. Підставивши у вираз прикладу 2.1 рівняння Ван-дер-Ваальса, послідовно проведемо перетворення:

$$\begin{aligned} \beta_s &= \frac{\frac{kn}{1-nb_0} + \frac{c}{kT}(1-nb_0) \left[\frac{knT}{(1-nb_0)^2} - 2a_0n^2 \right]}{\frac{knT}{1-nb_0} - a_0n^2} = \\ &= \frac{k+c - \frac{2a_0c}{kT}n(1-nb_0)^2}{kT - a_0n(1-nb_0)} = \frac{\frac{k+c}{kT} - \frac{2a_0c}{(kT)^2}n + O(n^2)}{1 - \frac{a_0}{kT}n + O(n^2)} = \\ &= \left(\frac{k+c}{kT} - \frac{2a_0c}{(kT)^2}n + O(n^2) \right) \left(1 + \frac{a_0}{kT}n + O(n^2) \right) = \frac{k+c}{kT} - a_0 \frac{k-c}{(kT)^2}n + O(n^2) \end{aligned}$$

(див. формулу (1.7)). Відповідно до результату прикладу 2.1 другий доданок в останньому виразі є шукана корекція.

Приклад 2.3. Довести, що система з ентальпією

$$H = N \left(a + (c+k) \left(\frac{p}{k} \right)^{\frac{k}{c+k}} e^{\frac{S-bN}{(c+k)N}} \right)$$

являє собою досконалий ідеальний газ (a, b, c, k – деякі сталі), обчисливши величини $p(T, V, N)$, $S(T, V, N)$, $E(T, V, N)$.

Розв'язання. Порівнявши вираз для ентальпії з основним співвідношенням термодинаміки для неї (2.5)

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN,$$

побачимо, що ентальпію представлено як функцію власних для неї змінних. Тому одразу матимемо такі вирази для T і V :

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,N} = \left(\frac{p}{k} \right)^{\frac{k}{c+k}} e^{\frac{S-bN}{(c+k)N}}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N} = N \frac{k}{p} \left(\frac{p}{k} \right)^{\frac{k}{c+k}} e^{\frac{S-bN}{(c+k)N}},$$

звідки випливатиме вираз для тиску системи: $p = kNT/V$. Підставивши цю формулу до першої з наведених, отримаємо вираз для ентропії:

$$S = N(c \ln T + k \ln \frac{V}{N} + b).$$

Далі $E = H - pV$ і тому $E = N(cT + a)$.

Вирази, отримані для $p(T, V, N)$, $S(T, V, N)$, $E(T, V, N)$, показують, що система із зазначеною ентальпією являє собою досконалий ідеальний газ.

Приклад 2.4. Обчислити за допомогою якобіанів і методу ділення на диференціал таку термодинамічну величину:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_{V,N},$$

вважаючи відомими функції $p(T,V,N)$, $C_V(T,V,N)$.

Розв'язання. За допомогою якобіанів перейдемо до власних змінних для внутрішньої енергії та врахуємо (2.6):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{\partial(p,V)}{\partial(E,V)} = \frac{\frac{\partial(p,V)}{\partial(S,V)}}{\frac{\partial(E,V)}{\partial(S,V)}} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N}} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N}.$$

Далі позбудемося похідної від ентропії з урахуванням (2.11)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{\partial(p,V)}{\partial(S,V)} = \frac{\frac{\partial(p,V)}{\partial(T,V)}}{\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}} = \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N},$$

звідки матимемо шукане

$$\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}.$$

За іншого варіанта розв'язання скористаємося формулами (2.12):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{\partial(p,V)}{\partial(E,V)} = \frac{\frac{\partial(p,V)}{\partial(T,V)}}{\frac{\partial(E,V)}{\partial(T,V)}} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}} = \frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}.$$

Відповідно до ще одного варіанта, застосувавши метод ділення на диференціал (2.8), знову отримаємо першу формулу:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{V,N}} = \frac{1}{T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{V,N}} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N}.$$

Задачі до практичних занять

2.1. Обчислити за допомогою якобіанів термодинамічні коефіцієнти

$$\alpha_S, \alpha_P; \quad \beta_V, \beta_S; \quad \gamma_T, \gamma_S; \quad C_P; \quad \delta_P, \delta_T,$$

вважаючи відомими функції $p(T,V,N)$, $C_V(T,V,N)$.

2.2. Конкретизувати результати задачі 2.1 для досконалого газу Ван-дер-Ваальса. У разі малої густини обчислити корекції до відповідних величин ідеального газу.

2.3. Обчислити за допомогою якобіанів і методу ділення на диференціал термодинамічні величини

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{E,N}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N},$$

вважаючи відомими функції $p(T,V,N)$, $C_V(T,V,N)$.

2.4. Для чорного випромінювання (фотонного газу) справедлива формула $p = E/3V$. Знайти для нього рівняння адіабати у змінних T, V (порівняйте із задачею (1.10), яку можна було розв'язати, не застосовуючи II закон термодинаміки). *Вказівка:* обчисліть похідну $(\partial T / \partial V)_{S,N}$.

2.5. Для ідеального фермі-газу $p = 2E/3V$. Знайти для нього рівняння адіабати у змінних T, V (порівняйте з задачею (1.11), яку можна було розв'язати, не застосовуючи II закон термодинаміки). *Вказівка:* обчисліть похідну $(\partial T / \partial V)_{S,N}$.

2.6. Внутрішню енергію плазми в моделі желе задано формулою

$$E = N \left[cT + a - \alpha \left(\frac{N}{TV} \right)^{1/2} \right], \quad (2.13)$$

де α – додатна стала, яка враховує кулонівську взаємодію в системі, N – кількість електронів. За допомогою формули Гіббса–Гельмгольца обчислити вільну енергію $F(T,V,N)$, тиск $p(T,V,N)$ плазми, вважаючи вільну енергію досконалого ідеального газу F_{id} відомою. *Вказівка:* врахуйте, що за високої температури $F \xrightarrow{T \rightarrow \infty} F_{id}$.

2.7. Довести, що система з внутрішньою енергією

$$E = N \left[c \left(\frac{N}{V} \right)^{k/c} e^{\frac{S-bN}{cN}} + a \right]$$

являє собою досконалий ідеальний газ.

3. Залежність термодинамічних величин від кількості частинок і об'єму. Основне співвідношення термодинаміки в термінах питомих величин

Основні теоретичні відомості

Термодинамічні величини поділяють на два класи: адитивні та неадитивні. Адитивні величини за відсутності зовнішнього поля пропорційні об'єму V або кількості частинок N , натомість неадитивні не залежать від V або N . До

адитивних величин належать $E, S, F, \Phi, H, \Omega, V, N$, до неадитивних – p, T, μ . Для точного запису формул слід ввести густини адитивних величин

$$n = \frac{N}{V}, \quad e = \frac{E}{V}, \quad f = \frac{F}{V}, \quad h = \frac{H}{V}, \quad \omega = \frac{\Omega}{V}, \quad s = \frac{S}{V} \quad (3.1)$$

й адитивні величини із розрахунку на одну частинку:

$$\tilde{V} = \frac{V}{N}, \quad \tilde{E} = \frac{E}{N}, \quad \tilde{F} = \frac{F}{N}, \quad \tilde{H} = \frac{H}{N}, \quad \tilde{\Omega} = \frac{\Omega}{N}, \quad \tilde{S} = \frac{S}{N}. \quad (3.2)$$

За таких умов виконуються формули типу

$$\begin{aligned} E(T, V, nV) &= Ve(T, n), & p(T, V, nV) &= p_1(T, n), & H(sV, V, nV) &= Vh(s, n), \\ F(T, \tilde{V}N, N) &= N\tilde{F}(T, \tilde{V}), & \mu(T, p, N) &= \mu_1(T, p), & \Phi(T, p, N) &= N\tilde{\Phi}(T, p), \\ E(S, V, N) &= Ve\left(\frac{S}{V}, \frac{N}{V}\right) = N\tilde{E}\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Індекс 1 вказує на введення нової функції, але згідно з термодинамічною традицією його опускають.

Основні співвідношення термодинаміки (2.3), (2.5) можна записати в термінах питомих величин

$$de = Tds + \mu dn, \quad df = -sdT + \mu dn, \quad d\tilde{E} = Td\tilde{S} - pd\tilde{V}, \quad d\tilde{F} = -\tilde{S}dT + pd\tilde{V} \quad (3.4)$$

і застосовувати їх як формули (2.3), (2.5). Одночасно можна отримати основне співвідношення термодинаміки для хімічного потенціалу

$$d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dp \quad (3.5)$$

та довести тотожності

$$e + p = Ts + \mu n, \quad \Phi = \mu N, \quad \Omega = -pV. \quad (3.6)$$

За допомогою методу ділення на диференціал із (3.5) можна отримати формули

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_n = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_n - \sigma \quad (\sigma \equiv s/n) \quad (3.7)$$

та скористатися ними для вилучення хімічного потенціалу із виразу.

Приклади розв'язування задач

Приклад 3.1. Довести, що термодинамічні коефіцієнти газу можна записати у формі

$$\gamma_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_T, \quad \alpha_S = -\frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_\sigma. \quad (3.8)$$

Розв'язання. Згідно з означенням (1.8)

$$\gamma_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = -\frac{n(T, p)}{N} \left(\frac{\partial}{\partial p} \frac{N}{n(T, p)}\right)_{T,N} = \frac{1}{n(T, p)} \left(\frac{\partial n(T, p)}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_T,$$

$$\begin{aligned}\alpha_s &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{S,N} = \frac{n(T, S/N)}{N} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{N}{n(T, S/N)} \right)_{S,N} = - \frac{1}{n(T, S/N)} \left(\frac{\partial n(T, S/N)}{\partial T} \right)_{S,N} = \\ &= - \frac{1}{n(T, \sigma)} \left(\frac{\partial n(T, \sigma)}{\partial T} \right)_{\sigma} \Big|_{\sigma=S/N} = - \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{\sigma} \Big|_{\sigma=S/N}.\end{aligned}$$

Отже, формули (3.8) доведено з точністю до підстановки, яка враховує, що в означенні (1.8) було використано функції трьох незалежних змінних, а в (3.8) ті самі величини виражено через відповідні функції двох незалежних змінних.

Приклад 3.2. Довести термодинамічні співвідношення для ентропії у розрахунку на одну частинку $\sigma = s/n$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial n} \right)_T = - \frac{1}{n^2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_n, \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_n = \frac{c_v}{nT} \quad (C_v \equiv Vc_v) \quad (3.9)$$

які дозволяють позбутися у виразі цієї величини.

Розв'язання. Із основного співвідношення термодинаміки (3.4) для f матимемо співвідношення Максвелла:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial n} \right)_T = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_n,$$

із якого з урахуванням виразу для похідної від μ (3.7) отримаємо першу формулу з (3.9). Друга формула (3.9) становитиме простий наслідок загального виразу (2.1) для C_v

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = T \left(\frac{\partial}{\partial T} nV\sigma(T, n) \right)_{n|n=N/V} \Big|_{n=N/V} = VT n \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_n \Big|_{n=N/V},$$

записаний у термінах функції двох незалежних змінних.

Задачі до практичних занять

3.1. З'ясувати залежність величин A, B, C від N у таких рівняннях стану:

$$p = \frac{CT}{V-B} - \frac{A}{V^2T}, \quad p = \frac{CT}{V-B} e^{-\frac{A}{VT}}, \quad p = \frac{CT}{V-B} - \frac{A}{V^{5/3}}.$$

3.2. Довести термодинамічні співвідношення:

$$c_v = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_n \quad (C_v \equiv Vc_v), \quad \gamma_s = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_\sigma. \quad (3.10)$$

3.3. Обчислити для досконалого ідеального газу величини:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_\mu, \quad \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_\mu; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_s, \quad \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_s.$$

3.4. Довести термодинамічні співвідношення для енергії з розрахунку на одну частинку $\epsilon = e/n$

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n}\right)_T = \frac{1}{n^2} \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_n \right], \quad \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_n = \frac{c_V}{n} \quad (C_V \equiv V c_V), \quad (3.11)$$

які дозволяють вилучити цю величину з виразу.

3.5. Обчислити для досконалого ідеального газу величини:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_e, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_e.$$

4. Обчислення внутрішньої енергії, ентропії й хімічного потенціалу

Основні теоретичні відомості

Ентропію газу $S(T, V, N)$ можна обчислити за відомими функціями $p(T, V, N)$ та $C_V(T, V, N)$, застосовуючи співвідношення

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{C_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad S(T, \tilde{V}N, N) = N\tilde{S}(T, \tilde{V}). \quad (4.1)$$

Крім того, слід мати на увазі формулу

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_{T, N} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{V, N}, \quad (4.2)$$

яка дає додаткову інформацію про теплоємність C_V .

За тих самих умов внутрішню енергію газу $E(T, V, N)$ можна обчислити зі співвідношень

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} = C_V, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T, N} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, N} - p, \quad E(T, \tilde{V}N, N) = N\tilde{E}(T, \tilde{V}). \quad (4.3)$$

Хімічний потенціал після цього можна знайти за формулами

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}, \quad F = E - TS.$$

Для досконалого газу Ван-дер-Ваальса:

$$E = N \left(cT - a_0 \frac{N}{V} + a \right), \quad S = N \left(c \ln T + k \ln \frac{V - b_0 N}{N} + b \right), \quad C_V = cN. \quad (4.4)$$

Для досконалого ідеального газу:

$$E = N(cT + a), \quad S = N \left(c \ln T + k \ln \frac{V}{N} + b \right), \quad C_V = cN. \quad (4.5)$$

У загальному випадку ідеального газу теплоємність визначають формулою

$$C_V = N c(T),$$

де $c(T)$ – деяка функція. Для досконалого ідеального газу $c(T)$ за означенням є стала.

Неідеальні гази називають досконалими, якщо за великого об'єму вони переходять у досконалі ідеальні.

Приклади розв'язування задач

Приклад 4.1. Обчислити теплоємність C_V та внутрішню енергію E досконалого газу Бертло

$$p = \frac{kNT}{V - b_0 N} - \frac{a_0 N^2}{TV^2}, \quad (4.6)$$

де a_0, b_0 – деякі додатні сталі.

Розв'язання. Формула (4.2) дозволяє обчислити теплоємність C_V системи, оскільки веде до диференціального рівняння

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_{T,N} = -\frac{2a_0 N^2}{T^2 V^2}.$$

За умови, що $T, N = \text{const}$, зведемо його до звичайного

$$\frac{dC_V}{dV} = -\frac{2a_0 N^2}{T^2 V^2},$$

відтак матимемо розв'язок

$$C_V(T, V, N) = \frac{2a_0 N^2}{T^2 V} + c_1(T, N),$$

де $c_1(T, N)$ – довільна функція T, N . За означенням досконалого газу, у разі великих об'ємів V він переходить у досконалий ідеальний газ, для якого згідно з (4.5) $C_V = cN$. Отже, теплоємність досконалого газу Бертло буде задано формулою

$$C_V(T, V, N) = N \left(c + \frac{2a_0}{T^2} \frac{N}{V} \right). \quad (4.7)$$

Відповідно до другої формули (4.3) матимемо диференціальне рівняння

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{2a_0 N^2}{TV^2},$$

яке за $T, N = \text{const}$ зведемо до звичайного:

$$\frac{dE}{dV} = \frac{2a_0 N^2}{TV^2}.$$

Звідси одержимо розв'язок

$$E(T, V, N) = -\frac{2a_0 N^2}{TV} + c_2(T, N),$$

де $c_2(T, N)$ – довільна функція T, N . Як уже було зазначено, за великих об'ємів V досконалий газ переходить у досконалий ідеальний, для якого згідно з (4.5) $E = N(cT + a)$. Звідси отримаємо остаточний вираз для внутрішньої енергії газу Бертло:

$$E(T, V, N) = N \left(cT + a - \frac{2a_0}{T} \frac{N}{V} \right). \quad (4.8)$$

Приклад 4.2. Обчислити ентропію S та хімічний потенціал μ досконалого газу Бертло (4.6).

Розв'язання. Із першого рівняння (4.1) з урахуванням (4.7) отримаємо диференціальне рівняння

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} = N \left(\frac{c}{T} + \frac{2a_0}{T^3} \frac{N}{V} \right).$$

За прикладом 4.1 воно має розв'язок

$$S(T, V, N) = N \left(c \ln T - \frac{a_0}{T^2} \frac{N}{V} \right) + c_1(V, N),$$

де $c_1(V, N)$ – довільна функція V, N . Підставивши цей вираз у друге рівняння (4.1) з урахуванням рівняння стану газу Бертло (4.6), отримаємо диференціальне рівняння для функції $c_1(V, N)$:

$$\left(\frac{\partial c_1}{\partial V} \right)_N = \frac{kN}{V - b_0 N}.$$

Розв'язок цього рівняння опишемо виразом

$$c_1(V, N) = kN \ln(V - b_0 N) + c_2(N),$$

де $c_2(N)$ – довільна функція N . Замість неї введемо функцію $c_3(N)$ формулою

$$c_2(N) = c_3(N) - kN \ln N.$$

Із урахуванням отриманих виразів ентропія газу набуде вигляду

$$S(T, V, N) = N \left(c \ln T - \frac{a_0}{T^2} \frac{N}{V} + k \ln \frac{V - b_0 N}{N} \right) + c_3(N).$$

Ентропія є адитивна термодинамічна величина і тому відповідно до (4.1) повинна мати властивість $S(T, \tilde{V}N, N) = N\tilde{S}(T, \tilde{V})$. Згідно з попереднім виразом функція $c_3(N)$ має структуру $c_3(N) = bN$, де b – довільна стала (простота виразу для функції $c_3(N)$ пояснює сенс її введення). Зрештою дійдемо такого виразу для ентропії газу Бертло:

$$S(T, V, N) = N \left(c \ln T - \frac{a_0}{T^2} \frac{N}{V} + k \ln \frac{V - b_0 N}{N} + b \right). \quad (4.9)$$

Для розрахунку хімічного потенціалу $\mu(T, V, N)$ скористаємося формулами

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}, \quad F = E - TS,$$

урахувавши вирази (4.8), (4.9) для внутрішньої енергії та ентропії системи.

Задачі до практичних занять

4.1. Обчислити теплоємність C_V і внутрішню енергію E досконалого газу Детеричі I

$$p = \frac{kNT}{V - b_0 N} e^{-a_0 N / TV}, \quad (4.10)$$

де a_0, b_0 – деякі сталі. *Вказівка:* скористайтесь формулою типу

$$\int_V^{+\infty} dV u(V) \xrightarrow{V \rightarrow \infty} 0,$$

де $u(V)$ – деяка функція.

4.2. Обчислити теплоємність C_V і внутрішню енергію E досконалого газу Детеричі II

$$p = \frac{kNT}{V - b_0 N} - \frac{a_0 N^{5/3}}{V^{5/3}}, \quad (4.11)$$

де a_0, b_0 – деякі сталі.

4.3. Обчислити внутрішню енергію E і хімічний потенціал μ досконалого газу Детеричі I (4.10).

4.4. Обчислити внутрішню енергію E і хімічний потенціал μ досконалого газу Детеричі II (4.11).

4.5. Для чорного випромінювання, яке є ідеальний фотонний газ, внутрішню енергію і тиск задано формулами $E(T, V) \equiv V e(T)$, $p(T) = e(T) / 3$. Обчислити внутрішню енергію E системи. *Вказівка:* для знаходження $e(T)$ скористайтесь другим рівнянням (4.3).

4.6. Для ідеального фермі-газу $\Omega = V T^{5/2} u(\mu / T)$, де $u(x)$ – деяка функція. Знайти рівняння адіабатичного процесу в змінних T, V і P, V . *Вказівка:* проаналізуйте вирази для ентропії S і кількості частинок N в системі, враховуючи, що в адіабатному процесі $S, N = \text{const}$.

4.7. Для ідеального фермі-газу за низьких температур

$$E(T, V, N) = V \left[e_0(n) + b(n) T^2 + O(T^4) \right]_{n=N/V}, \quad (4.12)$$

де $e_0(n), b(n)$ – деякі функції. Обчислити ентропію S , вільну енергію F і хімічний потенціал μ системи. *Вказівка:* для обчислення S скористайтесь III законом термодинаміки.

5. II закон термодинаміки для нерівноважних процесів. Максимальна робота. Термодинамічні нерівності

Основні теоретичні відомості

У стані неповної рівноваги система включає в себе рівноважні частини (підсистеми), які слабо взаємодіють. Нерівноважна ентропія системи в такому стані дорівнює сумі ентропій її підсистем.

Відповідно до II закону термодинаміки ентропія нерівноважної системи, яка не обмінюється з середовищем теплотою та частинками, з часом зростає (закон зростання ентропії).

У стані локальної рівноваги система включає в себе малі рівноважні підсистеми, які слабо взаємодіють між собою, але виділяються лише уявно. Стан такої системи описують неадитивними термодинамічними величинами та густинами адитивних величин, які залежать від координат та часу. Так, для простої системи можна записати такий вираз для величини $b(x, t)$ зазначеного типу:

$$b(x, t) = b(T(x, t), n(x, t)), \quad (5.1)$$

де $b(T, n)$ – рівноважна термодинамічна залежність. Для такої системи II закон термодинаміки для нерівноважних процесів можна записати у вигляді рівняння

$$\partial_t s(x, t) = -\frac{\partial j_n(x, t)}{\partial x_n} + R(x, t), \quad R(x, t) \geq 0, \quad (5.2)$$

де $s(x, t)$ – густина ентропії; $j_n(x, t)$ – густина потоку ентропії; $R(x, t)$ – виробництво ентропії. Потік ентропії пов'язаний з макроскопічним рухом частин системи, із переносом теплоти і частинок.

У застосуваннях термодинаміки корисним є уявлення про термостат – велику рівноважну систему. Для неї II закон термодинаміки (2.1) та основне співвідношення термодинаміки (2.2) правильні, у тому числі й для кінцевих змін параметрів, які описують її стан:

$$\Delta S_0 = \frac{Q_0}{T_0}, \quad \Delta E_0 = T_0 \Delta S_0 - p_0 \Delta V_0 + \mu_0 \Delta N_0, \quad (5.3)$$

де індекс нуль вказує, що величина стосується термостата. Для довільної термодинамічної величини $\Delta b = b'' - b'$, де b'' , b' – її кінцеве та початкове значення відповідно.

Для простої нерівноважної системи, поміщеної до термостата, функція Ландау L з часом не зростає:

$$\Delta L \leq 0 \quad (L \equiv E - T_0 S + p_0 V - \mu_0 N). \quad (5.4)$$

При цьому між системою і термостатом можливий обмін енергією, частинками та припустима зміна об'єму системи.

За більш обмежених умов для системи, поміщеної до термостата, правильні такі твердження:

$$\Delta F \leq 0, \quad \text{якщо} \quad T'' = T' = T_0, \quad V'' = V', \quad N'' = N';$$

$$\Delta\Phi \leq 0, \text{ якщо } T'' = T' = T_0, \quad p'' = p' = p_0, \quad N'' = N'. \quad (5.5)$$

Припустимо, що: 1) система теплоізолювана і така, що не обмінюється частинками із середовищем; 2) її початковий стан нерівноважний, на відміну від кінцевого. Тоді максимальну роботу, яку може виконати система над середовищем, визначимо формулою

$$R_{\max} = -\Delta E \quad (\Delta S = 0). \quad (5.6)$$

Припустимо, що: 1) система, поміщена до термостата, може обмінюватися з ним енергією та частинками, зміна об'єму також припустима; 2) система і термостат не обмінюються із середовищем теплотою та частинками. Тоді максимальну роботу, яку може виконати система над середовищем, визначимо формулою

$$R_{\max} = -\Delta E + T_0 \Delta S - p_0 \Delta V + \mu_0 \Delta N \quad (\Delta(S + S_0) = 0). \quad (5.7)$$

Ентропія довільної системи має в рівновазі умовний максимум, що забезпечує стійкість стану рівноваги. Для простої системи виконання цієї умови приводить до основних термодинамічних нерівностей:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \leq 0, \quad C_V \geq 0. \quad (5.8)$$

Усі універсальні нерівності термодинаміки простої системи впливають з (5.8) та нерівностей $T, V, N, p, S \geq 0$.

Приклади розв'язування задач

Приклад 5.1. Знайти зміну ентропії системи ΔS після з'єднання двох посудин із рівноважними досконалими ідеальними газами з параметрами T, N_1, p, T, N_2, p і встановлення рівноваги: а) за однакових газів; б) за різних газів. Довести, що ентропія системи при цьому не зменшується ($\Delta S \geq 0$).

Розв'язання. Ентропію і енергію досконалого ідеального газу задано формулами (4.5). Об'єми газів знайдемо з формул $V_1 = kTN_1 / p, V_2 = kTN_2 / p$.

а) Гази однакові. У разі з'єднання посудин нічого не відбувається. Із закону збереження енергії $E'_1 + E'_2 = E''$, де $E'_1 = N_1(cT + a), E'_2 = N_2(cT + a), E'' = (N_1 + N_2)(cT'' + a)$, впливає $T'' = T$. Зміна ентропії $\Delta S = S'' - (S'_1 + S'_2) = 0$, оскільки

$$S'_1 = N_1 \left(c \ln T + k \ln \frac{V_1}{N_1} + b \right), \quad S'_2 = N_2 \left(c \ln T + k \ln \frac{V_2}{N_2} + b \right),$$

$$S'' = (N_1 + N_2) \left(c \ln T + k \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} + b \right);$$

б) Гази різні. У разі з'єднання посудин кожен газ через деякий час займе об'єм $V_1 + V_2$. Зміну ентропії знайдемо з формули $\Delta S = (S'' + S'_2) - (S'_1 + S'_2)$:

$$S'_1 = N_1 \left(c_1 \ln T + k \ln \frac{V_1}{N_1} + b_1 \right), \quad S'_2 = N_2 \left(c_2 \ln T + k \ln \frac{V_2}{N_2} + b_2 \right),$$

$$S_1'' = N_1 \left(c_1 \ln T + k \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1} + b_1 \right), \quad S_2'' = N_2 \left(c_2 \ln T + k \ln \frac{V_1 + V_2}{N_2} + b_2 \right),$$

$$\Delta S = N_1 k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = N_1 k \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 k \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} > 0.$$

Приклад 5.2. Знайти максимальну роботу, яку може виконати робоче тіло, забравши теплоту в термостата і повернувшись після цього до свого початкового стану.

Розв'язання. Відповідно до II закону термодинаміки для робочого тіла $R = Q$, оскільки за кругового процесу його внутрішня енергія не змінюється ($\Delta E = 0$). Теплоту Q робоче тіло отримує у термостата ($Q = -Q_0$). Згідно з II законом термодинаміки для термостата $Q_0 = T_0 \Delta S_0$, де T_0 – температура термостату, ΔS_0 – зміна його ентропії. II закон термодинаміки для нерівноважних процесів для системи, що включає робоче тіло і термостат, матиме вигляд $\Delta(S + S_0) \geq 0$. Робоче тіло виконує круговий процес, тому його ентропія не змінюється: $\Delta S = 0$. Зрештою матимемо $R = -T_0 \Delta S_0 \leq 0$, звідки $R_{\max} = 0$. Цей результат являє собою одне з формулювань II закону термодинаміки для нерівноважних процесів.

Задачі до практичних занять

5.1. Знайти зміну ентропії системи після з'єднання двох посудин з однаковими рівноважними досконалими ідеальними газами і встановлення рівноваги за умов:

$$\text{а) } T, N, p_1; \quad T, N, p_2; \quad \text{б) } T_1, N, p; \quad T_2, N, p.$$

Довести, що ентропія системи при цьому зростає $\Delta S > 0$.

5.2. Довести, що

$$C_p \geq C_v, \quad \alpha_s \alpha_p \leq 0, \quad \beta_s \beta_v \geq 0, \quad \gamma_s \gamma_T \geq 0.$$

5.3. Знайти максимальну роботу, яку можна виконати, з'єднавши посудини з однаковими досконалими ідеальними газами до встановлення рівноваги за умов:

$$\text{а) } T, N, p_1, \quad T, N, p_2; \quad \text{б) } T_1, N, p, \quad T_2, N, p.$$

Вважати, що $V_1 + V_2 = \text{const}$.

5.4. Дві системи з параметрами T_1, p_1, μ_1 і T_2, p_2, μ_2 приведено до контакту, в якому можливий теплообмін, обмін частинками і зміщення межі. З'ясувати напрямки таких процесів:

$$\text{а) теплообмін за } p_1 = p_2, \mu_1 = \mu_2;$$

$$\text{б) обмін частинками за } T_1 = T_2, p_1 = p_2;$$

в) зміна об'ємів за $T_1 = T_2$, $\mu_1 = \mu_2$.

Вважати, що $E_1 + E_2$, $V_1 + V_2$, $N_1 + N_2 = \text{const}$.

5.5. Знайти максимальну роботу, яку може виконати робоче тіло, обмінявшись теплотою з двома термостатами і повернувшись після цього до свого початкового стану.

5.6. Посудину з досконалим ідеальним газом температури T поміщено до термостата з температурою T_0 ($T > T_0$). Газ може обмінюватися з термостатом теплотою і виконувати над ним роботу. Система загалом не обмінюється із середовищем теплотою та частинками. Знайти максимальну роботу, яку може виконати газ над середовищем у разі охолодження до температури термостата. Вважати, що в остаточному підсумку об'єм газу не змінився.

5.7. Посудину з досконалим ідеальним газом поміщено до термостата. Газ може обмінюватися з термостатом теплотою і виконувати над ним роботу. Система загалом не обмінюється із середовищем теплотою та частинками. Знайти мінімальну роботу, яку середовище має виконати над газом, щоб його тиск p перевищував тиск у термостаті p_0 . Вважати, що в цьому процесі температура газу залишається незмінною і дорівнює температурі термостата.

6. III закон термодинаміки

Основні теоретичні відомості

Відповідно до III закону термодинаміки у рівновазі

$$S|_{T=0} = 0. \quad (6.1)$$

Найчастіше спостережувану залежність ентропії від температури, із якої випливає рівняння (6.1), дають за малої температури формулою

$$S = V \left[a(n) T^\alpha + O(T^{\alpha+1}) \right], \quad (6.2)$$

де $a(n)$ – деяка функція, α – додатне число. У підсумку вираз (6.2) дозволяє дослідити низькотемпературну поведінку всіх термодинамічних величин.

Приклади розв'язування задач

Приклад 6.1. Для ідеального фермі-газу за низьких температур внутрішню енергію задано формулою

$$E(T, V, N) = V \left[e_0(n) + b(n) T^2 + O(T^4) \right]_{n=N/V}, \quad (6.3)$$

де $e_0(n)$, $b(n)$ – деякі функції. Обчислити вільну енергію F , тиск p і хімічний потенціал μ системи.

Розв'язання. Теплоємність відповідно до (4.3) розраховують за формулою

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = 2Vb(n)T + O(T^3)$$

(тут і далі підстановку $n = N/V$ для простоти опустимо). З іншого боку, її можна визначити формулою (2.10) і

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{C_V}{T} = 2b(n) + O(T^2),$$

що може слугувати диференціальним рівнянням для ентропії. З урахуванням III закону термодинаміки (6.1) як початкової умови отримаємо вираз для ентропії системи:

$$S = 2Vb(n)T + O(T^3).$$

Відтак одержимо вільну енергію $F = E - TS$ як функцію власних змінних T, V, N

$$F(T, V, N) = V \left[e_0(n) - b(n)T^2 + O(T^4) \right].$$

Згідно з основним співвідношенням термодинаміки для F (2.5) тиск і хімічний потенціал обчислюють за формулами

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}.$$

Зрештою тиск і хімічний потенціал ідеального фермі-газу за низьких температур визначають формулами

$$p = \left[-e_0(n) + \frac{de_0(n)}{dn} n \right] + \left[b(n) - \frac{db(n)}{dn} n \right] T^2 + O(T^4),$$

$$\mu = \frac{de_0(n)}{dn} - \frac{db(n)}{dn} T^2 + O(T^4).$$

Приклад 6.2. Для ідеального фермі-газу за низьких температур внутрішню енергію задано формулою (6.3). З'ясувати залежність від температури адіабатного коефіцієнта об'ємного розширення газу α_s за низьких температур.

Розв'язання. Відповідно до результатів прикладу 6.1 теплоємність системи $C_V(T, V, N)$ і рівняння стану $p(T, V, N)$ виражено формулами

$$C_V = 2Vb(n)T + O(T^3)$$

$$p = \left[-e_0(n) + \frac{de_0(n)}{dn} n \right] + \left[b(n) - \frac{db(n)}{dn} n \right] T^2 + O(T^4), \quad (6.4)$$

за допомогою яких можна дослідити низькотемпературну поведінку всіх термодинамічних величин ідеального фермі-газу. Зокрема, для адіабатного коефіцієнта об'ємного розширення послідовно отримаємо його температурну залежність:

$$\begin{aligned}\alpha_s &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{S,N} = \frac{1}{V} \frac{\partial(V,S)}{\partial(T,S)} = -\frac{1}{V} \frac{\frac{\partial(V,S)}{\partial(T,T)}}{\frac{\partial(T,S)}{\partial(T,V)}} = -\frac{1}{V} \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}} = -\frac{C_V}{TV \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}} = \\ &= -\frac{2b(n) + O(T^2)}{2T \left[b(n) - \frac{db(n)}{dn} n + O(T^2) \right]} = \frac{1}{T} \frac{b(n)}{\frac{db(n)}{dn} n - b(n)} + O(T).\end{aligned}$$

Задачі до практичних занять

6.1. Показати, що розв'язки рівнянь Гіббса–Гельмгольца (2.9) визначають формулами

$$F = E - T \int_0^T \frac{dT}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad \Phi = H - T \int_0^T \frac{dT}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N}. \quad (6.5)$$

6.2. Температурну залежність ентропії системи за низьких температур описують формулою (6.2)

$$S = V \left[a(n) T^\alpha + O(T^{\alpha+1}) \right],$$

а енергію її основного стану визначають формулою $E_0 = V e_0(n)$ ($a(n), e_0(n)$ – деякі функції). Обчислити для неї внутрішню енергію E , вільну енергію F , тиск p і хімічний потенціал μ за $T \rightarrow 0$.

6.3. Обчислити в моделі задачі 6.2 такі термодинамічні коефіцієнти за $T \rightarrow 0$:

$$\alpha_s, \alpha_p; \quad \beta_s, \beta_v; \quad \gamma_s, \gamma_T; \quad C_V, C_p.$$

6.4. Температурну залежність ентропії деякої системи за низьких температур описують формулою

$$S = V \left[a(n) T \ln T + O(T) \right], \quad (6.6)$$

а енергію її основного стану визначають формулою $E_0 = V e_0(n)$ ($a(n), e_0(n)$ – деякі функції). Обчислити для неї внутрішню енергію E , вільну енергію F , тиск p і хімічний потенціал μ за $T \rightarrow 0$.

6.5. Обчислити в моделі задачі 6.4 такі термодинамічні коефіцієнти за $T \rightarrow 0$:

$$\alpha_s, \alpha_p; \quad \beta_s, \beta_v; \quad \gamma_s, \gamma_T; \quad C_V, C_p.$$

6.6. Обчислити для чорного випромінювання ентропію S та вільну енергію F , урахувавши, що його внутрішню енергію задано формулою $E = \sigma V T^4$, де σ – деяка стала.

7. Основні положення теорії ймовірностей

Основні теоретичні відомості

Дискретна випадкова величина x набуває значення $\{x_n\}$ з ймовірностями W_n , які задовольняють умову нормування

$$\sum_n W_n = 1. \quad (7.1)$$

Середнє значення випадкової величини $f(x)$ обчислюють за формулою

$$\overline{f(x)} = \sum_n W_n f(x_n). \quad (7.2)$$

Неперервна випадкова величина x набуває значення з деякого інтервалу (a, b) . Її описують густиною ймовірності $w(x)$. При цьому $w(x_0)dx$ є ймовірність того, що $x \in (x_0, x_0 + dx)$. Умову нормування функції $w(x)$ подають інтегралом

$$1 = \int_a^b dx w(x). \quad (7.3)$$

Середнє значення випадкової величини $f(x)$ обчислюють за формулою

$$\overline{f(x)} = \int_a^b dx w(x) f(x). \quad (7.4)$$

Середнє квадратичне відхилення (флуктуацію) випадкової величини $f(x)$ розраховують за формулою

$$\Delta f = \left(\overline{[f(x) - \overline{f(x)}]^2} \right)^{1/2} = \left(\overline{f(x)^2} - \overline{f(x)}^2 \right)^{1/2}. \quad (7.5)$$

Ймовірність $W(D)$ того, що $x \in D$ (D – деяка множина), визначають формулами

$$W(D) = \sum_{\substack{n \\ x_n \in D}} W_n, \quad W(D) = \int_D dx w(x). \quad (7.6)$$

Густина ймовірності $w_1(y)$ значень випадкової величини $y = f(x)$ можна розрахувати за виразом

$$w_1(y) = \int_a^b dx w(x) \delta(y - f(x)) = \overline{\delta(y - f(x))}. \quad (7.7)$$

Двовимірну випадкову величину (x, y) , для якої $x \in (a, b)$, $y \in (c, d)$, описують густиною ймовірності $w(x, y)$. Середнє значення випадкової величини $f(x, y)$ тепер розраховують за формулою

$$\overline{f(x, y)} = \int_a^b dx \int_c^d dy w(x, y) f(x, y). \quad (7.8)$$

Функції $w_1(x)$ та $w_2(y)$ визначаються формулами

$$w_1(x) = \int_c^d dy w(x, y), \quad w_2(y) = \int_a^b dx w(x, y), \quad (7.9)$$

є густини ймовірностей x і y . У разі виконання співвідношення

$$w(x, y) = w_1(x) w_2(y) \quad (7.10)$$

або для довільних функцій $f(x)$, $g(y)$ співвідношення

$$\overline{f(x)g(y)} = \overline{f(x)} \overline{g(y)} \quad (7.11)$$

випадкові величини x і y називають статистично незалежними.

У задачах теорії ймовірностей часто вдаються:

– до розподілу Бернуллі (біноміального розподілу):

$$W_n = \frac{m!}{n!(m-n)!} p^n q^{m-n} \quad (1 \leq n \leq m, 0 < p < 1, q = 1 - p);$$

$$\bar{n} = mp, \quad \Delta n = mpq; \quad (7.12)$$

– розподілу Пуассона:

$$W_n = \frac{a^n}{n!} e^{-a} \quad (1 \leq n < \infty, a > 0);$$

$$\bar{n} = a, \quad \Delta n = a^{1/2}; \quad (7.13)$$

– розподілу Гаусса:

$$w(x) = \frac{1}{a(2\pi)^{1/2}} e^{-\frac{(x-b)^2}{2a^2}} \quad (x \in (-\infty, +\infty));$$

$$\bar{x} = b, \quad \Delta x = a. \quad (7.14)$$

У застосуваннях теорії ймовірностей широко послуговуються методом характеристичної (твірної) функції для випадкової величини x :

$$\mathbf{F}(u) = \overline{e^{iux}}, \quad (7.15)$$

де u – допоміжна змінна. Моменти випадкової величини x визначають через $\mathbf{F}(u)$ формулою

$$\overline{x^n} = (-i)^n \left. \frac{\partial^n \mathbf{F}(u)}{\partial u^n} \right|_{u=0}. \quad (7.16)$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 7.1. Густина ймовірності значень неперервної випадкової величини $x \in (a, b) \in w(x)$. Обчислити густину ймовірності $w_1(y)$ значень величини $y = f(x)$.

Розв'язання. Введемо обернену до $y = f(x)$ функцію $x = \varphi(y)$. Одну і ту саму ймовірність виражає формула

$$w_1(y) dy = w(x) |dx|,$$

де $dy > 0$, а $dx = \varphi'(y) dy$ може мати різні знаки. Звідси отримаємо підсумковий вираз для шуканої функції $w_1(y)$:

$$w_1(y) = w(\varphi(y)) |\varphi'(y)|. \quad (7.17)$$

Такий самий результат випливає з формули (7.7). Дійсно, після заміни $x = \varphi(y_1)$ матимемо

$$\begin{aligned} w_1(y) &= \int_a^b dx w(x) \delta(y - f(x)) = \int_{f(a)}^{f(b)} dy_1 |\varphi'(y_1)| w(\varphi(y_1)) \delta(y - f(\varphi(y_1))) = \\ &= w(\varphi(y)) |\varphi'(y)|, \end{aligned}$$

оскільки $f(\varphi(y_1)) = y_1$.

Задачі до практичних занять

7.1. Нормувати такі розподіли ймовірностей випадкової величини x :

- а) $w(x) = c \quad x \in (a, b)$;
 б) $w(x) = ce^{-ax} \quad x \in (0, +\infty), \quad a > 0$;
 в) $w(x) = ce^{-a(x-b)^2} \quad x \in (-\infty, +\infty), \quad a > 0$

та обчислити для них $\bar{x}$, Δx .

7.2. Об'єм V містить N частинок ідеального газу. Довести, що ймовірність W_{N_1} того, що в об'ємі $V_1 \subset V$ перебуває N_1 частинок, має вигляд розподілу Бернуллі:

$$W_{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1} \left(1 - \frac{V_1}{V}\right)^{N - N_1}.$$

Обчислити $\bar{N}_1$, ΔN_1 . Дослідити результати в термодинамічній границі, коли $V, N \rightarrow \infty$, а $n \equiv \frac{N}{V} = \text{const}$.

7.3. Закон розподілу для дискретної випадкової величини $x_n = n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) дорівнює розподілу Пуассона (7.13). Обчислити $\bar{x}$, Δx та знайти розподіл випадкової величини $y_n = n/a$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), якщо $a \rightarrow \infty$.

7.4. Нормувати розподіл ймовірностей $w(x, y) = cxy$ випадкової величини (x, y) ($x \in (a, b)$, $y \in (c, d)$). Обчислити густини ймовірностей $w_1(x)$, $w_2(y)$ значень x , y та величини Δx , Δy , $\overline{(x - \bar{x})y}$.

7.5. Довести, що твірну функцію розподілу Гаусса (7.14) виражають формулою

$$\mathbf{F}(u) = e^{ibu} e^{-\frac{a^2 u^2}{2}}. \quad (7.18)$$

7.6. Довести, що твірну функцію розподілу Пуассона (7.13) виражають формулою

$$F(u) = e^{a(e^{iu}-1)}. \quad (7.19)$$

7.7. Дискретна випадкова величина $y_n = n/a$ ($n=0,1,2,\dots$) розподілена за Пуассоном. Методом твірної функції довести, що за $a \rightarrow \infty$ вона розподілена за Гауссом:

$$w(y) \approx \left(\frac{a}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-\frac{a(y-1)^2}{2}}.$$

7.8. Довести, що твірну функцію випадкової величини $x_n = n$ ($n=0,1,\dots,m$), розподіленої за Бернуллі (7.12), виражено формулою

$$F(u) = [1 + (e^u - 1)p]^m. \quad (7.20)$$

Довести, що у границі, коли $p = a/m$ і $m \rightarrow \infty$, вона розподілена за Пуассоном.

8. Розподіли Максвелла, Максвелла–Больцмана і Больцмана

Основні теоретичні відомості

Розподіл Максвелла – це густина ймовірності значень імпульсу частинки рівноважної системи однакових точкових частинок. Його визначають формулами

$$w(\vec{p}) = A e^{-\varepsilon_p/kT}, \quad \int d^3p w(\vec{p}) = 1; \quad (8.1)$$

$$\vec{p} = (p_x, p_y, p_z), \quad d^3p = dp_x dp_y dp_z; \quad \vec{p} = (p, \theta, \varphi), \quad d^3p = p^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi,$$

де ε_p – кінетична енергія частинки; A – нормувальний множник ($A = (2\pi mkT)^{-3/2}$, якщо $\varepsilon_p = p^2/2m$).

У разі багатоатомних газів повну інформацію про стан однієї молекули дає одностинкова функція розподілу – за рівноважного розрідженого газу її називають розподілом Максвелла–Больцмана:

$$f_1(p, q) = e^{\frac{\mu - H_1(p, q)}{kT}}, \quad \frac{1}{h^v} \int dp dq f_1(p, q) = N; \quad (8.2)$$

$$p = (p_1 \dots p_s), \quad q = (q_1 \dots q_s), \quad dp = dp_1 \dots dp_s, \quad dq = dq_1 \dots dq_s,$$

де v – кількість ступенів свободи молекули, $h = 2\pi\hbar$ – стала Планка, $H_1(p, q)$ – функція Гамільтона однієї молекули. Функція $f_1(p, q)/Nh^v$ є густина ймовірності значень координат та імпульсів молекули. Величина μ в (8.2) забезпечує правильне нормування $f_1(p, q)$ і є за своєю суттю хімічний потенціал газу зазначених молекул. Її визначають такими формулами:

$$\mu = kT \ln \frac{N}{Z_1}, \quad Z_1 = \frac{1}{h^v} \int dp dq e^{-\frac{H_1(p,q)}{kT}}, \quad (8.3)$$

де Z_1 – статистичний інтеграл однієї молекули.

Розподіл Больцмана $\varphi_1(q)$ в загальному випадку визначають формулою

$$\varphi_1(q) = \frac{1}{h^v} \int dp f_1(p, q), \quad \int dq \varphi_1(q) = N. \quad (8.4)$$

Функція $\varphi_1(q)/N$ є густина ймовірності значень координат молекули. Для точкової частинки в потенціальному зовнішньому полі $U(\vec{x})$ розподіл Больцмана виражають формулами

$$\varphi_1(\vec{x}) = B e^{-\frac{U(\vec{x})}{kT}}, \quad \int d^3x \varphi_1(\vec{x}) = N, \quad (8.5)$$

де B – нормувальна стала.

Під час обчислень за допомогою розподілу Максвелла зручно застосовувати Γ -функцію Ейлера $\Gamma(x)$:

$$\Gamma(x) = \int_0^{+\infty} dt t^{x-1} e^{-t}, \quad \Gamma(x+1) = \Gamma(x)x, \quad \Gamma(1) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}. \quad (8.6)$$

Середня густина потоку di_l кількості частинок з імпульсами в околі d^3p біля $\vec{p}$ у рівноважному ідеальному газі дорівнює

$$di_l = n v_{pl} w(\vec{p}) d^3p \quad (v_{pl} \equiv \partial \epsilon_p / \partial p_l), \quad (8.7)$$

де n – густина кількості частинок. Згідно з означенням цієї величини добуток $d\vec{i} d\vec{S}$ (dS_l – елемент поверхні) є кількість частинок, які потрапляють на означений елемент протягом одиниці часу, маючи вказані імпульси.

Приклади розв'язування задач

Приклад 8.1. Для рівноважного газу точкових частинок з енергією $\epsilon_p = p^2 / 2m$ обчислити середній модуль швидкості $\bar{v}$ та його флуктуацію Δv .

Розв'язання. Флуктуацію модуля швидкості визначимо формулою

$$\Delta v = \sqrt{v^2 - \bar{v}^2},$$

обчисливши величини $\bar{v}$, $\overline{v^2}$. Скориставшись розподілом Максвелла, у сферичних координатах послідовно розрахуємо $\bar{v}$:

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int d^3p w(\vec{p}) \frac{p}{m} = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2} m} \int d^3p p e^{-\frac{p^2}{2mkT}} = \\ &= \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2} m} \int_0^\infty dp p^2 \int d\Omega p e^{-\frac{p^2}{2mkT}} = \left(p = t^{1/2} (2mkT)^{1/2}, dp = \frac{1}{2} t^{-1/2} (2mkT)^{1/2} \right) = \end{aligned}$$

$$= \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \int_0^\infty dt t e^{-t} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \Gamma(2) = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}.$$

Аналогічно, застосувавши означення та властивості (8.6) Γ -функції Ейлера, послідовно розрахуємо середнє $\overline{v^2}$:

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \int d^3 p w(\vec{p}) \frac{p^2}{m^2} = \frac{1}{(2\pi m k T)^{3/2} m^2} \int d^3 p p^2 e^{-\frac{p^2}{2mkT}} = \\ &= \frac{1}{(2\pi m k T)^{3/2} m^2} \int_0^\infty dp p^2 \int d\Omega p^2 e^{-\frac{p^2}{2mkT}} = \left(p = t^{1/2} (2mkT)^{1/2}, dp = \frac{1}{2} t^{-1/2} (2mkT)^{1/2} \right) = \\ &= \frac{6kT}{m\pi^{1/2}} \int_0^\infty dt t^{3/2} e^{-t} = \frac{6kT}{m\pi^{1/2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3kT}{m}. \end{aligned}$$

Зрештою знайдемо флуктуацію модуля швидкості:

$$\Delta v = \left[\left(3 - \frac{8}{\pi} \right) \frac{kT}{m} \right]^{1/2}.$$

Приклад 8.2. Знайти середню густину n_{ck} кількості частинок рівноважного газу точкових частинок, для яких модуль швидкості v буде меншим за його середнє квадратичне значення $v_{ck} = (3kT/m)^{1/2}$. Записати відповідь за допомогою функції

$$\gamma(x, y) = \int_0^y dt t^{x-1} e^{-t}. \quad (8.8)$$

Розв'язання. Відповідно до сенсу ймовірності і розподілу Максвелла $w(\vec{p})$ матимемо зазначену середню густину:

$$\begin{aligned} n_{ck} &= n \int_{|\vec{p}| \leq m v_{ck}} d^3 p w(\vec{p}) = \frac{n}{(2\pi m k T)^{3/2}} \int_0^{m v_{ck}} dp p^2 \int d\Omega e^{-\frac{p^2}{2mkT}} = \\ &= \left(p = t^{1/2} \sqrt{2mkT}, dp = \frac{1}{2} t^{-1/2} \sqrt{2mkT} \right) = n \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{3/2} dt t^{1/2} e^{-t} = n \frac{2}{\sqrt{\pi}} \gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right). \end{aligned}$$

Приклад 8.3. Для рівноважного газу точкових частинок обчислити густину ймовірності значень модуля швидкості частинки $w_1(v)$.

Розв'язання. Скориставшись загальною формулою (7.7), матимемо шуканий розподіл:

$$w_1(v) = \int d^3 p w(\vec{p}) \delta(v - p/m) = \frac{1}{(2\pi m k T)^{3/2}} \int_0^{+\infty} dp p^2 \int d\Omega e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \delta(v - \frac{p}{m}) =$$

$$\begin{aligned}
 = (p = mq, dp = mdq) &= \frac{2^{1/2} m^{3/2}}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} \int_0^{+\infty} dq q^2 e^{-\frac{mq^2}{2kT}} \delta(q - v) = \\
 &= \frac{2^{1/2} m^{3/2}}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.
 \end{aligned}$$

Той самий результат отримаємо, удавшись до формули (7.17):

$$w_1(v)dv = \int_{\text{за напр } \vec{q}} d^3p w(\vec{p})|_{\vec{p}=m\vec{q}}.$$

Задачі до практичних занять

8.1. Для рівноважного газу точкових частинок обчислити такі величини:

- а) середні значення $\overline{v_n}$, $\overline{v_n v_l}$, де $v_n = p_n / m$ – швидкість частинки;
- б) флуктуації Δv , $\Delta \epsilon$, де $\epsilon = mv^2 / 2$ – кінетична енергія частинки.

8.2. Для рівноважного газу точкових частинок обчислити такі величини:

- а) густини ймовірності $w_2(\vec{v})$, $w_3(\epsilon)$ значень швидкості і кінетичної енергії частинки ($v_n = p_n / m$, $\epsilon = mv^2 / 2$);
- б) середнє і флуктуацію $\bar{\epsilon}$, $\Delta \epsilon$ за допомогою $w_3(\epsilon)$.

8.3. Знайти частку частинок рівноважного газу точкових частинок, для яких:

$$\begin{aligned}
 \text{а) } v \leq \bar{v}, \quad \bar{v} &= \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}; \quad \text{б) } v \geq v_{\text{ні}} \quad v_{\text{ні}} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}; \\
 \text{в) } v_{\text{СКВ}} \leq u \leq 2v_{\text{СКВ}} \quad v_{\text{СКВ}} &= \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}
 \end{aligned}$$

($v_{\text{ні}}$, $v_{\text{СКВ}}$ – найбільш імовірне і середнє квадратичне значення v). Відповіді записати за допомогою функції $\gamma(x, y)$, визначеної в (8.8).

8.4. Обчислити кількість частинок ідеального рівноважного газу з енергією частинки $\epsilon_p = p^2 / 2m$, які потрапляють на одиницю площі стінки посудини протягом одиниці часу. Згідно з (8.7) цю величину можна визначити формулою

$$v = n \int_{p_z \geq 0} d^3p v_{p_z} w(\vec{p}), \quad (8.9)$$

де вісь z перпендикулярна до стінки посудини і спрямована з неї назовні. У цій формулі $v_{p_z} \equiv \partial \epsilon_p / \partial p_z$ – швидкість частинки з імпульсом $\vec{p}$, n – густина кількості частинок.

8.5. Довести, що тиск частинок ідеального рівноважного газу на стінку посудини можна визначити формулою

$$p = 2n \int_{p_z \geq 0} d^3 p p_z v_{pz} w(\vec{p}), \quad (8.10)$$

де вісь z перпендикулярна до стінки посудини і спрямована з неї назовні. У цій формулі $v_{pz} \equiv \partial \epsilon_p / \partial p_z$ – швидкість частинки з імпульсом $\vec{p}$, n – густина кількості

8.6. Довести, що тиск частинок ідеального рівноважного газу відповідно до формули (8.10) не залежить від виду енергії однієї частинки ϵ_p (за умови, що $\epsilon_{-p} = \epsilon_p$). *Вказівка:* скористайтесь формулою

$$\frac{\partial w(\vec{p})}{\partial p_z} = -w(\vec{p}) \frac{1}{kT} \frac{\partial \epsilon_p}{\partial p_z}.$$

8.7. Диск радіуса R рухається у рівноважному розрідженому газі зі швидкістю u , спрямованою за нормаллю до його поверхні. Обчислити силу опору руху диска, вважаючи, що його маса велика. Записати відповідь за допомогою функції $\gamma(x, y)$ з (8.8). Розглянути випадок малої швидкості руху диска.

8.8. Розріджений газ жорстких дипольних молекул поміщено до електричного поля $\vec{E}$. Записати для цієї системи розподіли Максвелла–Больцмана і Больцмана, застосувавши функцію Гамільтона молекули у вигляді

$$H_1 = \frac{\vec{p}_c^2}{2m} + \frac{1}{2\mu a^2} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) - \mathbf{p} \mathbf{E} \cos \theta$$

$$(m = m_1 + m_2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m}; \quad \mathbf{p} = aq). \quad (8.11)$$

Тут a – відстань між атомами молекули; m_1, m_2 – маси атомів; $q, -q$ – заряди атомів; $\vec{p}_c$ – імпульс центра мас молекули; θ, ϕ – полярні кути, які задають орієнтацію її осі; $\vec{p}$ – дипольний момент молекули. Обчислити за їх допомогою такі величини:

- а) середній дипольний момент молекули $\vec{p}$;
- б) середня кінетична енергія молекули;
- в) середня потенціальна енергія молекули;
- г) діелектрична сприйнятливність газу

(тут і далі вектори електричного поля і дипольного моменту позначаються через $\vec{E}$, $\vec{p}$, а їх модулі – через E , p).

8.9. У посудині з рівноважним газом є невеликий отвір. Знайти густину ймовірності значень імпульсу частинок, які вилітають. Обчислити середні енергію та імпульс, які втрачає газ протягом одиниці часу.

9. Канонічний розподіл Гіббса

Основні теоретичні відомості

Канонічний розподіл Гіббса для класичної системи однакових частинок (молекул) визначуваний формулами

$$w_N(x_1...x_N) = e^{\frac{F-H_N(x_1...x_N)}{kT}}, \quad \frac{1}{h^{vN} N!} \int dx_1...dx_N w_N(x_1...x_N) = 1, \quad (9.1)$$

де $H_N(x_1...x_N)$ – функція Гамільтона системи; x_a – сукупність координат та імпульсів a -ї молекули; dx_a – добуток диференціалів координат та імпульсів a -ї молекули; $h \equiv 2\pi\hbar$ – стала Планка; v – кількість ступенів свободи однієї молекули. У подальшому доцільно ввести позначення

$$f_N(x_1...x_N) = \hat{f}_N, \quad \frac{1}{h^{vN} N!} \int dx_1...dx_N \dots = \text{Sp}_N \dots,$$

де $f_N(x_1...x_N)$ – довільна функція фазових змінних, тобто довільна фізична величина механіки (однак замість $w_N(x_1...x_N)$ писатимемо w_N).

Величина F і (9.1) забезпечує виконання умови нормування, її обчислюють за формулами

$$F(T, a, N) = -kT \ln Z_N(T, a), \quad Z_N(T, a) = \text{Sp}_N e^{-\frac{\hat{H}_N}{kT}}, \quad (9.2)$$

де $a = (a_1...a_n)$ – зовнішні параметри системи ($a_1 \equiv V$ – об'єм системи); $Z_N(T, a)$ – статистичний інтеграл. Зовнішні параметри – це характеристики зовнішніх полів, які діють на системи, тому $\hat{H}_N \equiv \hat{H}_N(a)$.

Канонічний розподіл Гіббса описує стан системи, поміщеної до термостата з температурою T . При цьому система і термостат утворюють рівноважну систему. Система, поміщена до термостата, може бути немакроскопічною за умови їх слабкої взаємодії. Ця взаємодія зумовлює обмін лише енергією, а не частинками. Імовірнісний сенс канонічного розподілу полягає в тому, що $w_N(x_1...x_N)/h^{vN}$ є густина ймовірності значень координат та імпульсів системи $x_1...x_N$.

Канонічний розподіл Гіббса можна також застосовувати для макроскопічної ізольованої системи, оскільки для неї флуктуація енергії оцінювана формулою

$$\left[\overline{(\hat{H}_N - \overline{\hat{H}_N})^2} \right]^{1/2} / \overline{\hat{H}_N} \sim N^{-1/2}.$$

Макроскопічність системи враховують за допомогою термодинамічного граничного переходу: $V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, але $n = N/V = \text{const}$. Водночас за таких умов спрощується вираз для $N!$ у (9.1) за формулою Стерлінга:

$$\ln N! = N \ln N - N + O(\ln N) \quad (N \gg 1). \quad (9.3)$$

Для макроскопічних систем $N \sim N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$ / моль і у цій формулі мож-

на обмежитися двома першими доданками. Величина $F(T, a, N)$, подана формулами (9.2), збігається тут з вільною енергією. При цьому її знаходять як функцію власних незалежних змінних, тобто незалежних в основному співвідношенні термодинаміки для вільної енергії:

$$dF = -SdT - pdV - \sum_{i=2}^n A_i da_i + \mu dN. \quad (9.4)$$

Елементарну роботу системи над середовищем визначають тепер формулою

$$\delta R = pdV + \sum_{i=2}^n A_i da_i. \quad (9.5)$$

Зауважимо, що за наявності зовнішнього поля визначення внутрішньої енергії не є однозначне, як і визначення роботи та вільної енергії системи. Однак у будь-якому разі це треба узгодити з I законом термодинаміки:

$$\delta Q + \delta Z = dE + \delta R \equiv dE_1 + \delta R_1, \quad F_1 \equiv E_1 - TS. \quad (9.6)$$

Середні значення механічних величин $\hat{f}_N$ обчислюють, застосовуючи канонічний розподіл Гіббса за формулою

$$\overline{\hat{f}_N} = \text{Sp}_N w_N \hat{f}_N. \quad (9.7)$$

Для макроскопічної системи вони збігаються з термодинамічними. Внутрішній енергії E відповідає функція Гамільтона системи $\hat{H}_N$, термодинамічній силі A_i – механічна величина

$$\hat{A}_{iN} = -\frac{\partial \hat{H}_N}{\partial a_i}. \quad (9.8)$$

Механічні аналоги температури та хімічного потенціалу відсутні.

Крім того, мають місце такі точні формули:

$$\overline{\hat{H}_N} = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a,N} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_{a,N}, \quad \overline{\hat{A}_{Ni}} = - \left(\frac{\partial F}{\partial a_i} \right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial a_i} \right)_{T,N}. \quad (9.9)$$

Зручно послуговуватися позначенням $\overset{\text{ТГ}}{=}$, яке являє собою рівність у термодинамічній границі. Відповідно до зазначеного

$$E \overset{\text{ТГ}}{=} \overline{\hat{H}_N}, \quad A_i \overset{\text{ТГ}}{=} \overline{\hat{A}_{iN}}. \quad (9.10)$$

Саме через цю внутрішню енергію визначають вільну енергію, що входить до (9.4).

Наведені результати дозволяють легко узагальнити основне співвідношення термодинаміки для вільної енергії за наявності додаткових зовнішніх параметрів.

Густину ймовірності $w(E)$ того, що в ситуації, описуваній канонічним розподілом, система має енергію E , визначають згідно з (7.7) формулою

$$w(E) = \overline{\delta(E - \hat{H}_N)} = g(E, a, N) e^{\frac{F-E}{kT}}, \quad (9.11)$$

де

$$g(E, a, N) = \frac{\partial \Gamma(E, a, N)}{\partial E}, \quad \Gamma(E, a, N) \equiv \frac{1}{h^{vN} N!} \int_{H_N \leq E} dx_1 \dots dx_N. \quad (9.12)$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 9.1. Довести, що вільну енергію, хімічний потенціал та внутрішню енергію ідеального газу можна обчислити за формулами

$$F = -kTN \ln \frac{eZ_1}{N}, \quad E = kT^2 N \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right)_{a,N}, \quad \mu = kT \ln \frac{N}{Z_1}. \quad (9.13)$$

Тут Z_1 – статистичний інтеграл однієї частинки, згідно з (8.3), (9.2) визначуваний формулою

$$Z_1 = \frac{1}{h^v} \int dx_1 e^{-\frac{H_1(x_1)}{kT}}, \quad (9.14)$$

де $H_1(x_1)$ – функція Гамільтона однієї частинки.

Розв'язання. Функція Гамільтона ідеального газу має вигляд суми внесків окремих частинок:

$$H_N(x_1 \dots x_N) = \sum_{1 \leq a \leq N} H_1(x_a).$$

Тому згідно з (9.2), (9.3)

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!} \equiv \left(\frac{eZ_1}{N} \right)^N, \quad F = -kTN \ln \frac{eZ_1}{N}.$$

Друга формула в (9.13) випливає з рівняння (9.9), а третя – із рівності

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V},$$

що є наслідок основного співвідношення термодинаміки для F (2.5).

Задачі до практичних занять

9.1. Обчислити вільну енергію ідеального газу точкових частинок скориставшись узагальненими координатами. Розглянути випадки:

а) циліндричних координат із функцією Гамільтона однієї частинки:

$$H_1 = \frac{1}{2m} \left(p_z^2 + p_r^2 + \frac{p_\phi^2}{r^2} \right);$$

б) сферичних координат із функцією Гамільтона однієї частинки:

$$H_1 = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\phi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right).$$

9.2. Систему частинок із зарядами e_a і електричними дипольними моментами $\vec{p}_a$ (a – номер частинки) поміщено в однорідне електричне поле $\vec{E}$. Довести, що електричному полю відповідає термодинамічна сила

$$\vec{p} \equiv \overline{\sum_a (\vec{p}_a + \vec{x}_a e_a)},$$

яка є повний електричний дипольний момент системи ($\vec{x}_a$ – радіус-вектор частинки). Елементарну роботу системи і її внутрішню енергію при цьому виражено формулами

$$\delta R = p dV + \vec{p} d\vec{E}, \quad E = \overline{\hat{H}_N(\vec{E})}. \quad (9.14)$$

Записати основне співвідношення термодинаміки для цього випадку. Розглянути різні означення внутрішньої енергії. *Вказівка:* врахуйте, що залежність функції Гамільтона системи від електричного поля виражає формула

$$\hat{H}_N(\vec{E}) = \hat{H}_N(0) - \sum_a (\vec{p}_a + \vec{x}_a e_a) \vec{E}.$$

Існує принаймні ще одне означення внутрішньої енергії: $E_1 = \overline{\hat{H}_N(0)}$.

9.3. Систему частинок з зарядами e_a і магнітними дипольними моментами $\vec{m}_a$ поміщено в однорідне магнітне поле $\vec{H}$. Довести, що магнітному полю як зовнішньому параметру відповідає термодинамічна сила

$$\vec{m} \equiv \overline{\sum_a \left(\frac{e_a}{2c} [\vec{x}_a, \vec{v}_a] + \vec{m}_a \right)},$$

яка є повний магнітний дипольний момент системи, де $\vec{x}_a, \vec{v}_a$ – радіус-вектор і швидкість частинки. Елементарну роботу системи і її внутрішню енергію при цьому виражено формулами

$$\delta R = p dV + \vec{m} d\vec{H}, \quad E = \overline{\hat{H}_N(\vec{H})}. \quad (9.15)$$

Записати основне співвідношення термодинаміки для цього випадку. Розглянути різні означення внутрішньої енергії. *Вказівка:* врахуйте, що залежність функції Гамільтона від зовнішнього магнітного поля описується формулою

$$\hat{H}(\vec{H}) = \sum_a \frac{1}{2m_a} \left(\vec{p}_a - \frac{e_a}{c} \vec{A}(\vec{x}_a) \right)^2 - \sum_a \vec{m}_a \vec{H} + \hat{H}_{\text{вз}},$$

де векторний потенціал однорідного магнітного поля задано співвідношенням

$$\vec{A}(\vec{x}) = [\vec{H}, \vec{x}] / 2$$

(тут і далі вектори магнітного поля і магнітного дипольного моменту позначатимемо через $\vec{H}$, $\vec{m}$, а їх модулі – через H , m).

Доданок $\hat{H}_{\text{вз}}$ у виразі для $\hat{H}(\vec{H})$ описує взаємодію між частинками системи.

9.4. Ідеальний газ точкових частинок поміщено до термостата, із яким він може обмінюватися тільки енергією. Враховуючи формули (9.11), (9.12), обчислити густину ймовірності $w(E)$ значень енергії газу E , а також $\bar{E}$, ΔE .

9.5. Довести, що для усереднення з канонічним розподілом Гіббса справедливі такі формули:

$$kT^2 \left(\frac{\partial \hat{f}_N}{\partial T} \right)_{a,N} = \hat{f}_N \left(\hat{H}_N - \overline{\hat{H}_N} \right), \quad kT \left(\frac{\partial \hat{f}_N}{\partial a_i} \right)_{T,N} = \hat{f}_N \left(\hat{A}_{iN} - \overline{\hat{A}_{iN}} \right) \quad (9.16)$$

($\hat{f}_N$ – довільна фізична величина механіки). *Вказівка:* обчисліть похідну за T та a_i з обох боків формули $\overline{\hat{f}_N} = \text{Sp}_N w_N \hat{f}_N$ і врахуйте співвідношення (9.9).

9.6. Обчислити вільну енергію F , внутрішню енергію E , хімічний потенціал μ та ентропію ідеального дипольного газу в моделі задачі (8.9). Довести, що за відсутності електричного поля $\mathbf{E}$ вільна енергія газу має вигляд, передбачуваний термодинамікою:

$$F = N \left[(c-b)T - cT \ln T - kT \ln \frac{V}{N} + a \right],$$

та знайти вирази для сталих a, b, c . *Вказівка:* скористайтесь формулою (9.13).

9.7. На основі результату задачі (9.6) обчислити дипольний момент $\bar{\mathbf{p}}$ та тиск p ідеального дипольного газу в моделі задачі 8.9. *Вказівка:* вважайте, що розглядувана система ізотропна. Її роботу і основне співвідношення термодинаміки для вільної енергії можна розрахувати за формулами

$$\delta R = pdV + \mathbf{p}d\mathbf{E}, \quad dF = -SdT - pdV - \mathbf{p}d\mathbf{E} + \mu dN,$$

які містять тільки модулі дипольного моменту і поля.

9.8. Довести, що середній магнітний дипольний момент системи заряджених частинок дорівнює нулю. Магнітні дипольні моменти в частинок відсутні. *Вказівка:* функцію Гамільтона системи наведено в задачі 9.3. Показати, що її вільна енергія не залежить від магнітного поля.

9.9. Знайти густину ймовірності значень об'єму рівноважного ідеального газу, поміщеного в довгий циліндр з рухомим поршнем. Зовнішній тиск на поршень – p_0 , маса поршня – m_0 , площа поршня – σ . *Вказівка:* застосуйте до системи газ-поршень канонічний розподіл Гіббса, моделюючи зовнішню силу додатковою потенціальною енергією.

10. Великий канонічний розподіл Гіббса

Основні теоретичні відомості

Великий канонічний розподіл Гіббса для класичної системи однакових частинок визначуваний формулами

$$w_N = e^{\frac{\Omega - \hat{H}_N + \mu N}{kT}}, \quad \sum_{N=0}^{\infty} \text{Sp}_N w_N = 1 \quad (10.1)$$

(послугуємося позначеннями розділу 9). Величина Ω забезпечує виконання умови нормування, її обчислюють за формулами

$$\Omega(T, a, N) = -kT \ln Z(T, a, \mu), \quad Z(T, a, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N(T, a) e^{\frac{\mu N}{kT}}, \quad (10.2)$$

де $a = (a_1 \dots a_n)$ – зовнішні параметри системи ($a_1 \equiv V$ – об’єм системи); $Z(T, a, \mu)$ – великий статистичний інтеграл; $Z_N(T, a)$ – статистичний інтеграл, введений у (9.2).

Середні значення фізичних величин обчислюють, застосовуючи великий канонічний розподіл Гіббса за формулою

$$\overline{\hat{f}_N} = \sum_{N=0}^{\infty} \text{Sp}_N w_N \hat{f}_N. \quad (10.3)$$

При цьому правильними є такі точні формули:

$$\overline{\hat{A}_{iN}} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial a_i} \right)_{T, \mu}, \quad \overline{N} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{a, T}, \quad \overline{\hat{H}_N} - \mu \overline{N} = \Omega - T \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{a, \mu}. \quad (10.4)$$

Слід зазначити, що доданки у формулах (10.1) – (10.3) з $N = 0$ містять

$$\hat{f}_0 = 0, \quad \hat{H}_0 = 0, \quad \text{Sp}_0 = 1, \quad Z_0 = 1, \quad (10.5)$$

і це впливає з обґрунтування великого канонічного розподілу.

Великий канонічний розподіл Гіббса описує стан системи, поміщеної до термостата з температурою T і хімічним потенціалом μ . При цьому система і термостат утворюють рівноважну систему. Система, поміщена до термостата, може бути немакроскопічною за умови їх слабкої взаємодії. Ця взаємодія зумовлює обмін енергією та частинками. Імовірнісний сенс великого канонічного розподілу полягає в тому, що $w_N(x_1 \dots x_N) / \hbar^{vN}$ являє собою густину ймовірності значень координат та імпульсів $x_1 \dots x_N$ за умови, що в системі N частинок. Одночасно величина

$$W_N = \text{Sp}_N w_N = Z_N e^{\frac{\Omega + \mu N}{kT}} \quad (10.5)$$

є ймовірність наявності в системі N частинок.

Великий канонічний розподіл Гіббса можна також застосовувати до макроскопічної ізольованої системи, оскільки для неї флуктуації енергії та кількості частинок оцінювані формулами

$$\left[\overline{(\hat{H}_N - \overline{\hat{H}_N})^2} \right]^{1/2} / \overline{\hat{H}_N} \sim V^{-1/2}, \quad \left[\overline{(N - \overline{N})^2} \right]^{1/2} / \overline{N} \sim V^{-1/2}.$$

Макроскопічність системи враховують за допомогою термодинамічного граничного переходу: $V \rightarrow \infty$, $\overline{N} \rightarrow \infty$, але $\overline{N}/V = \text{const}$.

Для макроскопічної системи величина $\Omega(T, a, \mu)$, подана формулою (10.2), збігається з великим термодинамічним потенціалом. При цьому її знахо-

дять як функцію власних незалежних змінних, тобто незалежних в основному співвідношенні термодинаміки для великого термодинамічного потенціалу:

$$d\Omega = -SdT - pdV - \sum_{i=2}^n A_i da_i - Nd\mu. \quad (10.6)$$

Елементарну роботу системи над оточенням визначають формулою (9.5).

Задачі до практичних занять

10.1. Обчислити термодинамічні величини ідеального газу на основі великого канонічного розподілу Гіббса.

10.2. Ідеальний газ точкових частинок поміщено до термостата, із яким він може обмінюватись енергією та частинками. Довести, що ймовірність W_N того, що в газі N частинок, можна визначити розподілом Пуассона

$$W_N = \frac{\bar{N}^N}{N!} e^{-\bar{N}}, \quad \bar{N} = Z_1 e^{\frac{\mu}{kT}}.$$

Обчислити флуктуацію кількості частинок ΔN . *Вказівка:* скористайтесь формулою (10.5), результатом прикладу 9.1.

10.3. Довести, що для усереднення з великим канонічним розподілом Гіббса виконуються такі формули:

$$kT^2 \left(\frac{\partial \hat{f}_N}{\partial T} \right)_{a, \mu} = \overline{(\hat{f}_N - \bar{f}_N)(\hat{H}_N - \mu N)}, \quad kT \left(\frac{\partial \hat{f}_N}{\partial a_i} \right)_{T, \mu} = \overline{(\hat{f}_N - \bar{f}_N) \hat{A}_{iN}},$$

$$kT \left(\frac{\partial \bar{f}_N}{\partial \mu} \right)_{T, a} = \overline{(\hat{f}_N - \bar{f}_N) N} \quad (10.7)$$

($\hat{f}_N$ – довільна фізична величина механіки). *Вказівка:* обчисліть похідну за T та a_i з обох боків формули (10.3) і врахуйте співвідношення (10.4).

11. Теорема про рівномірний розподіл і віріал. Застосування канонічного розподілу Гіббса до неперервних систем

Основні теоретичні відомості

Якщо кінетична енергія системи, поміщеної до термостата, має вигляд суми

$$T = \sum_{i=1}^s \frac{p_i^2}{2m_i(q)} \quad (m_i(q) \geq 0, \quad q \equiv (q_1 \dots q_s)), \quad (11.1)$$

де p_i, q_i – узагальнені координати та імпульси, то правильна така теорема про рівномірний розподіл кінетичної енергії за ступенями свободи:

$$\frac{p_i^2}{2m_i(q)} = \frac{kT}{2}. \quad (11.2)$$

Ступені свободи молекули (кристала) можна розділити на поступальні, обертальні та коливальні:

$$\nu = \nu_{\text{пос}} + \nu_{\text{об}} + \nu_{\text{кол}}; \quad \nu_{\text{пос}} = 3, \quad \nu_{\text{об}} = 2, 3. \quad (11.3)$$

Кількість обертальних ступенів свободи залежить від рівноважної конфігурації молекули. Для лінійної молекули $\nu_{\text{об}} = 2$, а для нелінійної (кристала) – $\nu_{\text{об}} = 3$. Низькоенергетичні коливання можна вважати гармонічними. Із теореми про віріал випливає, що їх середню енергію можна визначити формулою

$$\frac{k_i(q_i - q_{i0})^2}{2} = \frac{kT}{2}. \quad (11.4)$$

Довгохвильові коливання частинок твердого тіла можна розглядати, вважаючи його суцільним середовищем. Нормальні коливання (гармонічні осцилятори) твердого тіла поділяють на звукові й оптичні. Кожний осцилятор можна зіставити з плоскою монохроматичною хвилею з частотою $\omega_{\alpha\vec{k}}$, де α – номер гілки коливань, $\vec{k}$ – хвильовий вектор. Наявні три гілки (поляризації) звукових коливань і $3(\nu-1)$ оптичних, де ν – кількість частинок в елементарній комірці кристала. У межах моделі Дебая–Ейнштейна частоти оптичних осциляторів вважають однаковими і рівними ω_0 , а частоти акустичних осциляторів визначають формулою $\omega = ck$, де k – хвильове число, c – швидкість звуку. Фактично тверде тіло анізотропне, але модель Дебая–Ейнштейна дає точні вирази для термодинамічних величин за низьких та високих температур.

Хвильові вектори зручно зробити дискретними, наклавши на тверде тіло періодичні крайові умови. У такий спосіб усі осцилятори буде пронумеровано поляризацією α та хвильовим вектором $\vec{k}$. За Дебаєм, максимальний хвильовий вектор слід обирати так, щоб загальна кількість коливальних ступенів свободи дорівнювала $3\nu N - 6$, де N – кількість елементарних комірок у зразку твердого тіла. Після закінчення обчислень слід виконати термодинамічний граничний перехід, замінивши суми за $\vec{k}$ інтегралами за формулою

$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) \stackrel{\text{ТГ}}{=} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k f(\vec{k}). \quad (11.5)$$

Статистичну механіку застосовують і до електромагнітного поля, оскільки вільне поле можна вважати системою гармонічних осциляторів. Кожний осцилятор являє собою плоску монохроматичну електромагнітну хвилю з частотою $\omega = ck$, де k – хвильове число; c – швидкість світла. Можливі дві незалежні поляризації хвиль $\alpha = 1, 2$. Хвильові вектори зручно зробити дискретними, наклавши на поле періодичні крайові умови. На відміну від твердого тіла, значення хвильового вектора $\vec{k}$ для поля необмежене. Закінчивши обчислення, слід виконати термодинамічний граничний перехід, замінивши суми за $\vec{k}$ інтегралами за формулою (11.5).

Внутрішню енергію рівноважної системи гармонічних осциляторів визначають формулами

$$E = E_0 + E_p, \quad E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \vec{k}} \hbar \omega_{\alpha \vec{k}}, \quad E_p = \sum_{\alpha, \vec{k}} \frac{\hbar \omega_{\alpha \vec{k}}}{e^{\hbar \omega_{\alpha \vec{k}} / k_B T} - 1}. \quad (11.6)$$

Вільну енергію цієї системи задають виразами

$$F = E_0 + F_p, \quad F_p = k_B T \sum_{\alpha, \vec{k}} \ln(1 - e^{-\hbar \omega_{\alpha \vec{k}} / k_B T}). \quad (11.7)$$

(у цьому розділі k_B – стала Больцмана). Зручно ввести густину станів осциляторів

$$g(\omega) = \sum_{\alpha, \vec{k}} \delta(\omega - \omega_{\alpha \vec{k}}), \quad (11.8)$$

яка дозволяє записати попередні суми у вигляді інтегралів:

$$E_0 = \frac{1}{2} \int d\omega g(\omega) \omega, \quad E_p = \int \frac{\hbar \omega g(\omega)}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}, \quad F_p = kT \int d\omega g(\omega) \ln(1 - e^{-\hbar \omega / k_B T}). \quad (11.9)$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 11.1. Знайти максимальне хвильове число k_D осциляторів твердого тіла.

Розв'язання. Відповідно до означення Дебая і формули (11.5) матимемо співвідношення між N і V :

$$3vN - 6 = \sum_{\alpha, k \leq k_D} 1 \stackrel{\text{П}}{=} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{k \leq k_D} d^3 k \, 3v = \frac{vk_D^3}{2\pi^2} V,$$

тобто

$$k_D = (6\pi^2 V_0)^{1/3} \quad (V_0 \equiv V / N), \quad (11.10)$$

де V_0 – об'єм комірки кристалу.

Приклад 11.2. Обчислити густину станів твердого тіла в моделі Дебая–Ейнштейна.

Розв'язання. Згідно з означенням (11.8) і формулою (11.5) матимемо вираз для густини станів

$$g(\omega) = \sum_{\substack{k \leq k_D \\ \alpha=1,2,3}} \delta(\omega - ck) + \sum_{\substack{k \leq k_D \\ 4 \leq \alpha \leq 3v}} \delta(\omega - \omega_0) \stackrel{\text{П}}{=} 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{0 \leq k \leq k_D} d^3 k \delta(\omega - ck) + \\ + 3(v-1) \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{0 \leq k \leq k_D} d^3 k \delta(\omega - \omega_0),$$

тобто з урахуванням (11.10)

$$g(\omega) = N 3(v-1) \delta(\omega - \omega_0) + N \frac{3V_0}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \theta(\omega_D - \omega) \quad (\omega_D \equiv ck_D), \quad (11.11)$$

де ω_D – частота Дебая.

Задачі до практичних занять

11.1. Обчислити теплоємність ідеального газу, який включає в себе триатомні молекули.

11.2. Обчислити густину станів рівноважного електромагнітного поля (чорного випромінювання).

11.3. Обчислити спектральну густину $e(T, \omega)$ внутрішньої енергії рівноважного електромагнітного поля, визначуваної формулою

$$E(T, V) = V \int_0^{+\infty} d\omega e(T, \omega). \quad (11.12)$$

11.4. Знайти внутрішню енергію і теплоємність твердого тіла за високих температур $T \gg T_D$, де температура Дебая T_D визначається формулою $T_D = \hbar \omega_D / k_B$. *Вказівка:* скористайтесь формулою (11.6), залишивши від експоненти тільки основне наближення.

12. Квантові ідеальні гази. Больцманівський ідеальний газ. Квазікласичне наближення

Основні теоретичні відомості

Число частинок ідеального газу n_m у стані з даною хвильовою функцією ψ_m називають числом заповнення, де m – сукупність одночастинкових квантових чисел, тобто номер одночастинкового стану ψ_m . Хвильові функції ψ_m повинні утворювати повний набір у просторі станів однієї частинки. Для ферміонів (частинки з напівцілим спіном та ін.) $n_m = 0, 1$ (принцип Паулі), для бозонів (частинки з цілим спіном, фотони, фонони та ін.) $n_m = 0, 1, 2, \dots$.

Для ідеального газу, поміщеного до термостата, за умови обміну з ним енергією та частинками рівноважні середні значення $\bar{n}_m$ чисел заповнення n_m визначають формулою

$$\bar{n}_m = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_m - \mu}{kT}} \pm 1} \quad (12.1)$$

(розподіли Фермі-Дірака та Бозе-Ейнштейна). Верхній знак тут і далі відповідає розгляду ферміонів, а нижній – розгляду бозонів. У (12.1) ϵ_m – енергія частинки у стані з хвильовою функцією ψ_m ; T, μ – температура та хімічний потенціал термостата. Для системи бозонів хімічний потенціал задовольняє нерівність

$$\mu < \varepsilon_{\min} \quad (\varepsilon_{\min} = \min_m \varepsilon_m). \quad (12.2)$$

Великий термодинамічний потенціал Ω , внутрішню енергію E та число частинок N рівноважного квантового газу визначають формулами

$$\Omega \stackrel{\text{ТГ}}{=} \mp kT \sum_m \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon_m}{kT}} \right), \quad E \stackrel{\text{ТГ}}{=} \sum_m \frac{\varepsilon_m}{e^{\frac{\varepsilon_m - \mu}{kT}} \pm 1}, \quad N \stackrel{\text{ТГ}}{=} \sum_m \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_m - \mu}{kT}} \pm 1}. \quad (12.3)$$

За допомогою густини одночастинкових станів

$$g_1(\varepsilon) = \sum_m \delta(\varepsilon - \varepsilon_m) \quad (12.4)$$

співвідношення (12.3) можна записати у вигляді інтегралів

$$\Omega \stackrel{\text{ТГ}}{=} \mp kT \int d\varepsilon g_1(\varepsilon) \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right), \quad E \stackrel{\text{ТГ}}{=} \int \frac{\varepsilon g_1(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}, \quad N \stackrel{\text{ТГ}}{=} \int \frac{g_1(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}. \quad (12.5)$$

За відсутності зовнішнього поля стани однієї частинки можна нумерувати числами $m = (\vec{p}, \alpha)$, де $\vec{p}$ – імпульс частинки; α – внутрішнє дискретне квантове число (проекція спіну на вісь z , поляризація). Зручно скористатися періодичними крайовими умовами, що ведуть до таких дискретних значень імпульсу $\vec{p}$:

$$p_l = \frac{h n_l}{V^{1/3}}, \quad (12.6)$$

де n_l – вектор з цілочисельними складовими, h – стала Планка. Закінчивши обчислення, слід виконати термодинамічний граничний перехід, замінивши суми за $\vec{p}$ інтегралом за формулою

$$\sum_{\vec{p}} f(\vec{p}) \stackrel{\text{ТГ}}{=} \frac{V}{h^3} \int d^3 p f(\vec{p}). \quad (12.7)$$

При цьому $\varepsilon_m = \varepsilon_{p\alpha}$ і виконуються формули

$$\begin{aligned} \Omega &= \mp kT \frac{V}{h^3} \sum_{\alpha} \int d^3 p \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon_{p\alpha}}{kT}} \right), \quad E = \frac{V}{h^3} \sum_{\alpha} \int \frac{\varepsilon_{p\alpha} d^3 p}{e^{\frac{\varepsilon_{p\alpha} - \mu}{kT}} \pm 1}, \\ N &= \frac{V}{h^3} \sum_{\alpha} \int \frac{d^3 p}{e^{\frac{\varepsilon_{p\alpha} - \mu}{kT}} \pm 1}. \end{aligned} \quad (12.8)$$

Для точкових частинок часто послуговуються моделлю, у якій $\varepsilon_{p\alpha} = c_{\alpha} p^n$ (c_{α} – деякі сталі), визначаючи густину одночастинкових станів (12.4) формулою

$$g_1(\varepsilon) \stackrel{\text{ТГ}}{=} \frac{4\pi V \varepsilon^{\frac{3-n}{n}}}{n h^3} \sum_{\alpha} \frac{1}{c_{\alpha}^{3/n}} \quad (\varepsilon_{p\alpha} = c_{\alpha} p^n). \quad (12.9)$$

У разі якщо $\max_{p, \alpha} \varepsilon_{p\alpha} = \infty$, омега-потенціал Ω пов'язаний із внутрішньою енергією E формулою

$$\Omega = -\frac{n}{3}E \quad (\epsilon_{p\alpha} = c_\alpha p^n). \quad (12.10)$$

Для частинок зі спіном s квантове число α визначає проекцію спіну на вісь z :

$$s_z = \hbar\sigma, \quad \alpha \equiv \sigma, \quad \sigma = -s, -s+1, \dots, s$$

і набуває $2s+1$ значення.

Квантовий ідеальний газ малої густини називають бoльцманівським. Хімічний потенціал такого газу $\mu(T, n)$ можна розрахувати за формулами

$$\mu = kT \ln \eta, \quad nV \stackrel{\text{ТГ}}{=} \sum_m \frac{\eta}{e^{\frac{\epsilon_m}{kT}} \pm \eta}. \quad (12.11)$$

Перша з формул являє собою визначення величини η , а друга – рівняння для неї. Варто зазначити, що функція $\eta(T, n)$ розвивається за цілими степенями густини n , але $\mu(T, n) \xrightarrow{n \rightarrow 0} -\infty$. У разі якщо енергія частинки $\epsilon_{p\alpha}$ не залежить від сталої Планка $\hbar$, розвинення за n є одночасно розвинення за степенями $\hbar^3$, що дозволяє побудувати квазікласичне наближення. Отже, відповідно до (12.11)

$$\eta(T, n) = \eta_1 + \eta_2 + O(n^3); \quad \eta_1 \stackrel{\text{ТГ}}{=} \frac{nV}{Z_1(T)}, \quad \eta_2 \stackrel{\text{ТГ}}{=} \pm \frac{Z_1(T/2)}{Z_1(T)} \eta_1^2, \quad (12.12)$$

де $Z_1(T)$ – однокластична статистична сума:

$$Z_1(T) = \sum_m e^{-\frac{\epsilon_m}{kT}}. \quad (12.13)$$

Тепер внутрішню енергію E та великий термодинамічний потенціал Ω можна розрахувати за формулами

$$\Omega \stackrel{\text{ТГ}}{=} \mp kT \sum_m \ln \left(1 \pm \eta e^{-\frac{\epsilon_m}{kT}} \right), \quad E \stackrel{\text{ТГ}}{=} \sum_m \frac{\eta \epsilon_m}{e^{\frac{\epsilon_m}{kT}} \pm \eta}, \quad (12.14)$$

а середні числа заповнення для бoльцманівського ідеального газу – за розподілом Бoльцмана:

$$\bar{n}_m = \eta_1 e^{-\frac{\epsilon_m}{kT}} + O(n^2). \quad (12.15)$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 12.1. Обчислити квантову корекцію до хімічного потенціалу класичного ідеального газу

$$\mu_{\text{кл}} = \ln \frac{nh^3}{(2\pi mkT)^{3/2}},$$

розглянувши частинки зі спіном s та енергією $\epsilon_{p\sigma} = \epsilon_p = p^2 / 2m$.

Розв'язання. Відповідно до третьої формули (12.8) з урахуванням позначення (12.11)

$$nh^3 = (2s+1) \int d^3 p e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} \frac{\eta}{1 \pm \eta e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}}.$$

Із наведеного рівняння для функції $\eta(T, n)$ видно, що вона розвивається за цілими степенями h^3 :

$$\eta = \eta_1 + \eta_2 + O(h^9) \quad (\eta_s \sim h^{3s}). \quad (12.16)$$

Ураховуючи малість η

$$nh^3 = (2s+1) \int d^3 p \eta e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} \left(1 \mp \eta e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} + O(\eta^2) \right),$$

підставимо сюди розвинення η за степенями h^3 й отримаємо рівняння для η_1 , η_2 відповідно:

$$nh^3 = (2s+1) \int d^3 p \eta_1 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}, \quad 0 = (2s+1) \int d^3 p \left(\eta_2 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} \mp \eta_1^2 e^{-\frac{2\varepsilon_p}{kT}} \right)$$

або

$$nh^3 = (2s+1) \eta_1 (2\pi m k T)^{3/2}, \quad 0 = \eta_2 (2\pi m k T)^{3/2} \mp \eta_1^2 (2\pi m k T / 2)^{3/2}.$$

У такий спосіб послідовно знайдемо члени розвинення (12.16) функції η :

$$\eta_1 = \frac{nh^3}{(2s+1)(2\pi m k T)^{3/2}}, \quad \eta_2 = \pm \frac{\eta_1^2}{2^{3/2}}. \quad (12.17)$$

Відповідно до позначення (12.11) розрахуємо хімічний потенціал:

$$\mu = kT \ln \eta = kT \ln(\eta_1 + \eta_2 + O(h^9)) = kT \ln \eta_1 + kT \ln \left(1 + \frac{\eta_2}{\eta_1} + O(h^6) \right)$$

звідки остаточно

$$\mu = T \ln \eta_1 \pm kT \frac{\eta_1}{2^{3/2}} + O(h^6). \quad (12.18)$$

Із першого доданку отримаємо хімічний потенціал класичного газу:

$$\mu_{\text{кл}} = kT \ln \eta_1 = kT \ln \frac{nh^3}{(2s+1)(2\pi m k T)^{3/2}}. \quad (12.19)$$

Цей вираз збігається з поданим в умові задачі хімічним потенціалом класичної системи точкових частинок за умови $s=0$, чого і слід було чекати. Отже, шукана квантова корекція до хімічного потенціалу визначається формулою

$$\delta\mu = \pm kT \frac{\eta_1}{2^{3/2}}. \quad (12.20)$$

Приклад 12.2. Обчислити квантову корекцію до вільної енергії класичного ідеального газу, розглянувши частинки зі спіном s та енергією $\varepsilon_{p\sigma} = \varepsilon_p = p^2/2m$.

Розв'язання. Із урахуванням формули (12.10)

$$F = -\frac{2}{3}E + \mu N. \quad (12.21)$$

Хімічний потенціал обчислено в попередній задачі, тому почнемо з розрахунку внутрішньої енергії. Згідно з другою формулою (12.8)

$$E = V \frac{2s+1}{h^3} \int d^3 p \epsilon_p e^{-\epsilon_p/kT} \frac{\eta}{1 \pm \eta e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}}}$$

або з урахуванням малості величини η і результатів її обчислення (12.16), (12.17)

$$\begin{aligned} E &= V \frac{2s+1}{h^3} \int d^3 p \eta \epsilon_p e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}} \left(1 \mp \eta e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}} + O(\eta^2) \right) = \\ &= V \frac{2s+1}{h^3} \int d^3 p \epsilon_p \left((\eta_1 + \eta_2) e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}} \mp \eta_1^2 e^{-\frac{2\epsilon_p}{kT}} + O(h^9) \right) = \\ &= V \frac{2s+1}{h^3} \left((\eta_1 + \eta_2) (2\pi m k T)^{3/2} \frac{3}{2} k T \mp \eta_1^2 (\pi m k T)^{3/2} \frac{3}{4} k T + O(h^9) \right) = \\ &= V n \frac{3}{2} k T \pm V \frac{2s+1}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \frac{3}{2} k T \frac{\eta_1^2}{2^{5/2}} + O(h^6) = \\ &= N \frac{3}{2} k T \pm N \frac{3}{2^{7/2}} k T \eta_1 + O(h^6). \end{aligned}$$

Отже, основну квантову корекцію до внутрішньої енергії класичного газу виражає формула

$$\delta E = \pm N \frac{3}{2^{7/2}} k T \eta_1. \quad (12.22)$$

Тепер обчислимо вільну енергію за означенням (12.21):

$$F = N(kT \ln \eta_1 - kT) \pm N k T \frac{\eta_1}{2^{5/2}} + O(h^6),$$

що визначає основну квантову корекцію до вільної енергії

$$\delta F = \pm N k T \frac{\eta_1}{2^{5/2}}. \quad (12.23)$$

Приклад 12.3. Довести, що метод скісного циліндра дає правильний вираз для тиску квантового ідеального газу. Розглянути частинки зі спіном s та енергією $\epsilon_{p\sigma} = \epsilon_p$, яка не залежить від спіну і є парна функція $\epsilon_{-p} = \epsilon_p$.

Розв'язання. Згідно з формулою (12.8) та виразом для тиску $p = -\Omega/V$ матимемо

$$p = \pm k T (2s+1) \int d^3 p \ln \left(1 \pm e^{(\mu - \epsilon_p)/kT} \right).$$

Відповідно до методу скісного циліндра (8.10) отримаємо формулу

$$p = 2n \int_{p_z \geq 0} d^3 p p_z v_{p_z} w(\vec{p}),$$

де вісь z перпендикулярна до стінки посудини і спрямована з неї назовні,

$v_{pz} \equiv \partial \epsilon_p / \partial p_z$ – швидкість частинки з імпульсом $\vec{p}$; n – густина кількості частинок. Скориставшись квантовим виразом (12.25) для густини ймовірності $w(\vec{p})$ значень імпульсу частинки, матимемо формулу

$$\frac{\partial}{\partial p_z} \ln(1 \pm e^{(\mu - \epsilon_p)/kT}) = \mp \frac{nh^3}{2s+1} \frac{\partial \epsilon_p}{\partial p_z} w(\vec{p}).$$

Підставивши її до виразу (8.10) для тиску, після інтегрування частинами отримаємо

$$p = \pm 2kT(2s+1) \int_{p_z \geq 0} d^3 p \ln(1 \pm e^{(\mu - \epsilon_p)/kT}),$$

що веде до квантового виразу.

Задачі до практичних занять

12.1. Довести, що квантову корекцію до розподілу Максвелла $w_{\text{кл}}(\vec{p})$ можна знайти за формулою

$$w(\vec{p}) = w_{\text{кл}}(\vec{p}) \pm \frac{nh^3}{(2s+1)2^{3/2}(2\pi mkT)^3} \left(e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}} - 2^{3/2} e^{-\frac{2\epsilon_p}{kT}} \right) + O(h^6). \quad (12.24)$$

Розглянути частинки зі спіном s та енергією $\epsilon_{p\sigma} = \epsilon_p = p^2/2m$. *Вказівка:* врахуйте, що відповідно до (12.8) густину ймовірності значень імпульсу задано формулою

$$w(\vec{p}) = \frac{2s+1}{nh^3} \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_p - \mu}{kT}} \pm 1}. \quad (12.25)$$

Далі слід урахувати результат обчислення хімічного потенціалу в прикладі 12.1.

12.2. Обчислити квантову корекцію до тиску класичного ідеального газу, застосувавши формулу (12.24) та метод скісного циліндра. Порівняти з результатом прикладу 12.2.

12.3. Обчислити квантову корекцію до кількості частинок, які потрапляють на одиницю площі стінки посудини протягом одиниці часу в класичному ідеальному газі. *Вказівка:* застосуйте формулу (12.24) та метод скісного циліндра згідно з (8.9).

12.4. Обчислити внутрішню енергію $E(T, V)$, середню кількість частинок $N(T, V)$, ентропію $S(T, V)$ і тиск $p(T)$ рівноважного фотонного газу. *Вказівка:* врахуйте, що хімічний потенціал рівноважного фотонного газу дорівнює нулю: $\mu = 0$.

12.5. Обчислити спектральну густину $e(T, \omega)$ внутрішньої енергії чорного випромінювання, визначувану формулою (11.12). Порівняти з результатом задачі 11.3.

12.6. У посудині з чорним випромінюванням є малий отвір. Показати, що з одиниці площі отвору (абсолютно чорне тіло) протягом одиниці часу випромінюється енергія $ce(T)/4$, де $e(T)$ – густина енергії чорного випромінювання; c – швидкість світла.

12.7. Довести, що хімічний потенціал та внутрішня енергія ідеального бозе-газу для частинок з енергією $\epsilon_{p\alpha} = \epsilon_p + \Delta\epsilon_{p\alpha}$, $\epsilon_p \equiv p^2/2m$ можна виразити через внутрішню статистичну суму частинки $Z_{\text{BH}}(T)$:

$$\mu = \ln \frac{nh^3}{Z_{\text{BH}}(T)(2\pi mkT)^{3/2}} \pm \frac{nh^3}{8(\pi mkT)^{3/2}} \frac{Z_{\text{BH}}(T/2)}{Z_{\text{BH}}(T)} + O(n^2),$$

$$E \equiv VnkT \frac{\partial \ln Z_1(T)}{\partial T} + O(n^2) = \frac{3}{2}VnkT + VnkT \frac{\partial \ln Z_{\text{BH}}(T)}{\partial T} + O(n^2), \quad (12.26)$$

де

$$Z_{\text{BH}}(T) \equiv \sum_{\alpha} e^{-\frac{\Delta\epsilon_{\alpha}}{kT}}. \quad (12.27)$$

12.8. Довести, що вільну енергію ідеального бозе-газу для частинок з енергією $\epsilon_{p\alpha} = \epsilon_p + \Delta\epsilon_{p\alpha}$, $\epsilon_p \equiv p^2/2m$ можна визначити формулою

$$F \equiv -VnkT \ln \frac{eZ_1(T)}{nV} + O(n^2) = -VnkT \ln \frac{e(2\pi mkT)^{3/2} Z_{\text{BH}}(T)}{nh^3} + O(n^2). \quad (12.28)$$

12.9. Обчислити вільну енергію F та магнітний момент $\mathbf{m}$ ідеального бозе-газу частинок спіну $s=1/2$, які мають магнітний дипольний момент μ_0 . *Вказівка:* врахуйте, що оператор магнітного моменту частинки $\hat{\mathbf{m}}_n$ пов'язаний з оператором її спіну $\hat{s}_n$ формулою

$$\hat{\mathbf{m}}_n = \frac{\mu_0}{s\hbar} \hat{s}_n. \quad (12.29)$$

Для електрона $\mu_0 = -e\hbar/2mc$, де e – абсолютна величина заряду і m – маса електрона.

13. Квантові ідеальні гази. Низькі температури

Основні теоретичні відомості

За $T=0$ середні числа заповнення $\bar{n}_{p\sigma}$ для ідеального фермі-газу частинок спіну $s=1/2$ з енергією $\epsilon_{p\sigma} = \epsilon_p = p^2/2m$ задано формулою

$$\bar{n}_{p\sigma} = \begin{cases} 1, & p < p_F \\ 0, & p > p_F \end{cases} \quad (T=0, \quad p_F \equiv \sqrt{2m\mu}), \quad (13.1)$$

де p_F – імпульс Фермі. У термодинамічній границі з цієї формули випливає такий вираз для густини ймовірності значень імпульсу частинки газу:

$$w(\vec{p}) = \frac{2}{nh^3} \begin{cases} 1, & p < p_F \\ 0, & p > p_F \end{cases} \quad (T=0). \quad (13.2)$$

За низьких температур ($kT \ll \mu$) термодинамічні величини фермі-газу можна обчислити за допомогою формули Зоммерфельда

$$\int_0^{+\infty} \frac{\varphi(\epsilon) d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} + 1} = \int_0^{\mu} d\epsilon \varphi(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} \varphi'(\mu) (kT)^2 + O(T^4), \quad (13.3)$$

де $\varphi(\epsilon)$ – певна функція. Із цієї формули випливають такі вирази для хімічного потенціалу та внутрішньої енергії фермі-газу:

$$\mu = \mu_0 - \frac{a}{6} T^2 n^{-2/3} + O(T^4), \quad E = E_0 + \frac{a}{2} V T^2 n^{1/3} + O(T^4) \quad (a \equiv \frac{2^2 \pi^{8/3} m k^2}{3^{2/3} h^2}) \quad (13.4)$$

(μ_0 , E_0 – хімічний потенціал та внутрішня енергія системи за $T=0$).

За $T < T_0$ середнє число заповнення $\bar{n}_0$ одночастинкового стану з імпульсом $\vec{p}=0$ ідеального бозе-газу є макроскопічне:

$$\bar{n}_0^{\text{ТГ}} \equiv n_0 V, \quad n_0 = \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right] n \quad (n = \frac{N}{V}) \quad (13.5)$$

(бозе-конденсація). Температуру переходу T_0 визначають формулою

$$T_0 = \frac{n^{2/3} h^2}{2^{5/3} \pi^{2/3} m b_1} \quad (b_s \equiv \int_0^{+\infty} \frac{x^{s/2} dx}{e^x - 1}). \quad (13.6)$$

В області конденсації правильні такі точні вирази для хімічного потенціалу та внутрішньої енергії газу:

$$\mu = 0, \quad E = b V T^{5/2} \quad (T < T_0) \quad (b \equiv \frac{2^{5/2} \pi m^{3/2} k^{5/2} b_3}{h^3}). \quad (13.7)$$

Термодинамічні величини бозе-газу за $T > T_0$ можна розрахувати поблизу точки переходу за допомогою формул

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^{x+t} - 1} = b_1 - \pi t^{1/2}, \quad \int_0^{+\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^{x+t} - 1} = b_3 - \frac{3b_1}{2} t + \pi t^{3/2} \quad (t \ll 1). \quad (13.8)$$

Звідси маємо такий вираз для хімічного потенціалу бозе-газу за $T \rightarrow T_0 + 0$:

$$\mu = - \frac{9b_1^2 k (T - T_0)^2}{4\pi^2 T_0}. \quad (13.9)$$

Задачі до практичних занять

13.1. Обчислити для ідеального фермі-газу частинок спіну $s=1/2$ з енергією $\epsilon_{p\sigma} = \epsilon_p = p^2/2m$ хімічний потенціал $\mu_0(n)$, внутрішню енергію $E_0(n, V) = V e_0(n)$ і тиск $p_0(n)$ в основному стані.

13.2. Знайти кількість зіткнень частинок з одиницею площі стінки посудини протягом одиниці часу в ідеальному фермі-газі за $T=0$. *Вказівка:* скористайтеся методом скісного циліндра (8.9) і формулою (13.2).

13.3. Знайти температурну корекцію до вільної енергії F_0 ідеального фермі-газу за $T=0$.

13.4. Обчислити вільну енергію F , ентропію S і тиск p ідеального бозе-газу за температури $T < T_0$, де T_0 – температура конденсації.

13.5. Довести, що внутрішню енергію ідеального бозе-газу за $T \rightarrow T_0 + 0$ можна визначити формулою

$$E = bVT^{5/2} - \frac{27b_1^2 k (T - T_0)^2}{8\pi^2 T_0}. \quad (13.10)$$

13.6. Обчислити вільну енергію F , тиск p та ентропію ідеального бозе-газу за $T \rightarrow T_0 + 0$.

13.7. Обчислити за $T < T_0$, $T \rightarrow T_0 + 0$, $T \gg T_0$ теплоємність C_V ідеального бозе-газу. Побудувати графік її залежності від температури за фіксованої густини газу n .

14. Термодинаміка магнетиків і діелектриків

Основні теоретичні відомості

Вираз для елементарної роботи магнетика залежить від визначення внутрішньої енергії. Якщо внутрішню енергію задано формулою

$$E \stackrel{\text{тр}}{=} \overline{H_N(\vec{H})} \quad (14.1)$$

($H_N(\vec{H})$) – функція Гамільтона системи як зовнішнього магнітного поля $\vec{H}$), то елементарну роботу можна розрахувати за формулами

$$\delta R = p dV + \vec{m} d\vec{H}, \quad m_l \stackrel{\text{тр}}{=} - \frac{\partial H_N(\vec{H})}{\partial H_l}, \quad (14.2)$$

де $\vec{m}$ – магнітний дипольний момент системи. Відповідно до I закону термоди-

наміки інші визначення внутрішньої енергії E потребують інших виразів для елементарної роботи δR :

$$\delta Q + \delta Z = dE + \delta R = dE_1 + \delta R_1. \quad (14.3)$$

Наприклад, можна використовувати внутрішню енергію E_1

$$E_1 = E + \vec{m}\vec{H}, \quad \delta R_1 = pdV - \vec{H}d\vec{m}, \quad (14.4)$$

яка не містить енергії магнетика в зовнішньому полі. У наведених випадках основні співвідношення термодинаміки визначають формулами

$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV - \vec{m}d\vec{H} + \mu dN, \\ dE_1 &= TdS - PdV + \vec{H}d\vec{m} + \mu dN. \end{aligned} \quad (14.5)$$

У подальшому обмежимося ізотропними системами, для яких $\vec{m} \parallel \vec{H}$ і (14.5) можна переписати у скалярній формі:

$$\begin{aligned} dE &= TdS - pdV - \mathbf{m}d\mathbf{H} + \mu dN, \\ dE_1 &= TdS - pdV + \mathbf{H}d\mathbf{m} + \mu dN \\ (\vec{H} &= \bar{n}\mathbf{H}, \quad \mathbf{H} > 0, \quad \mathbf{m} \equiv \bar{n}\vec{m}). \end{aligned} \quad (14.6)$$

Величина $\mathbf{m}$ додатна для парамагнетиків і від'ємна для діамагнетиків.

Виходячи з E , E_1 , можна ввести відповідні вільні енергії

$$F = E - TS, \quad F_1 = E_1 - TS, \quad (14.7)$$

що приводить до таких основних співвідношень термодинаміки для F та F_1 :

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV - \mathbf{m}d\mathbf{H} + \mu dN, \\ dF_1 &= -SdT - pdV + \mathbf{H}d\mathbf{m} + \mu dN. \end{aligned} \quad (14.8)$$

Основні співвідношення термодинаміки (14.6) у термінах питомих величин задано формулами

$$\begin{aligned} de &= Tds - Md\mathbf{H} + \mu dn, \\ de_1 &= Tds + \mathbf{H}dM + \mu dn \quad (\mathbf{m} \equiv MV), \end{aligned} \quad (14.9)$$

де M – намагніченість. Величини, які входять до цих формул, пов'язані співвідношенням

$$e + p = Ts + \mu n, \quad (14.10)$$

(зазначимо, що для магнітних величин тут використано позначення (14.9), відмінні від запроваджених у (3.1)).

До внутрішньої енергії магнетика можна додати енергію зовнішнього поля

$$e_2 = e_1 + \frac{\mathbf{H}^2}{8\pi}, \quad (14.11)$$

що приводить до основного співвідношення термодинаміки для e_2 :

$$de_2 = Tds + \frac{1}{4\pi} \mathbf{H}d\mathbf{B} + \mu dn \quad (\vec{B} \equiv \vec{H} + 4\pi\vec{M}) \quad (14.12)$$

де $\vec{B}$ – магнітна індукція.

Функції $p(T, V, N, \mathbf{H})$, $\mathbf{m}(T, V, N, \mathbf{H})$ являють собою термічні рівняння стану магнетика. У слабких полях друга з них має структуру

$$\mathbf{m}(T, V, N, \mathbf{H}) = V\chi\left(T, \frac{N}{V}\right)\mathbf{H}, \quad (14.13)$$

де $\chi(T, n)$ – магнітна сприйнятливість. Для ідеального парамагнетика

$$\chi(T, n) = \alpha n / T \quad (\alpha > 0), \quad (14.14)$$

а для ідеального діамгнетика –

$$\chi(T, n) = -\beta n \quad (\beta > 0). \quad (14.15)$$

Зазначене з невеликими змінами правильне для діелектриків. Вираз для елементарної роботи діелектрика залежить від означення його внутрішньої енергії. Якщо внутрішню енергію визначено формулою

$$E \equiv \overline{H_N(\vec{\mathbf{E}})} \quad (14.16)$$

($H_N(\vec{\mathbf{E}})$ – функція Гамільтона системи як функція зовнішнього електричного поля $\vec{\mathbf{E}}$), то елементарну роботу можна розрахувати за формулами

$$\delta R = p dV + \vec{\mathbf{p}} d\vec{\mathbf{E}}, \quad \mathbf{p}_i \equiv - \frac{\partial H_N(\vec{\mathbf{E}})}{\partial E_i}, \quad (14.17)$$

де $\vec{\mathbf{p}}$ – електричний дипольний момент системи. Основне співвідношення термодинаміки для E у разі ізотропної системи виражене формулою

$$dE = T dS - p dV - \vec{\mathbf{p}} d\vec{\mathbf{E}} + \mu dN \quad (\vec{\mathbf{E}} = n\mathbf{E}, \quad \mathbf{E} > 0, \quad \mathbf{p} \equiv n\vec{\mathbf{p}}). \quad (14.18)$$

Величина $\mathbf{p}$ для діелектриків завжди додатна.

Як і для магнетиків, можна ввести внутрішню енергію E_1 , відповідні їй вільну енергію F_1 та роботу δR_1 :

$$E_1 = E + \mathbf{p}\mathbf{E}, \quad F_1 = E_1 - TS, \quad \delta R_1 = p dV - \mathbf{E} d\mathbf{p}, \quad (14.19)$$

що приводить до таких основних співвідношень термодинаміки:

$$\begin{aligned} dE_1 &= T dS - P dV - \mathbf{E} d\mathbf{p} + \mu dN, \\ dF_1 &= -S dT - P dV + \mathbf{E} d\mathbf{p} + \mu dN. \end{aligned} \quad (14.20)$$

(ми знову обмежилися розглядом ізотропного випадку).

Основне співвідношення термодинаміки (14.18) у термінах питомих величин задано формулою

$$de = T ds - P d\mathbf{E} + \mu dn \quad (\mathbf{p} \equiv PV), \quad (14.21)$$

де P – поляризація. Величини, які входять до цієї формули, пов'язані співвідношенням

$$e + p = Ts + \mu n. \quad (14.22)$$

До внутрішньої енергії діелектрика можна додати енергію зовнішнього поля

$$e_2 = e_1 + \frac{\mathbf{E}^2}{8\pi}, \quad (14.23)$$

що веде до такого основного співвідношення термодинаміки для e_2 :

$$de_2 = T ds + \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} d\mathbf{D} + \mu dn \quad (\vec{\mathbf{D}} \equiv \vec{\mathbf{E}} + 4\pi\vec{\mathbf{P}}) \quad (14.24)$$

де $\vec{\mathbf{D}}$ – електрична індукція.

Функції $p(T, V, N, \mathbf{E})$, $\mathbf{p}(T, V, N, \mathbf{E})$ являють собою термічні рівняння стану діелектрика. У слабких полях друга з них має структуру

$$\mathbf{p}(T, V, N, \mathbf{E}) = V \kappa \left(T, \frac{N}{V} \right) \mathbf{E}, \quad (14.25)$$

де $\kappa(T, n)$ – діелектрична сприйнятливість. Для ідеального полярного діелектрика

$$\kappa(T, n) = \alpha n / T \quad (\alpha > 0), \quad (14.26)$$

а для ідеального неполярного –

$$\kappa(T, n) = \beta n \quad (\beta > 0). \quad (14.27)$$

Властивості системи в зовнішньому магнітному або електричному полі описують термодинамічними коефіцієнтами. Коефіцієнт об'ємного розширення α_{bc} , термічний коефіцієнт тиску β_{bc} , стисливість γ_{bc} , теплоту зміни об'єму δ_{bc} , теплоємність C_{bc} , теплоту зміни магнітного поля ϵ_{bc} , теплоту зміни електричного поля ϵ_{bc}^e , магнітну сприйнятливість χ_{bc} , діелектричну сприйнятливість κ_{bc} , коефіцієнт магнітострикції λ_{bc} , коефіцієнт електрострикції λ_{bc}^e визначають формулами

$$\begin{aligned} \alpha_{bc} &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{b,c,N}, \quad \beta_{bc} = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{b,c,N}, \quad \gamma_{bc} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{b,c,N}, \\ \delta_{bc} &= \left(\frac{\delta Q}{dV} \right)_{b,c,N}, \quad C_{bc} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{b,c,N}, \quad \epsilon_{bc} = \left(\frac{\delta Q}{d\mathbf{H}} \right)_{b,c,N}, \\ \epsilon_{bc}^e &= \left(\frac{\delta Q}{d\mathbf{E}} \right)_{b,c,N}, \quad \chi_{bc} = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathbf{H}} \right)_{b,c,N}, \quad \kappa_{bc} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mathbf{E}} \right)_{b,c,N}, \\ \lambda_{bc} &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathbf{H}} \right)_{b,c,N}, \quad \lambda_{bc}^e = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathbf{E}} \right)_{b,c,N}, \end{aligned} \quad (14.28)$$

де b, c – довільні термодинамічні величини. Під час обчислення цих похідних величини b, c, N вважають постійними, що визначає процес, який вони характеризують. В адіабатному процесі за визначенням $\delta Q = 0$, $\delta Z = 0$ і як індекс b використовують ентропію S , що стає зрозумілим з II закону термодинаміки.

Приклади розв'язування задач

Приклад 14.1. Довести співвідношення, якими можна скористатися для дослідження магнетиків:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{H}} \right)_{TVN} &= \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial T} \right)_{V\mathbf{H}N}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{H}} \right)_{TVN} = T \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial T} \right)_{V\mathbf{H}N} - \mathbf{m}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V\mathbf{H}N} &= \frac{C_{V\mathbf{H}}}{T}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V\mathbf{H}N} = C_{V\mathbf{H}}. \end{aligned} \quad (14.29)$$

Розв'язання. Перша формула випливає з основного співвідношення термодинаміки (14.8) для потенціалу F як тотожність Максвелла, третя – з означення теплоємності (14.28) і II закону термодинаміки. Друга і четверта формули

є наслідок основного співвідношення термодинаміки (14.6) для E з подальшим застосуванням відповідно першої і третьої формул з (14.29).

Приклад 14.2. Для ідеального парамагнетика обчислити ентропію S , внутрішню енергію E , вільну енергію F , тиск p і теплоємність C_{VH} . Вважати, що зазначені термодинамічні величини за відсутності магнітного поля F_0 , S_0 , E_0 , p_0 , C_V відомі.

Розв'язання. Відповідно до формул (14.29) і рівняння стану $\mathbf{m} = \alpha \mathbf{H} N / T$ ідеального парамагнетика (14.13), (14.14)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{H}} \right)_{TVN} = -\alpha \frac{\mathbf{H} N}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{H}} \right)_{TVN} = -2\alpha \frac{\mathbf{H} N}{T}.$$

Звідси з урахуванням означення $F = E - TS$ знайдемо залежність S , E , F від магнітного поля:

$$S = S_0 - \alpha \frac{\mathbf{H}^2 N}{2T^2}, \quad E = E_0 - \alpha \frac{\mathbf{H}^2 N}{T}, \quad F = F_0 - \alpha \frac{\mathbf{H}^2 N}{2T} \quad (14.30)$$

і одержимо шукані величини:

$$C_{VH} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{VHN} = C_V + \alpha \frac{\mathbf{H}^2 N}{T^2}, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T\mathbf{H}N} = p_0.$$

Приклад 14.3. Для ідеального діамагнетика обчислити ентропію S , внутрішню енергію E , вільну енергію F , тиск p і теплоємність C_{VH} . Вважати, що зазначені термодинамічні величини за відсутності магнітного поля F_0 , S_0 , E_0 , p_0 , C_V відомі.

Розв'язання. Відповідно до формул (14.25) і рівняння стану $\mathbf{m} = -\beta \mathbf{H} N$ ідеального діамагнетика (14.13), (14.15)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{H}} \right)_{TVN} = 0, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{H}} \right)_{TVN} = -\beta \mathbf{H} N.$$

Звідси з урахуванням означення $F = E - TS$ знайдемо залежність S , E , F від магнітного поля:

$$S = S_0, \quad E = E_0 - \beta \frac{\mathbf{H}^2 N}{2}, \quad F = E_0 - \beta \frac{\mathbf{H}^2 N}{2} \quad (14.31)$$

і одержимо шукані величини:

$$C_{VH} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{VHN} = C_V, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T\mathbf{H}N} = p_0.$$

Задачі до практичних занять

14.1. Застосовуючи яacobіани, обчислити величини C_{Vm} , α_{sm} , β_{sH} , γ_{Tm} . Вважати, що функції $\mathbf{m}(T, V, N, \mathbf{H})$, $C_{VH}(T, V, N, \mathbf{H})$, $p(T, V, N, \mathbf{H})$ відомі. Конкретизувати отримані результати для ідеальних пара- та діамагнетиків.

14.2. Обчислити коефіцієнт магнітострикції системи λ_{sp} . Вважати, що функції $\mathbf{m}(T, V, N, \mathbf{H})$, $C_{V\mathbf{H}}(T, V, N, \mathbf{H})$, $p(T, V, N, \mathbf{H})$ відомі. Конкретизувати отриманий результат для ідеальних пара- і діамagnetиків.

14.3. Внутрішня енергія магнетика $E_1(T, V, N, \mathbf{m})$ не залежить від $\mathbf{m}$. Довести, що його магнітна сприйнятливості має вигляд $\chi_{TV} = \frac{1}{T} f\left(\frac{\mathbf{H}}{T}, V, N\right)$, де f – довільна функція. *Вказівка:* врахуйте аналогічну (14.29) формулу:

$$\left(\frac{\partial E_1}{\partial \mathbf{m}}\right)_{TVN} = \mathbf{H} - T \left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial T}\right)_{\mathbf{m}VN}.$$

14.4. Обчислити величину $\left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{H}}\right)_{pSN}$, яка характеризує зміну температури магнетика за адіабатного розмагнічування. Вважати, що функції $\mathbf{m}(T, V, N, \mathbf{H})$, $C_{V\mathbf{H}}(T, V, N, \mathbf{H})$, $p(T, V, N, \mathbf{H})$ відомі. Конкретизувати отримані результати для ідеальних пара- і діамagnetиків.

14.5. Для ідеального полярного діелектрика обчислити внутрішню енергію $E(T, V, N, \mathbf{E})$, ентропію $S(T, V, N, \mathbf{E})$, вільну енергію $F(T, V, N, \mathbf{E})$, тиск $p(T, V, N, \mathbf{E})$ і теплоємність $C_{V\mathbf{E}}$. Вважати, що зазначені термодинамічні величини за відсутності електричного поля F_0 , S_0 , E_0 , p_0 , C_V відомі.

14.6. Для ідеального неполярного діелектрика обчислити внутрішню енергію $E(T, V, N, \mathbf{E})$, ентропію $S(T, V, N, \mathbf{E})$, вільну енергію $F(T, V, N, \mathbf{E})$, тиск $p(T, V, N, \mathbf{E})$ і теплоємність $C_{V\mathbf{E}}$. Вважати, що зазначені термодинамічні величини за відсутності електричного поля F_0 , S_0 , E_0 , p_0 , C_V відомі.

14.7. Скориставшись якобіанами, обчислити величини $C_{p\mathbf{p}}$, α_{sp} , $\beta_{V\mathbf{p}}$, γ_{sp} . Вважати, що функції $\mathbf{p}(T, V, N, \mathbf{E})$, $C_{V\mathbf{E}}(T, V, N, \mathbf{E})$, $p(T, V, N, \mathbf{E})$ відомі. Конкретизувати отриманий результат для ідеальних полярних і неполярних діелектриків.

14.8. Обчислити коефіцієнт електрострикції системи λ_{sp}^e . Вважати, що функції $\mathbf{p}(T, V, N, \mathbf{E})$, $C_{V\mathbf{E}}(T, V, N, \mathbf{E})$, $p(T, V, N, \mathbf{E})$ відомі. Конкретизувати отриманий результат для полярного і неполярного діелектриків.

14.9. Знайти кількість тепла, отриманого діелектриком під час увімкнення електричного поля в процесі з $T, V, N = \text{const}$. Відома діелектрична сприйнятливості системи: $\kappa(T, V, N)$. Конкретизувати отриманий результат для ідеальних полярного та неполярного діелектриків. *Вказівка:* обчисліть величину $\left(\frac{\delta Q}{d\mathbf{E}}\right)_{TVN}$.

14.10. Діелектричну сприйнятливість газу κ та його тиск p_0 за відсутності електричного поля і малої густини n задано формулами

$$\kappa = n[\alpha + \beta(T)n] + O(n^3), \quad p_0 = nkT[1 + \gamma(T)n] + O(n^3),$$

де α – додатна стала; $\beta(T)$, $\gamma(T)$ – відомі функції. Знайти залежність тиску від електричного поля E та коефіцієнт електрострикції λ_{Tp}^e за $n \rightarrow 0$.

14.11. Діелектричну проникність діелектрика $\epsilon = 1 + 4\pi\kappa$ задано формулою Клаузіуса–Мосотті

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \alpha \frac{N}{V},$$

де α – додатна стала. З'ясувати наявність у цій системі за $S, p = \text{const}$:

а) електрострикції;

б) охолодження у разі вимкнення електричного поля.

14.12. Скориставшись якобіанами, довести для довільного діелектрика тотожність

$$\frac{C_{VP}}{C_{VE}} = \frac{\kappa_{VS}}{\kappa_{VT}}.$$

14.13. Обчислити зміну вільної енергії діелектрика F та F_1 у разі ввімкнення електричного поля E у процесі за $T, V = \text{const}$.

14.14. Обчислити зміну внутрішньої енергії діелектрика E та E_1 у разі ввімкнення електричного поля E у процесі за $T, V = \text{const}$.

15. Термодинаміка двокомпонентних систем

Основні теоретичні відомості

Основні співвідношення термодинаміки для внутрішньої енергії E , вільної енергії F і термодинамічного потенціалу Гіббса Φ для двокомпонентної системи задано формулами

$$\begin{aligned} dE &= TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2, & dF &= -SdT - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2, \\ d\Phi &= -SdT + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2, \end{aligned} \quad (15.1)$$

оскільки ці потенціали визначаються звичайними формулами (2.4).

Залежність термодинамічних величин від кількості частинок та об'єму визначають формулами типу

$$\begin{aligned} E(T, V, N_1, N_2): & \quad E(T, V, n_1 V, n_2 V) = V e(T, n_1, n_2) \quad (N_i = n_i V); \\ E(T, p, N_1, N_2): & \quad E(T, p, N_1, c N_1) = N_1 \tilde{E}(T, p, c) \quad (N_2 = c N_1); \end{aligned}$$

$$p(T, V, N_1, N_2): \quad p(T, V, n_1 V, n_2 V) \equiv p(T, n_1, n_2). \quad (15.2)$$

Основне співвідношення термодинаміки в термінах питомих величин задано формулою

$$de = Tds + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2. \quad (15.3)$$

При цьому має місце співвідношення

$$e + p = Ts + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2, \quad (15.4)$$

із якого випливає співвідношення Гіббса–Дюгема

$$dp = s dT + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2, \quad (15.5)$$

яким можна послуговуватися як основним співвідношення термодинаміки для хімічних потенціалів.

Для потенціалів Φ та Ω справедливі співвідношення

$$\Phi = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2, \quad \Omega = -pV. \quad (15.6)$$

Найпростішими двокомпонентними системами є ідеальні розчини, тобто системи (суміші) двох досконалих ідеальних газів, які не взаємодіють між собою. Для них правильні формули

$$\begin{aligned} F(T, V, N_1, N_2) &= F_{10}(T, V, N_1) + F_{20}(T, V, N_2), \\ S(T, V, N_1, N_2) &= S_{10}(T, V, N_1) + S_{20}(T, V, N_2), \\ E(T, V, N_1, N_2) &= E_{10}(T, V, N_1) + E_{20}(T, V, N_2), \\ \Phi(T, V, N_1, N_2) &= \Phi_{10}(T, V, N_1) + \Phi_{20}(T, V, N_2), \\ p(T, V, N_1, N_2) &= p_{10}(T, V, N_1) + p_{20}(T, V, N_2), \\ \mu_i(T, V, N_1, N_2) &= \mu_{i0}(T, V, N_i), \end{aligned} \quad (15.7)$$

до правої частини яких входять відповідні величини для досконалого ідеального газу:

$$\begin{aligned} F_{i0}(T, V, N_i) &= N \left[b_i + T(c_i - a_i) - c_i T \ln T - kT \ln \frac{V}{N_i} \right], \\ S_{i0}(T, V, N_i) &= N_i \left(c_i \ln T + k \ln \frac{V}{N_i} + a_i \right), \quad E_{i0}(T, V, N_i) = N_i (c_i T + b_i), \\ \Phi_{i0}(T, V, N_i) &= N_i \mu_{i0}(T, V, N_i), \quad p_{i0}(T, V, N_i) = \frac{kTN_i}{V}, \\ \mu_{i0}(T, V, N_i) &= b_i + T(c_i - a_i + k) - c_i T \ln T - kT \ln \frac{V}{N_i}. \end{aligned} \quad (15.8)$$

Водночас застосування незалежних змінних T, p, N_1, N_2 приводить до співвідношень

$$\begin{aligned} \mu_i(T, p, N_1, N_2) &= \mu_{i0}(T, p) + kT \ln \frac{N_i}{N_1 + N_2}, \\ \Phi(T, p, N_1, N_2) &= N_1 \mu_1(T, p, N_1, N_2) + N_2 \mu_2(T, p, N_1, N_2) = \\ &= \Phi_{10}(T, p, N_1) + \Phi_{20}(T, p, N_2) + kN_1 T \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + kN_2 T \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2}, \end{aligned} \quad (15.9)$$

де $p = k(N_1 + N_2)T/V$ – повний тиск у системі. При цьому враховано означення

$$\mu_{i0}(T, p, N_i) \equiv \mu_{i0}(T, V, N_i)_{V \rightarrow kTN_i/p},$$

$$\mu_i(T, p, N_1, N_2) \equiv \mu_{i0}(T, V, N_i)_{V \rightarrow k(N_1+N_2)T/p} \quad (15.10)$$

Особливе значення має модель слабкого розчину, у якому $N_2 = cN_1$, $c \rightarrow 0$. За таких умов компонента 1 – це розчинник, а компонента 2 – речовина, яка розчиняється. Для такої системи перші члени розвинення термодинамічного потенціалу Гіббса $\Phi(T, p, c, N_1)$ за степенями концентрації c задано формулою

$$\Phi(T, p, c, N_1) = N_1 [\mu(T, p) + kTc \ln c + c\alpha(T, p) + c^2\beta(T, p)], \quad (15.11)$$

де $\mu(T, p)$, $\alpha(T, p)$, $\beta(T, p)$ – деякі функції. Хімічні потенціали компонент цієї системи визначають формулами

$$\begin{aligned} \mu_1(T, p, c) &= \mu(T, p) - kTc - \beta(T, p)c^2, \\ \mu_2(T, p, c) &= kT(1 + \ln c) + \alpha(T, p) + 2\beta(T, p)c. \end{aligned} \quad (15.12)$$

Тут функція $\mu_1(T, p) = \mu_{10}(T, p)$, тобто це хімічний потенціал чистого розчинника.

Іншою важливою моделлю є регулярні розчини, хімічні потенціали компонент яких визначають формулами

$$\begin{aligned} \mu_1(T, p, N_1, N_2) &= \mu_{10}(T, p) + kT \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + \alpha \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2, \\ \mu_2(T, p, N_1, N_2) &= \mu_{20}(T, p) + kT \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} + \alpha \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right)^2, \end{aligned} \quad (15.13)$$

де α – деяка стала. За $\alpha = 0$ ця система являє собою ідеальний розчин.

Приклади розв'язування задач

Приклад 15.1. Знайти функції $\mu(T, p)$, $\alpha(T, p)$, $\beta(T, p)$, які згідно з (15.11) визначають властивості слабкого розчину за умови його ідеальності.

Розв'язання. Відповідно до (15.8), (15.9)

$$\Phi(T, p, N_1, N_2) = N_1 \mu_{10}(T, p) + N_2 \mu_{20}(T, p) + kN_1 T \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + kN_2 T \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2},$$

$$\mu_{i0}(T, p) = b_i + T(c_i - a_i + k - k \ln k) - c_i T \ln T + kT \ln p.$$

Термодинамічний потенціал $\Phi(T, p, c, N_1) = \Phi(T, p, N_1, cN_1)$ задано формулою

$$\Phi(T, p, c, N_1) = N_1 \mu_{10}(T, p) + N_1 c \mu_{20}(T, p) - kN_1 T (1 + c) \ln(1 + c) + kN_1 c T \ln c,$$

звідки отримаємо вирази для шуканих функцій:

$$\mu(T, p) = \mu_{10}(T, p), \quad \alpha(T, p) = \mu_{20}(T, p) - kT, \quad \beta(T, p) = -kT/2. \quad (15.14)$$

Приклад 15.2. Обчислити стисливість слабкого розчину

$$\gamma_{Tc} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{TcN_1}.$$

Розв'язання. Основне співвідношення термодинаміки для потенціалу $\Phi(T, p, c, N_1)$ відповідно до (15.1) задано формулою

$$d\Phi = -SdT + Vdp + (\mu_1 + \mu_2 c)dN_1 + \mu_2 N_1 dc. \quad (15.15)$$

Звідси з урахуванням (15.11) матимемо вираз для об'єму системи:

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_{TcN_1} = N_1 (\mu_p + c\alpha_p + c^2\beta_p),$$

із якого випливає шукане

$$\gamma_{Tc} = -(\mu_{pp} + c\alpha_{pp} + c^2\beta_{pp})(\mu_p + c\alpha_p + c^2\beta_p)^{-1} = \frac{\mu_{pp}}{\mu_p} + c \frac{\alpha_{pp}\mu_p - \alpha_p\mu_{pp}}{\mu_p^2} + O(c^2),$$

де для спрощення запису використано позначення типу

$$\mu_p = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T, \quad \alpha_{pp} = \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial p^2} \right)_T.$$

Приклад 15.3. Два слабкі розчини розділено перегородкою, що пропускає тільки молекули розчинника. Обчислити різницю тиску $\Delta p = p' - p$ по обидва боки перегородки залежно від малої різниці концентрацій розчинів $\Delta c = c' - c$.

Розв'язання. За наведених умов хімічні потенціали розчинника в обох розчинах повинні бути однаковими:

$$\mu_1(T, p, c) = \mu_1(T, p + \Delta p, c + \Delta c),$$

тобто за малого Δc різницю тисків Δp в основному наближенні задано формулою

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c} \right)_{pT} \Delta c + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_{cT} \Delta p = 0.$$

З урахуванням виразу (15.12) для хімічного потенціалу $\mu_1(T, p, c)$ звідси матимемо шукане

$$\Delta p = kT n_{10}(T, P) \Delta c, \quad (15.16)$$

де $n_{10}(T, p)$ – густина чистого розчинника

$$\left(\frac{\partial \mu_{10}}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{n_{10}}$$

(відповідно до (15.12) $\mu(T, p) = \mu_{10}(T, p)$).

Задачі до практичних занять

15.1. Знайти функції $\mu(T, p)$, $\alpha(T, p)$, $\beta(T, p)$, які визначають властивості слабого розчину у разі його регулярності.

15.2. Обчислити коефіцієнт об'ємного розширення слабого розчину

$$\alpha_{pc} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{pcN_1},$$

урахувавши, що концентрація розчину $c \rightarrow 0$.

15.3. Обчислити термічний коефіцієнт тиску слабого розчину

$$\beta_{sc} = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{scN_1},$$

урахувавши, що концентрація розчину $c \rightarrow 0$.

15.4. Два слабкі розчини однієї речовини в різних незмішуваних розчинниках перебувають у рівновазі. Встановити зв'язок концентрацій обох розчинів.

16. Метод багаточастинкових функцій розподілу в теорії газів

Основні теоретичні відомості

Задачу обчислення середніх значень фізичних величин за допомогою канонічного розподілу Гіббса (див. формулу (9.1)) конкретизують для одночастинкових та двочастинкових фізичних величин, які мають структуру

$$\sum_{1 \leq a \leq N} A_1(x_a), \quad \sum_{1 \leq a < b \leq N} A_2(x_a, x_b) \quad (A_2(x_1, x_2) = A_2(x_2, x_1)).$$

Середні значення таких величин можна обчислити за формулами

$$\begin{aligned} \overline{\sum_{1 \leq a \leq N} A_1(x_a)} &= \frac{1}{h^v} \int dx_1 f_{1N}(x_1) A_1(x_1), \\ \overline{\sum_{1 \leq a < b \leq N} A_2(x_a, x_b)} &= \frac{1}{2h^{2v}} \int dx_1 dx_2 f_{2N}(x_1, x_2) A_2(x_1, x_2), \end{aligned} \quad (16.1)$$

де введено одночастинкову $f_{1N}(x_1)$ та двочастинкову $f_{2N}(x_1, x_2)$ функції розподілу. Ці функції та їх узагальнення $f_{mN}(x_1 \dots x_m)$ (m -частинкова функція розподілу) визначають через канонічний розподіл Гіббса формулою

$$f_{mN}(x_1 \dots x_m) = \frac{1}{h^{v(N-m)} (N-m)!} \int dx_{m+1} \dots dx_N w_N(x_1 \dots x_m, x_{m+1} \dots x_N),$$

вони за своїм сенсом пропорційні густині ймовірності значень $x_1 \dots x_m$. Для ідеального газу $f_{1N}(x_1)$ збігається з розподілом Максвелла–Больцмана (8.2), а

$$f_{2N}(x_1, x_2) \stackrel{\text{ТГ}}{=} f_{1N}(x_1) f_{1N}(x_2). \quad (16.2)$$

Надалі обмежимося розглядом системи N точкових частинок за відсутності зовнішнього поля. Функцію Гамільтона такої системи задано формулою

$$H_N = H_{N0} + H_{N1} \equiv \sum_{1 \leq a \leq N} \frac{\vec{p}_a^2}{2m} + \sum_{1 \leq a < b \leq N} \Phi(|\vec{x}_a - \vec{x}_b|). \quad (16.3)$$

У цьому разі m -частинкова функція розподілу f_{mN} має структуру

$$f_{mN}(x_1 \dots x_m) = w(\vec{p}_1) \dots w(\vec{p}_m) \varphi_{mN}(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_m), \quad (16.4)$$

де $w(\vec{p})$ – розподіл Максвелла (9.1), а $\varphi_{mN}(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_m)$ – деяка функція координат частинок (координатна частина f_{mN}). Функції φ_{mN} у термодинамічній границі є трансляційно інваріантні, тобто, наприклад,

$$\varphi_{1N}(\vec{x}_1) \stackrel{\text{ТГ}}{=} nh^3, \quad \varphi_{2N}(x_1, x_2) \stackrel{\text{ТГ}}{=} g(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|)h^6, \quad (16.5)$$

де $g(r)$ – деяка функція $r \equiv |\vec{x}|$.

М.М. Боголюбов розробив теорію збурень для обчислення функцій φ_{mN} у разі малої густини n газу, яка дає такий вираз для функції $g(r)$:

$$g(|\vec{x}|) = n^2 [1 + u(|\vec{x}|)] \left[1 + n \int d^3x' u(|\vec{x}'|) u(|\vec{x} + \vec{x}'|) + O(n^2) \right], \quad (16.6)$$

де введено допоміжну функцію

$$u(r) = e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} - 1. \quad (16.7)$$

Через функцію $g(r)$ можна виразити усі термодинамічні величини, послуговуючись точними формулами для вільної енергії F та внутрішньої енергії E :

$$\begin{aligned} F &= F_0 + V 2\pi \int_0^1 d\lambda \int_0^{+\infty} dr r^2 \Phi(r) g(r, \lambda) & g(r, \lambda) &\equiv g(r)_{\Phi \rightarrow \lambda \Phi}; \\ E &= E_0 + V 2\pi \int_0^{+\infty} dr r^2 \Phi(r) g(r), \end{aligned} \quad (16.8)$$

де F_0, E_0 – відповідні величини для ідеального газу.

Приклади розв'язування задач

Приклад 16.1. Довести правильність формул

$$\begin{aligned} E &= E_0 - kT^2 n^2 V \frac{\partial a}{\partial T} + O(n^3), & F &= F_0 + kT n^2 V a + O(n^3); \\ p &= p_0 + kT n^2 a + O(n^3), & \mu &= \mu_0 + 2kT a n + O(n^2), \end{aligned} \quad (16.9)$$

де величину

$$a \equiv -2\pi \int_0^{+\infty} dr r^2 u(r) \quad (16.10)$$

називають віріальним коефіцієнтом газу.

Розв'язання. Відповідно до (16.6), (16.7), (16.9) для функції $g(r)$ обмежимося виразом

$$g(r) = n^2 e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} + O(n^2).$$

Підставивши його до виразу (16.8) для вільної енергії F , одразу отримаємо другу формулу в (16.9). Аналогічно підтвердимо вираз для внутрішньої енергії E . Крім того, формули в (16.9) можна отримати і з вільної енергії на основі відомих термодинамічних співвідношень:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{VN}, \quad E = F + TS, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{TN}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{TV}.$$

Задачі до практичних занять

16.1. Вивести точний вираз для кореляційної функції густини кількості частинок $n(\vec{x})$

$$F_m(\vec{x}, \vec{x}') = \overline{[n(\vec{x}) - \overline{n(\vec{x})}] n(\vec{x}')}. \quad (16.10)$$

16.2. Довести, що флуктуація кількості частинок газу в об'ємі $V_1 \subset V$ (V – об'єм посудини, $V \gg V_1$) визначається формулою

$$(\Delta N_1)^2 = nV_1 + \int_{V_1} dx \int_{V_1} dx' [g(|\vec{x} - \vec{x}'|) - n^2]. \quad (16.11)$$

16.3. Обчислити віріальний коефіцієнт газу із взаємодією між частинками

$$\Phi(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leq d, \\ -\Phi_0, & d < r < r_0 \\ 0, & r_0 \leq r \end{cases}$$

у разі $\Phi_0 \ll kT$. Порівняти з відповідними величинами газу Ван-дер-Ваальса.

Список рекомендованої літератури

Базаров, И.П. Термодинамика [Текст] / И.П. Базаров. – М.: Высш. шк., 1983. – 343 с.

Базаров, И.П. Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем [Текст] / И.П. Базаров, Э.В. Геворкян, П.Н. Николаев. – М.: МГУ, 1986. – 312 с.

Базаров, И.П. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика [Текст] / И.П. Базаров, Э.В. Геворкян, П.Н. Николаев. – М.: МГУ, 1989. – 240 с.

Климонтович, Ю.Л. Статистическая физика [Текст] / Ю.Л. Климонтович. – М.: Наука, 1982. – 608 с.

Ландау, Л.Д. Статистическая физика, ч.1 [Текст] / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 616 с.

Ландау, Л.Д. Электродинамика сплошных сред [Текст] / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 656 с.

Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика [Текст] / М.А. Леонтович. – М.: Наука, 1983. – 416 с.

Румер, Я.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика [Текст] / Я.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – М.: Наука, 1977. – 552 с.

Федорченко, А.М. Теоретична фізика. Т. II. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика [Текст] / А.М. Федорченко. – К.: Вища шк., 1993. – 415 с.

Хуанг, К. Статистическая механика [Текст] / К. Хуанг. – М.: Мир, 1966. – 520 с.

Зміст

Передмова	3
1. I закон термодинаміки. Основні рівноважні процеси. Обчислення теплоти, роботи і термодинамічних коефіцієнтів	3
2. II закон термодинаміки для рівноважних процесів. Основне співвідношення термодинаміки. Термодинамічні потенціали.	8
3. Залежність термодинамічних величин від кількості частинок і об'єму. Основне співвідношення термодинаміки в термінах питомих величин	13
4. Обчислення внутрішньої енергії, ентропії й хімічного потенціалу	16
5. II закон термодинаміки для нерівноважних процесів. Максимальна робота. Термодинамічні нерівності	20
6. III закон термодинаміки	23
7. Основні положення теорії ймовірностей	26
8. Розподіли Максвелла, Максвелла–Больцмана і Больцмана	29
9. Канонічний розподіл Гіббса	34
10. Великий канонічний розподіл Гіббса	38
11. Теореми про рівномірний розподіл і віріал. Застосування канонічного розподілу Гіббса до неперервних систем	40
12. Квантові ідеальні гази. Больцманівський ідеальний газ. Квазікласичне наближення	43
13. Квантові ідеальні гази. Низькі температури	49
14. Термодинаміка магнетиків і діелектриків	51
15. Термодинаміка двокомпонентних систем	57
16. Метод багаточастинкових функцій розподілу в теорії газів	61
Список рекомендованої літератури	63