

Міністерство освіти і науки України

Дніпропетровський національний університет

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

Посібник

**із термодинаміки та статистичної
фізики**

Ухвалено вченою радою університету як посібник

Дніпропетровськ

РВВ ДНУ

2005

УДК 530.1
П 61

Рецензенти: доктор фізико-математичних наук, професор Цауне А.Я.
доктор фізико-математичних наук, професор Овруцький А.М.

П 61. Соколовський О.Й. Посібник із термодинаміки та статистичної фізики / О.Й.Соколовський, С.Ф.Лягушин, С.О.Соколовський. - Д.: РВВ ДНУ, 2005. - 40 с.

Анотація. Уміщені задачі з курсу термодинаміки та статистичної фізики. Розгляд кожної теми починається з обговорення основних її положень. Призначений для фізичних, інженерно-фізичних та біофізичних спеціальностей університетів.

Темплан 2005, поз. 39

Навчальне видання

Олександр Йосипович Соколовський
Сергій Федорович Лягушин
Сергій Олександрович Соколовський

Посібник
із термодинаміки та статистичної
фізики

Редактор І.І. Бакуменко
Коректор Л.В.Бадилова
Техредактор Л.П.Замятіна

Підписано до друку 29.03.05. Формат 60x84/16.
Папір друкарський. Друк плоский.
Ум. друк. арк. 2.79. Ум. фарбо-відб. 2.79. Обл.-вид. арк. 3,35.
Тираж 200 пр. Зам. № 950.

РВВ ДНУ, вул. Наукова, 13, м. Дніпропетровськ, 49050.
Друкарня ДНУ, вул. Наукова, 5, м. Дніпропетровськ, 49050.

© Соколовський О.Й, Лягушин С.Ф.,
Соколовський С.О., 2005

Передмова

Термодинаміка та статистична фізика - важлива складова курсу теоретичної фізики. Вона є невід'ємною частиною освіти фізиків та інженерів університетського рівня.

У даному посібнику врахований багаторічний досвід викладання термодинаміки та статистичної фізики на фізичному та радіофізичному факультетах Дніпропетровського національного університету, педагогічний та науковий доробок авторів. Це визначило і структуру курсу, перша половина якого присвячується термодинаміці, а друга - статистичній механіці.

Видання включає основні теми курсу термодинаміки та статистичної фізики. Розгляд кожної теми починається з обговорення основних її положень. Далі наводяться ретельно відібрані задачі, які ілюструють матеріал теми.

Даний посібник може бути рекомендований як основа для проведення занять з термодинаміки та статистичної фізики на фізичному та радіофізичному факультетах ДНУ. У повному обсязі він розрахований на 72 години практичних занять з винесенням низки задач на самостійну роботу студента. Посібник може бути також використаний для повторення курсу при підготовці до державного екзамєну з теоретичної фізики та до складання кандидатського мінімуму.

1. І закон термодинаміки. Основні рівноважні процеси. Обчислення теплоти, роботи та термодинамічних коефіцієнтів

Основні результати

І закон термодинаміки являє собою закон збереження енергії і має вигляд

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

Тут δQ - елементарна теплота; δZ - елементарна енергія, пов'язана з обміном частинками з оточенням; E - внутрішня енергія; δR - елементарна робота. Вони виражаються 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 полягає в тому, що перша величина є зміною енергії, а наступні величини є нескінченно малими.

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 внутрішньої енергії E як незалежну змінну можна використовувати абсолютну температуру 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. Згідно з традицією в термодинаміці однакові символи функцій використовуються для різних функцій: $b(E, a, N)$, $b(T, a, N)$ і т.д. Розуміння формул при цьому поліпшується позначенням похідних:

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

З математичного погляду δR , δQ , δZ є диференціальними формами від $n + m + 1$ незалежної змінної. Загальний вигляд диференційної форми від n незалежних змінних $\delta \omega_n$ подається 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 диференціальна форма називається повним диференціалом. Для функцій $f_i(x)$, які становлять інтерес для застосувань у термодинаміці $\delta \omega_n$ є повним диференціалом тоді і тільки тоді, коли однакові всі наступні перехресні похідні

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

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

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

де k - стала Больцмана; a, c - деякі сталі.

Термічне та калоричне рівняння стану досконалого газу Ван-дер-Ваальса даються 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 сталі, які враховують взаємодію частинок. При обчисленні термодинамічних величин для цієї системи виникають дуже громіздкі вирази. Вони дещо спрощуються у наближенні малої густини, коли результати можна розкласти 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 описуються такими термодинамічними коефіцієнтами: коефіцієнт об'ємного розширення α_b , термічний коефіцієнт тиску β_b , стисливість γ_b , теплота зміни об'єму δ_b та теплоємність C_b . Вони визначаються 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. При обчисленні цих похідних вважаються сталими величини b, N , що визначає процес, який вони характеризують. В адіабатному процесі за визначенням $\delta Q = 0$, $\delta Z = 0$ і як індекс b використовується S - ентропія, що стає зрозуміло з II закону термодинаміки.

Робота, яка виконується системою в процесі з $b, N = const$, визначається формулою

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

Умови $b, N = const$ треба врахувати при обчисленні цього інтеграла. Границі інтегрування визначаються вибором незалежної змінної в інтегралі (V_1, V_2 або інше).

При доведенні співвідношень між термодинамічними похідними можуть бути корисними тотожності

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{\left(\frac{\partial x}{\partial u} \right)_z}{\left(\frac{\partial y}{\partial u} \right)_z}. \quad (1.10)$$

Задачі

1.1.Обчислити для досконалого ідеального газу величини:

$$R_S, R_T, R_P, R_V; \quad Q_S, Q_T, Q_P, Q_V,$$

застосовуючи формули (1.1), (1.5).

1.2.Знайти рівняння адіабатного процесу для досконалого ідеального газу, знаючи формули (1.5).

1.3.Знайти рівняння адіабатного процесу для досконалого газу Ван-дер-Ваальса, застосовуючи формули (1.6).

1.4.Обчислити для досконального газу Ван-дер-Ваальса величини:

$$R_S, R_T, R_P, R_V; \quad Q_S, Q_T, Q_P, Q_V,$$

якщо відомі формули (1.6).

1.5.Обчислити для досконалого ідеального газу такі термодинамічні коефіцієнти,

$$\alpha_S, \alpha_T, \alpha_V, \alpha_P; \quad \beta_S, \beta_T, \beta_V, \beta_P; \quad \gamma_S, \gamma_T, \gamma_V, \gamma_P;$$

$$\delta_S, \delta_T, \delta_V, \delta_P; \quad C_S, C_T, C_V, C_P,$$

які визначаються формулами (1.5).

1.6.Обчислити для досконалого газу Ван-дер-Ваальса такі термодинамічні коефіцієнти:

$$\alpha_S, \alpha_T, \alpha_V, \alpha_P; \quad \beta_S, \beta_T, \beta_V, \beta_P; \quad \gamma_S, \gamma_T, \gamma_V, \gamma_P;$$

$$\delta_S, \delta_T, \delta_V, \delta_P; \quad C_S, C_T, C_V, C_P,$$

які визначаються формулами (1.6). Розглянути випадок малої густини.

1.7.Довести тотожності

$$\alpha_P = p\beta_V\gamma_T, \quad \alpha_S = -p\beta_S\gamma_S, \quad (1.11)$$

враховуючи тотожності (1.10).

1.8.Показати, що елементарна теплота може бути зведеною при $N = const$ до вигляду

$$\delta Q = C_V dT + \frac{C_P - C_V}{V\alpha_P} dV, \quad \delta Q = \frac{C_P}{V\alpha_P} dV + \frac{C_V}{P\beta_V} dP. \quad (1.12)$$

1.9.Враховуючи формули (1.10), довести тотожності

$$\alpha_s = \frac{\alpha_p}{1-\gamma}, \quad \gamma_s = \frac{\gamma_T}{\gamma}, \quad \beta_s = \frac{\gamma\beta_V}{\gamma-1} \quad \left(\gamma = \frac{C_p}{C_v} \right). \quad (1.13)$$

1.10. Для чорного випромінювання $P = \frac{1}{3} \frac{E}{V}$ і $N(T, V)$. Знайти для нього рівняння адіабати у змінних P, V .

1.11. Для ідеального фермі-газу $P = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$. Знайти для нього рівняння адіабати у змінних p, V .

2. II закон термодинаміки для рівноважних процесів. Основне співвідношення термодинаміки. Термодинамічні потенціали. Використання якобіанів у термодинаміці

Основні результати

II закон термодинаміки для рівноважних процесів стверджує, що елементарна теплота δQ як диференціальна форма завжди має інтегруючий множник, який має властивості температури. Це виражається формулою

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.1)$$

де S - ентропія; T - абсолютна температура системи.

Диференціальна форма $\delta\omega_n$ має інтегруючий множник, якщо існує така функція $g(x)$, що $g(x)\delta\omega_n$ є повним диференціалом. δQ є диференціальною формою від $m+n+1 \geq 3$ незалежної змінної (n - кількість зовнішніх параметрів, m - кількість компонент у системі). З математичного погляду δQ може не мати інтегруючого множника. Прикладом такої форми від трьох незалежних змінних x, y, z , яка не має інтегруючого множника, є форма

$$\delta\omega_3 = xdy + dz.$$

Основне співвідношення термодинаміки є комбінацією формул (1.1), (1.2), (2.1) і має 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

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

Використовуються також такі термодинамічні потенціали: вільна енергія F , термодинамічний потенціал Гіббса Φ , ентальпія H і великий термодинамічний потенціал Ω . Вони визначаються формулами:

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

Основні співвідношення термодинаміки для цих величин мають для простої системи вигляд

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

Важливі наслідки формул (2.3), (2.4) - співвідношення Максвелла, які є умовами того, що диференціальні форми у правому боці основних співвідношень термодинаміки є повними диференціалами. Наприклад, з основного співвідношення термодинаміки для вільної енергії (2.5) випливають такі формули:

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

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

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

(метод ділення на диференціал), з яких серед іншого маємо

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -p, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,S} = \mu. \quad (2.8)$$

При термодинамічних перетвореннях доцільно використовувати якобіани, які мають такі властивості

$$\begin{aligned} \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} &\equiv \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y, & \frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} &= \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y, \\ \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} &= -\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(u,v)}{\partial(y,x)}, & \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} &= \frac{\frac{\partial(u,v)}{\partial(s,t)}}{\frac{\partial(s,t)}{\partial(x,y)}}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Досвід показує, що немає потреби використовувати якобіани для трьох і більшої кількості незалежних змінних.

Для обчислення термодинамічних потенціалів F, Φ корисні такі рівняння Гіббса-Гельмгольца

$$E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad H = \Phi - T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{p,N}. \quad (2.10)$$

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

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

Задачі

2.1. Обчислити за допомогою якобіанів такі 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 $P(T,V,N)$, $C_V(T,V,N)$. Конкретизувати одержані результати для досконалого газу Ван-дер-Ваальса. Додатково розглянути випадок малої густини газу.

2.2.Обчислити за допомогою якобіанів та методом ділення на диференціал такі ТД величини:

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

вважаючи відомими функції $P(T,V,N)$, $C_V(T,V,N)$. Конкретизувати одержані результати для досконалого газу Ван-дер-Ваальса. Додатково розглянути випадок малої густини газу.

2.3.Для чорного випромінювання, яке є ідеальним фотонним газом, $P = \frac{1}{3} \frac{E}{V}$ і $N(T,V)$. Знайти для нього рівняння адіабати у змінних T,V .

2.4.Для ідеального фермі-газу $P = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$. Знайти для нього рівняння адіабати у змінних T,V .

2.5.Внутрішня енергія плазми в моделі желе має вигляд

$$E = N \left[cT + a - \alpha \left(\frac{N}{TV} \right)^{1/2} \right], \quad (2.11)$$

де α - додатна стала, яка враховує кулонівську взаємодію в системі. Обчислити вільну енергію $F(T,V,N)$, тиск $p(T,V,N)$ та хімічний потенціал $\mu(T,V,N)$ плазми, вважаючи, що вільна енергія досконалого ідеального газу відома.

2.6.Довести, що система з внутрішньою енергією

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

є досконалим ідеальним газом.

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

Основні результати

Термодинамічні величини поділяються на два класи: адитивні та неадитивні. Адитивні величини пропорційні об'єму V або кількості частинок N , неадитив-

ні величини 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 запровадити густини адитивних величин

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

та адитивні величини в розрахунку на одну частинку

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

Тоді вірні формули типу

$$E(T, V, nV) = Ve(T, n), \quad p(T, V, nV) = p_1(T, n), \quad H(sV, V, nV) = Vh(s, n),$$

$$F(T, \tilde{V}N, N) = N\tilde{F}(T, \tilde{V}), \quad \mu(T, p, N) = \mu_1(T, p), \quad \Phi(T, p, N) = N\tilde{\Phi}(T, p),$$

$$E(S, V, N) = Ve\left(\frac{S}{V}, \frac{N}{V}\right) = N\tilde{E}\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right). \quad (3.3)$$

Індекс 1 вказує на запровадження нової функції, але відповідно до термодинамічної традиції, цей індекс опускають.

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

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

Одночасно можна отримати основне співвідношення термодинаміки для хімічного потенціалу

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

та довести такі тотожності:

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

Задачі

3.1.З'ясувати залежність від N у таких рівняннях стану:

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

$$P = \frac{CT}{V} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_n(T)}{V^n} \right].$$

3.2.Довести такі термодинамічні співвідношення:

$$\alpha_s = -\frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{\sigma}, \quad \gamma_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T, \quad \gamma_s = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_{\sigma} \quad (\sigma \equiv \tilde{S}). \quad (3.7)$$

3.3.Довести такі термодинамічні співвідношення:

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

3.4. Довести такі термодинамічні співвідношення:

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

3.5. Обчислити для досконалого ідеального газу такі величини:

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

3.6. Обчислити для досконалого ідеального газу такі величини:

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

4. Обчислення внутрішньої енергії, ентропії та хімічного потенціалу

Основні результати

За відомими функціями $p(T, V, N)$ та $C_v(T, V, N)$ ентропію газу $S(T, V, N)$ можна обчислити, застосовуючи співвідношення

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

Слід також мати на увазі співвідношення

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

За тих же 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 зручно 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 для ідеального газу теплоємність має вигляд

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

де $c(T)$ - деяка функція. Для досконалого ідеального газу $c(T)$ за визначенням є сталою.

Неідеальні гази називаються досконалими, якщо при великому об'ємі вони переходять у досконалий ідеальний газ.

Задачі

4.1. Обчислити E, C_V для таких досконалих газів:

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

$$P = \frac{kNT}{V - b_0 N} e^{-\frac{a_0 N}{VT}} \quad (\text{газ Детеричі 1}). \quad (4.7)$$

4.2. Обчислити E, C_V для таких досконалих газів:

$$P = \frac{kNT}{V - b_0 N} - \frac{a_0 N^{5/3}}{V^{5/3}} \quad (\text{газ Детеричі 2}) \quad (4.8)$$

$$P = \frac{kNT}{V} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} b_n(T) \left(\frac{N}{V} \right)^n \right] \quad (\text{газ з рівняння у віріальній формі}) \quad (4.9)$$

4.3. Обчислити S для досконалих газів з рівняннями стану (4.6) - (4.9).

4.4. Обчислити μ для досконалих газів з рівняннями стану (4.6) - (4.9).

4.5. Для чорного випромінювання, яке є ідеальним фотонним газом, $P = \frac{1}{3} \frac{E}{V}$ і $N(T, V)$. Обчислити для нього E, F, S, μ .

4.6. Для ідеального фермі-газу $\Omega = VT^{5/2} f\left(\frac{\mu}{T}\right)$. Знайти рівняння адіабатичного процесу в змінних T, V і P, V .

4.7. Для ідеального фермі-газу при низьких температурах

$$E = V \left[e_0 \left(\frac{N}{V} \right) + b \left(\frac{N}{V} \right) T^2 + O(T^4) \right].$$

Обчислити для нього величини S , F , p , μ , α_s , C_v .

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

Основні результати

У стані неповної рівноваги систему можна розбити на рівноважні частини, які слабо взаємодіють. Нерівноважна ентропія системи в такому стані дорівнює сумі ентропій її рівноважних частин.

II закон термодинаміки стверджує, що ентропія нерівноважної системи, яка не обмінюється з оточенням теплотою та частинками, з часом зростає (закон зростання ентропії).

У стані локальної рівноваги систему можна розбити на уявні малі частини, які перебувають у рівновазі. Стан такої системи описується неадитивними термодинамічними величинами та густинами адитивних величин, які залежать від координат та часу. Так, для простої системи можна записати такий вираз для величини $b(x, t)$ вказаного 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

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

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, з переносом теплоти та частинок.

У застосуваннях термодинаміки є корисним уявлення про термостат. Так називається велика рівноважна система. Для неї II закон термодинаміки (2.1) та основне співвідношення термодинаміки (2.2) вірні і 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 описує термостат. Для довільної термодинамічної величини $\Delta b = b'' - b'$, де b'' , b' - відповідно її кінцеве та початкове значення.

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

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

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

За більш обмежених умов для системи, поміщеної до термостата, вірні твердження

$$\begin{aligned} \Delta F \leq 0, \text{ якщо } T'' = T' = T_0, \quad V'' = V', \quad N'' = N'; \\ \Delta \Phi \leq 0, \text{ якщо } T'' = T' = T_0, \quad p'' = p' = p_0, \quad N'' = N'. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Припустимо, що: 1) система теплоізолювана і не обмінюється частинками з оточенням; 2) її початковий стан нерівноважний, а кінцевий рівноважний. Тоді максимальна робота, яку може виконати система над оточенням, визначається формулою

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

Припустимо, що: 1) система поміщена до термостата і може обмінюватися з ним енергією та частинками, зміна об'єму також припустима; 2) система та термостат не обмінюються з оточенням теплотою та частинками. Тоді максимальна робота, яку може виконати система над оточенням, визначається 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 веде 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 $T, V, N, p, S \geq 0$.

Задачі

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

а) $T, N, p_1; \quad T, N, p_2;$

б) $T_1, N, p; \quad T_2, N, p.$

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

5.2. Знайти зміну ентропії системи після з'єднання двох посудин з рівноважними досконалими ідеальними газами з параметрами $T, N_1, p, \quad T, N_1, p$ і встановлення рівноваги у випадках:

а) гази однакові;

б) гази різні.

Довести, що ентропія системи при цьому не зменшується $\Delta S \geq 0$.

5.3. Довести, що

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

5.4. Знайти максимальну роботу, яку можна виконати, з'єднуючи посудини з однаковими досконалими ідеальними газами до встановлення рівноваги у випадках:

a) T, N, p_1, T, N, p_2 ;

b) T_1, N, p, T_2, N, p .

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

5.5. Дві системи з параметрами $T_1, p_1, \mu_1, T_2, p_2, \mu_2$ приведені до контакту, в якому можливий теплообмін, обмін частинками і зміщення межі. З'ясувати напрямок таких процесів:

a) теплообміну при $p_1 = p_2, \mu_1 = \mu_2$;

b) обміну частинками при $T_1 = T_2, p_1 = p_2$;

c) зміни об'ємів при $T_1 = T_2, \mu_1 = \mu_2$.

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

5.6. Знайти максимальну роботу, яку може виконати робоче тіло, забираючи теплоту в термостата і повертаючись після виконання роботи до свого початкового стану.

5.7. Знайти максимальну роботу, яку може виконати робоче тіло, обмінюючись теплотою з двома термостатами і повертаючись після виконання роботи у свій початковий стан.

5.8. Посудину з досконалим ідеальним газом температури T поміщено до термостата з температурою T_0 ($T > T_0$). Газ може обмінюватися з термостатом енергією у формі теплоти та роботи. Система в цілому не обмінюється з оточенням теплотою та частинками. Знайти максимальну роботу, яку може виконати газ над оточенням при охолодженні до температури термостата. Вважати, що в остаточному підсумку об'єм газу не змінився.

5.9. Посудину з досконалим ідеальним газом поміщено до термостата. Газ може обмінюватися з термостатом енергією у формі теплоти та роботи. Система в цілому не обмінюється з оточенням теплотою та частинками. Знайти мінімальну роботу, яку оточення має виконати над газом, щоб стиснути його від тиску в термостаті p_0 до тиску $p > p_0$. Вважати, що в цьому процесі температура газу залишається незмінною і дорівнює температурі термостата.

6. III закон термодинаміки

Основні результати

III закон термодинаміки стверджує, що в рівновазі

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

Задачі

6.1. Внутрішня енергія ідеального фермі-газу при низьких температурах має вигляд

$$E = V \left[e_0(n) + b(n)T^2 + O(T^4) \right] \quad \left(n = \frac{N}{V} \right). \quad (6.2)$$

Обчислити для нього такі величини: S , F , p , μ , α_S , C_V .

6.2. Показати, що розв'язки рівнянь Гіббса-Гельмгольца мають вигляд

$$F = E - T \int_0^T \frac{dT}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad \Phi = H - T \int_0^T \frac{dT}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N}. \quad (6.3)$$

6.3. Ентропія системи при низьких температурах має вигляд

$$S = V \left[a(n)T^\alpha + O(T^{\alpha+1}) \right], \quad (6.4)$$

а енергія основного стану визначається формулою $E_0 = Ve_0(n)$. Обчислити для неї такі термодинамічні величини: E , F , p , μ при $T \rightarrow 0$.

6.4. Обчислити в моделі задачі 6.3 такі термодинамічні коефіцієнти:

$$\alpha_S, \alpha_p; \quad \beta_S, \beta_V; \quad \gamma_S, \gamma_T; \quad C_V, C_p.$$

при $T \rightarrow 0$.

6.5. Ентропія системи при низьких температурах має вигляд

$$S = V \left[a(n)T \ln T + O(T) \right], \quad (6.5)$$

а енергія основного стану подається формулою $E_0 = Ve_0(n)$. Обчислити для неї такі термодинамічні величини: E , F , p , μ при $T \rightarrow 0$.

6.6. Обчислити в моделі задачі 6.5 такі термодинамічні коефіцієнти:

$$\alpha_S, \alpha_p; \quad \beta_S, \beta_V; \quad \gamma_S, \gamma_T; \quad C_V, C_p.$$

при $T \rightarrow 0$.

7. Термодинаміка чорного випромінювання. Термодинаміка стержнів

Основні результати

Чорне випромінювання є рівноважним газом фотонів. Число фотонів у газі залежить від температури. Термічне та калоричне рівняння фотонного газу мають вигляд

$$E = Ve(T), \quad p = \frac{1}{3}e(T), \quad (7.1)$$

де $e(T)$ - деяка функція.

Рівняння стану ідеального стержня має вигляд

$$f = \sigma k \left\{ \frac{l}{l_0 [1 + \alpha(T - T_0)]} - 1 \right\}, \quad (7.2)$$

де α - коефіцієнт теплового розширення, f - сила, яка розтягує стержень, σ - площа поперечного перерізу стержня, k - модуль Юнга, l_0, T_0 - деякі сталі. У реальній ситуації α є малою величиною, і можна застосувати спрощене рівняння стану стержнів

$$f = \sigma k \left\{ \frac{l}{l_0} [1 - \alpha(T - T_0)] - 1 \right\} + O(\alpha^2). \quad (7.3)$$

Елементарна робота розтягування стержня має вигляд

$$\delta R = -f dl. \quad (7.4)$$

Має місце аналогія між співвідношеннями термодинаміки стержня та газів $l \rightarrow V$, $f \rightarrow -p$. Стержень називається досконалим, якщо $C_l = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_l$ не залежить від T .

Задачі

7.1. Застосовуючи формули (7.1), обчислити внутрішню енергію чорного випромінювання.

7.2. Обчислити для чорного випромінювання такі термодинамічні величини S, F, μ . Врахувати, що густина його внутрішньої енергії подається формулою $e = \sigma T^4$.

7.3. Обчислити ентропію досконалого ідеального стержня $S(T, l)$.

7.4. Обчислити внутрішню енергію досконалого ідеального стержня $E(T, l)$.

7.5.Обчислити для стержня такі термодинамічні величини

$$\alpha_f, \alpha_s, \beta_l, \beta_s, \gamma_T, \gamma_s, C_f.$$

Вважати відомими функції $f(T, l)$, $C_l(T, l)$. Конкретизувати одержані результати для досконалого ідеального стержня.

8. Основні положення теорії ймовірностей

Основні результати

Дискретна випадкова величина x набуває значення $\{x_n\}$ з ймовірностями W_n . Її умова нормування має вигляд

$$\sum_n W_n = 1. \quad (8.1)$$

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

$$\overline{f(x)} = \sum_n W_n f(x_n). \quad (8.2)$$

Неперервна випадкова величина x набуває значення з деякого інтервалу (a, b) . Вона описується густиною ймовірності $w(x)$. При цьому $w(x_0)dx$ є ймовірність того, що $x \in (x_0, x_0 + dx)$. Її умова нормування має вигляд

$$1 = \int_a^b dx w(x). \quad (8.3)$$

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

$$\overline{f(x)} = \int_a^b dx w(x) f(x). \quad (8.4)$$

Середнє квадратичне відхилення (флуктуація) випадкової величини $f(x)$ розраховується за формулою

$$\Delta f = \left(\overline{[f(x) - \overline{f(x)}]^2} \right)^{1/2}. \quad (8.5)$$

Ймовірність $W(D)$ того, що $x \in D$ (D - деяка множина), визначається формулами

$$W(D) = \sum_{x_n \in D} W_n, \quad W(D) = \int_D dx w(x). \quad (8.6)$$

Густина ймовірності $w_1(y)$ значень випадкової величини $y = f(x)$ подається виразом

$$w_1(y) = \int_a^b dx w(x) \delta(y - f(x)) = \overline{\delta(y - f(x))}. \quad (8.7)$$

Двовимірна випадкова величина (x, y) , для якої $x \in (a, b)$, $y \in (c, d)$, описується

ся густиною ймовірності $w(x, y)$. Формула для середнього значення випадкової величини $f(x, y)$ тепер має вигляд

$$\overline{f(x, y)} = \int_a^b dx \int_c^d dy w(x, y) f(x, y). \quad (8.8)$$

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

$$w_1(x) = \int_c^d dy w(x, y), \quad w_2(y) = \int_a^b dx w(x, y), \quad (8.9)$$

є густинами ймовірностей x і y . У випадку виконання співвідношення

$$w(x, y) = w_1(x) w_2(y) \quad \text{або} \quad \overline{f(x)g(y)} = \overline{f(x)} \overline{g(y)} \quad (8.10)$$

($f(x)$, $g(y)$ - довільні функції) випадкові величини x , y називаються статистично незалежними.

У застосуваннях теорії ймовірностей часто використовуються: розподіл Бернуллі (біноміальний розподіл)

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

$$\bar{n} = mp, \quad \Delta n = mpq; \quad (8.11)$$

розподіл Пуассона

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

$$\bar{n} = a, \quad \Delta n = a; \quad (8.12)$$

розподіл Гаусса

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

$$\bar{x} = b, \quad \Delta x = a. \quad (8.13)$$

При використанні теорії ймовірностей дуже корисним є метод характеристичної, або породжуючої, функції для випадкової величини

$$\mathbf{F}(u) = e^{iux}, \quad (8.14)$$

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

$$\overline{x^n} = (-i)^n \left. \frac{\partial^n \mathbf{F}(u)}{\partial u^n} \right|_{u=0}. \quad (8.15)$$

Задачі

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

8.2. Нормувати такі розподіли ймовірностей випадкової величини x

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

та обчислити для них $\bar{x}, \Delta x$.

8.3. В об'ємі V знаходиться N частинок ідеального газу. Довести, що ймовірність W_{N_1} того, що в об'ємі $V_1 \subset V$ знаходиться 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 $\bar{N}_1, \Delta N_1$. Дослідити результати в термодинамічній границі, коли

$$V, N \rightarrow \infty, \text{ а } n \equiv \frac{N}{V} = \text{const}.$$

8.4. Закон розподілу для дискретної випадкової величини $x_n = n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) дорівнює розподілу Пуассона (8.12). Обчислити $\bar{x}, \Delta x$ та знайти розподіл випадкової величини $y_n = n/a$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), коли $a \rightarrow \infty$.

8.5. 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 $\Delta x, \Delta y, \overline{(x - \bar{x})y}$.

8.6. Довести, що породжуюча функція розподілу Гаусса (8.13) має вигляд

$$\mathbf{F}(u) = e^{ibu} e^{-\frac{a^2 u^2}{2}}. \quad (8.16)$$

8.7. Довести, що породжуюча функція розподілу Пуассона (8.12) має вигляд

$$\mathbf{F}(u) = e^{a(e^{iu} - 1)}. \quad (8.17)$$

8.8. Дискретна випадкова величина $y_n = \frac{n}{a}$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) розподілена за Пуассоном. Методом породжуючої функції довести, що при $a \rightarrow \infty$ вона розподілена за Гауссом

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

8.9. Довести, що характеристична функція випадкової величини $x_n = n$ ($n = 0, 1, \dots, m$), розподіленої за Бернуллі (8.11), має вигляд

$$F(u) = \left[1 + (e^u - 1)p \right]^m. \quad (8.18)$$

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

9. Розподіли Максвелла, Максвелла-Больцмана та Больцмана

Основні результати

Розподіл Максвелла є густиною ймовірності значень імпульсу частинки рівноважної системи однакових точкових частинок. Він визначається формулами

$$w(\vec{p}) = A e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}, \quad \int d^3 p w(\vec{p}) = 1; \quad (9.1)$$

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

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

У випадку багатоатомних газів повну інформацію про стан однієї молекули дає одночастинкова функція розподілу. Для рівноважного розрідженого газу вона називається розподілом Максвелла-Больцмана і має вигляд

$$f_{1N}(p, q) = e^{\frac{\mu - H_1(p, q)}{kT}}, \quad \frac{1}{h^\nu} \int dp dq f_{1N}(p, q) = N; \quad (9.2)$$

$p = (p_1 \dots p_s)$, $q = (q_1 \dots q_s)$, $dp = dp_1 \dots dp_s$, $dq = dq_1 \dots dq_s$ (ν - кількість ступенів свободи молекули, $h = 2\pi\hbar$ - стала Планка, $H_1(p, q)$ - функція Гамільтона однієї молекули). Функція $f_{1N}(p, q)/N h^\nu$ є густиною ймовірності значень координат та імпульсів молекули. Величина μ в (9.2) забезпечує правильне нормування $f_{1N}(p, q)$ і є за своєю суттю хімічним потенціалом газу зазначених молекул. Вона визначається такими формулами:

$$\mu = kT \ln \frac{N}{Z_1}, \quad Z_1 = \frac{1}{h^\nu} \int dp dq e^{-\frac{H_1(p, q)}{kT}} \quad (9.3)$$

в якій Z_1 є статистичним інтегралом однієї молекули.

Розподіл Больцмана $\varphi_{1N}(q)$ визначається в загальному випадку формулою

$$\varphi_{1N}(q) = \frac{1}{h^\nu} \int dp f_{1N}(p, q), \quad \int dq \varphi_{1N}(q) = N. \quad (9.4)$$

Функція $\varphi_{1N}(q)/N$ є густиною ймовірності значень координат молекули. Для точкової частинки в потенціальному зовнішньому полі $U(\vec{x})$ розподіл Больцмана має вигляд

$$\varphi_{1N}(\vec{x}) = B e^{-\frac{U(\vec{x})}{kT}}, \quad \int d^3x \varphi_{1N}(\vec{x}) = N, \quad (9.5)$$

де B - нормувальна стала.

При обчисленнях за допомогою розподілу Максвелла зручно застосовувати спеціальні функції $\Gamma(x)$, $\Phi(x)$:

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

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^x dt e^{-\frac{t^2}{2}}, \quad \Phi(+\infty) = \frac{1}{2}. \quad (9.6)$$

Задачі

9.1. Для рівноважного газу точкових частинок обчислити такі величини:

а) середні значення $\overline{u_n}$, $\overline{u}$, $\overline{u^2}$, $\overline{u_n u_l}$ ($u = |\vec{u}|$, $u_n = p_n/m$);

б) флуктуації Δu , $\Delta \varepsilon$ ($\varepsilon = mv^2/2$).

9.2. Для рівноважного газу точкових частинок обчислити такі величини:

а) густини ймовірності $w_1(\vec{u})$, $w_2(u)$, $w_3(\varepsilon)$ ($u_n = p_n/m$, $\varepsilon = mv^2/2$);

б) середнє і флуктуацію $\overline{\varepsilon}$, $\Delta \varepsilon$ за допомогою $w_3(\varepsilon)$.

9.3. Знайти частину частинок рівноважного газу точкових частинок, для яких:

а) $u \leq \overline{u}$ ($\overline{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$);

б) $u \geq u_{ni}$ ($u_{ni} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$, $w'_2(u_{ni}) \equiv 0$);

с) $u_{ckb} \leq u \leq 2u_{ckb}$ ($u_{ckb} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$, $u_{ckb} \equiv \sqrt{u^2}$). (9.7)

Відповіді записати за допомогою функції $\Phi(x)$ з (9.6).

9.4. Довести, що середня густина потоку частинок в ідеальному рівноважному газі частинок з імпульсом біля $\vec{p}$ в d^3p визначається формулою

$$d\vec{j} = n \vec{u}_p w(\vec{p}) d^3p \quad (\vec{u}_p = \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial \vec{p}}), \quad (9.8)$$

де $\vec{u}_p$ - швидкість частинки з імпульсом $\vec{p}$; n - густина кількості частинок, $w(\vec{p})$ - густина ймовірності значень імпульсу.

9.5. Довести, що кількість зіткнень частинок ідеального газу з одиницею площі стінки в одиницю часу визначається формулою

$$v = n \int_{p_z \geq 0} d^3 p u_{pz} w(\vec{p}) \quad (\vec{u}_p = \frac{\partial \epsilon_p}{\partial \vec{p}}), \quad (9.9)$$

де вісь z перпендикулярна до стінки посудини і спрямована з неї; $\vec{u}_p$ - швидкість частинки з імпульсом $\vec{p}$; n - густина кількості частинок, $w(\vec{p})$ - густина ймовірності значень імпульсу.

9.6. Довести, що тиск частинок ідеального газу на стінку посудини визначається формулою

$$p = 2n \int_{p_z \geq 0} d^3 p p_z u_{pz} w(\vec{p}) \quad (\vec{u}_p = \frac{\partial \epsilon_p}{\partial \vec{p}}),$$

де вісь z перпендикулярна до стінки посудини і спрямована з неї; $\vec{u}_p$ - швидкість частинки з імпульсом $\vec{p}$; n - густина кількості частинок, $w(\vec{p})$ - густина ймовірності значень імпульсу. Конкретизувати одержаний результат:

а) для нерелятивістського випадку ($\epsilon_p = p^2/2m$);

б) для ультрарелятивістського випадку ($\epsilon_p = cp$).

9.7. Диск радіуса R рухається зі швидкістю u , спрямованою по нормалі до його поверхні, у рівноважному розрідженому газі. Обчислити силу опору руху диска, вважаючи, що його маса велика. Записати відповідь за допомогою функції $\Phi(x)$ з (9.6). Розглянути випадок малої швидкості руху диска.

9.8. Розріджений газ жорстких дипольних молекул поміщено до електричного поля $\vec{E}$. Відстань між атомами молекули a , маси атомів m_1, m_2 , заряди атомів q і $-q$. Записати для цієї системи розподіли Максвелла-Больцмана і Больцмана, взявши функцію Гамільтона молекули у вигляді

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

$$(m = m_1 + m_2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m}; \quad \mathbf{p} = aq). \quad (9.10)$$

Тут $\vec{p}_c$ - імпульс центра мас молекули, θ, ϕ - полярні кути, які задають орієнтацію її осі, $\mathbf{p}$ - дипольний момент молекули. Обчислити за їх допомогою такі величини:

а) середній дипольний момент молекули $\bar{\mathbf{p}}$;

б) середню кінетичну енергію молекули;

с) середню потенціальну енергію молекули;

д) діелектричну сприйнятливості газу.

9.9. У посудині з рівноважним газом є невеликий отвір. Знайти густину ймовірності значень імпульсу частинок, які вилітають. Обчислити середню енергію та імпульс, які втрачає газ за одиницю часу.

10. Канонічний розподіл Гіббса

Основні результати

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

$$w_N(x_1 \dots x_N) = e^{\frac{F - H_N(x_1 \dots x_N)}{kT}}, \quad \frac{1}{h^{\nu N} N!} \int dx_1 \dots dx_N w_N(x_1 \dots x_N) = 1. \quad (10.1)$$

Тут $H_N(x_1 \dots x_N)$ - функція Гамільтона системи; x_a - сукупність координат та імпульсів a -ї молекули; dx_a - добуток диференціалів координат та імпульсів a -ї молекули; $h = 2\pi\hbar$ - стала Планка; ν - кількість ступенів свободи однієї молекули. Величина F забезпечує виконання умови нормування й обчислюється за формулами

$$F(T, a, N) = -kT \ln Z_N(T, a), \quad Z_N(T, a) = \frac{1}{h^{\nu N} N!} \int dx_1 \dots dx_N e^{\frac{H_N(x_1 \dots x_N)}{kT}}, \quad (10.2)$$

де $a = (a_1 \dots a_n)$ - 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, і тому $H_N(x_1 \dots x_N) \equiv H_N(x_1 \dots x_N, a)$.

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

Канонічний розподіл Гіббса можна також застосовувати для макроскопічної ізольованої системи. Можливість цього пов'язана з тим, що у випадку великої системи великий канонічний розподіл описує систему з енергією $\bar{E}$.

Макроскопічність системи враховується за допомогою термодинамічного граничного переходу. Цей перехід полягає в тому, що $V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, $\bar{E} \rightarrow \infty$, але $n = N/V = \text{const}$, $e = \bar{E}/V = \text{const}$. Водночас при термодинамічному граничному переході спрощується вираз для $N!$ за формулою Стірлінга

$$\ln N! = N \ln N - N + O(\ln N) \quad (N \gg 1). \quad (10.3)$$

Для макроскопічних систем $N \sim N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$ моль і в цій формулі можна обмежитись двома першими доданками.

Для макроскопічної системи величина $F(T, a, N)$, яка подається формулами (10.2), збігається з вільною енергією. При цьому вона знаходиться як функція власних незалежних змінних, тобто тих, які є незалежними в основному співвідношенні термодинаміки для вільної енергії

$$dF = -SdT - pdV - \sum_{i=2}^n A_i da_i + \mu dN. \quad (10.4)$$

Елементарна робота системи над оточенням визначається тепер формулою

$$\delta R = pdV + \sum_{i=2}^n A_i da_i. \quad (10.5)$$

Зауважимо, що при наявності зовнішнього поля визначення внутрішньої енергії не є однозначним, що робить неоднозначним визначення роботи та вільної енергії системи. Але в усякому разі це треба узгодити з I законом термодинаміки:

$$\delta Q + \delta Z = dE + \delta R \equiv dE_1 + \delta R_1, \quad F_1 \equiv E_1 - TS. \quad (10.6)$$

Середні значення механічних величин $f_N(x_1 \dots x_N)$ обчислюються за допомогою канонічного розподілу Гіббса за формулою

$$\overline{f_N(x_1 \dots x_N)} = \frac{1}{h^{vN} N!} \int dx_1 \dots dx_N w_N(x_1 \dots x_N) f_N(x_1 \dots x_N). \quad (10.7)$$

Для макроскопічної системи вони збігаються з термодинамічними. Внутрішній енергії E відповідає функція Гамільтона системи $H_N(x_1 \dots x_N)$, термодинамічній силі A_i - механічна величина

$$A_{Ni}(x_1 \dots x_N) = - \frac{\partial H_N(x_1 \dots x_N)}{\partial a_i}. \quad (10.8)$$

Механічні аналоги температури та хімічного потенціалу відсутні.

Між іншим мають місце такі точні формули:

$$\bar{E} = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a,N} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_{a,N}, \quad \bar{A}_i = - \left(\frac{\partial F}{\partial a_i} \right)_{T,N}. \quad (10.9)$$

Зручно використовувати позначення $\overset{\text{ТГ}}{=}$, яке є рівністю в термодинамічній границі. Відповідно до зазначеного

$$E \overset{\text{ТГ}}{=} \bar{E}, \quad A_i \overset{\text{ТГ}}{=} \bar{A}_i. \quad (10.10)$$

Саме через цю внутрішню енергію визначається вільна енергія, яка входить до (10.4).

Наведені результати дозволяють легко узагальнювати основне співвідношення термодинаміки для вільної енергії на випадок наявності додаткових зовнішніх параметрів.

Густина ймовірності $w(E)$ того, що в ситуації, яка описується канонічним розподілом, система має енергію E , визначається згідно з (8.7) формулою

$$w(E) = \overline{\delta(E - H_N(x_1 \dots x_N))} = g(E, a, N) e^{\frac{F-E}{kT}}, \quad (10.11)$$

де

$$g(E, a, N) = \frac{\partial \Gamma(E, a, N)}{\partial E}, \quad \Gamma(E, a, N) \equiv \frac{1}{h^{vN} N!} \int_{H_N \leq E} dx_1 \dots dx_N. \quad (10.12)$$

Задачі

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

$$F = -kTN \ln \frac{eZ_1}{N}, \quad \mu = kT \ln \frac{N}{Z_1}, \quad E = kT^2 N \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right)_{a,N}, \quad (10.13)$$

де статистичний інтеграл Z_1 однієї частинки визначається формулою (9.3).

10.2. Обчислити вільну енергію ідеального газу точкових частинок з використанням узагальнених координат. Розглянути випадки:

а) циліндричних координат з 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 з функцією Гамільтона однієї частинки

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

10.3. Систему електронейтральних частинок з електричними дипольними моментами $\vec{p}_a$ (a - номер частинки) поміщено в однорідне електричне поле $\vec{E}$. Знайти термодинамічну силу $\vec{p}$, яка відповідає електричному полю $\vec{E}$ як зовнішньому параметру. Елементарна робота системи при цьому має вигляд

$$\delta R = p dV + \vec{p} d\vec{E}. \quad (10.14)$$

Записати основне співвідношення термодинаміки в цьому випадку. Розглянути різні визначення внутрішньої енергії.

10.4. Систему заряджених частинок з магнітними дипольними моментами поміщено в однорідне магнітне поле $\vec{H}$. Довести, що термодинамічна сила $\vec{m}$, яка відповідає магнітному полю $\vec{H}$ як зовнішньому параметру, подається формулою

$$\vec{m} \stackrel{\text{ТГ}}{=} \sum_{a=1}^N \left(\frac{e_a}{2c} [\vec{x}_a, \vec{u}_a] + \vec{m}_a \right). \quad (10.15)$$

Тут e_a - заряд; $\vec{x}_a$ - радіус-вектор; $\vec{u}_a$ - вектор швидкості; $\vec{m}_a$ - магнітний момент a -ї частинки. Елементарну роботу системи при цьому можна обчислити за формулою

$$\delta R = p dV + \vec{m} d\vec{H}. \quad (10.16)$$

10.5. Ідеальний газ точкових частинок поміщено до термостата, з яким він може обмінюватись тільки енергією. Обчислити густину ймовірності $w(E)$ того, що енергія газу дорівнює E . Обчислити $\bar{E}$, ΔE .

10.6. Довести, що для усереднення з канонічним розподілом Гіббса вірні такі формули:

$$\begin{aligned} \text{a) } kT^2 \left(\frac{\partial \overline{f_N}}{\partial T} \right)_{a, \mu} &= \overline{(f_N - \overline{f_N})(H_N - \overline{H_N})}, \\ \text{b) } kT \left(\frac{\partial \overline{f_N}}{\partial a_i} \right)_{T, \mu} &= \overline{(f_N - \overline{f_N})(A_{Ni} - \overline{A_{Ni}})}. \end{aligned} \quad (10.17)$$

10.7. Обчислити вільну енергію F , ентропію S , внутрішню енергію E , поляризацію P , тиск p та хімічний потенціал ідеального дипольного газу з функцією Гамільтона молекули (9.10) (див. Задачу (9.8)). Довести, що за відсутності електричного поля E вільна енергія газу має вигляд

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

та знайти вирази для сталих a, b, c .

10.8. Довести, що середній магнітний дипольний момент системи заряджених частинок дорівнює нулю. Магнітні дипольні моменти в частинок відсутні.

10.9. Знайти густину ймовірності значень об'єму рівноважного ідеального газу, поміщеного в довгий циліндр з рухомим поршнем. Зовнішній тиск на поршень p_o , маса поршня m_o , площа поршня σ . Застосувати до системи газ - поршень канонічний розподіл Гіббса, моделюючи зовнішню силу додатковою потенціальною енергією.

11. Великий канонічний розподіл Гіббса

Основні результати

Великий канонічний розподіл Гіббса для класичної системи однакових частинок (молекул) визначається формулами

$$w_N(x_1 \dots x_N) = e^{\frac{\Omega - H_N(x_1 \dots x_N) + \mu N}{kT}}, \quad \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{\nu N} N!} \int dx_1 \dots dx_N w_N(x_1 \dots x_N) = 1, \quad (11.1)$$

Тут $H_N(x_1 \dots x_N)$ - функція Гамільтона системи; x_a - сукупність координат та імпульсів a -ї молекули; dx_a - добуток диференціалів координат та імпульсів a -ї молекули, $h = 2\pi\hbar$ - стала Планка; ν - кількість ступенів свободи однієї молекули. Величина Ω забезпечує виконання умови нормування й обчислюється за формулами

$$\Omega(T, a, N) = -kT \ln Z(T, a, \mu), \quad Z(T, a, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N(T, a) e^{\frac{\mu N}{kT}}, \quad (11.2)$$

де $a = (a_1 \dots a_n)$ - зовнішні параметри системи ($a_1 \equiv V$ - об'єм системи); $Z(T, a, \mu)$ - ве-

лий статистичний інтеграл; $Z_N(T, a)$ - статистичний інтеграл, запроваджений у (10.2).

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

$$W_N = \frac{1}{h^{vN} N!} \int dx_1 \dots dx_N w_N(x_1 \dots x_N) = Z_N e^{\frac{\Omega + \mu N}{kT}}, \quad (11.3)$$

є ймовірністю того, що в системі N частинок.

Великий канонічний розподіл Гіббса можна також застосовувати для макроскопічної ізольованої системи. Можливість цього пов'язана з тим, що у випадку великої системи великий канонічний розподіл описує систему з енергією $\bar{E}$ та кількістю частинок $\bar{N}$.

Макроскопічність системи враховується за допомогою термодинамічного граничного переходу. Цей перехід полягає в тому, що $V \rightarrow \infty$, $\bar{N} \rightarrow \infty$, $\bar{E} \rightarrow \infty$, але $n = \bar{N}/V = \text{const}$, $e = \bar{E}/V = \text{const}$.

Для макроскопічної системи величина $\Omega(T, a, \mu)$, яка подається формулою (11.2), збігається з великим термодинамічним потенціалом, визначеним за внутрішньою енергією $\bar{E}$. При цьому вона знаходиться як функція власних незалежних змінних, тобто тих, які є незалежними в основному співвідношенні термодинаміки для вільної енергії

$$d\Omega = -SdT - pdV - \sum_{i=2}^n A_i da_i - Nd\mu. \quad (11.4)$$

Елементарна робота системи над оточенням визначається формулою (10.5).

Середні значення фізичних величин обчислюються за допомогою великого канонічного розподілу Гіббса за формулою

$$\overline{f_N(x_1 \dots x_N)} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{vN} N!} \int dx_1 \dots dx_N w_N(x_1 \dots x_N) f_N(x_1 \dots x_N). \quad (11.5)$$

Для макроскопічної системи вони збігаються з термодинамічними. Водночас вірні такі точні формули:

$$\bar{A}_i = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial a_i} \right)_{T, \mu}, \quad \bar{N} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{a, T}, \quad \bar{E} - \mu \bar{N} = \Omega - T \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{a, \mu}. \quad (11.6)$$

Задачі

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

11.2. Ідеальний газ точкових частинок поміщено до термостата, з яким він може обмінюватись енергією та частинками. Обчислити ймовірність W_N того, що в газі N частинок. Обчислити $\bar{N}$, ΔN .

11.3. Довести, що для усереднення з великим канонічним розподілом Гіббса вірні такі формули:

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad kT^2 \left(\frac{\partial \bar{f}_N}{\partial T} \right)_{a, \mu} &= \overline{(f_N - \bar{f}_N)(H_N - \bar{H}_N)} - \mu \overline{(f_N - \bar{f}_N)(N - \bar{N})}; \\ \text{b)} \quad kT \left(\frac{\partial \bar{f}_N}{\partial a_i} \right)_{T, \mu} &= \overline{(f_N - \bar{f}_N)(A_{Ni} - \bar{A}_{Ni})}; \\ \text{c)} \quad kT \left(\frac{\partial \bar{f}_N}{\partial \mu} \right)_{T, a} &= \overline{(f_N - \bar{f}_N)(N - \bar{N})}. \end{aligned} \quad (11.7)$$

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

Основні результати

Якщо кінетична енергія системи, поміщеної до термостата, має вигляд

$$T = \sum_{i=1}^s \frac{p_i^2}{2m_i(q)} \quad (m_i(q) \geq 0, \quad q \equiv (q_1 \dots q_s)), \quad (12.1)$$

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

$$\frac{\overline{p_i^2}}{2m_i(q)} = \frac{kT}{2}. \quad (12.2)$$

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

$$\nu = \nu_{\text{noc}} + \nu_{\text{об}} + \nu_{\text{кол}}; \quad \nu_{\text{noc}} = 3, \quad \nu_{\text{об}} = 2, 3. \quad (12.3)$$

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

$$\frac{\overline{k_i(q_i - q_{i0})^2}}{2} = \frac{kT}{2}. \quad (12.4)$$

Довгохвильові коливання частинок твердого тіла можна розглядати, вважаючи його суцільним середовищем. Нормальні коливання (осцилятори) твердого тіла поділяються на звукові та оптичні. Кожний осцилятор можна вважати плоскою монохроматичною хвилею. Кількість гілок (поляризацій) звукових коливань

3, а оптичних $3(\nu-1)$, де ν - кількість частинок в елементарній комірці кристала. Частоти оптичних осциляторів можна вважати однаковими і рівними ω_o , частоти акустичних визначаються за формулою $\omega = ck$, де k - хвильовий вектор, c – швидкість звуку. Фактично тверде тіло анізотропне, але така модель Дебая-Ейнштейна дає точні вирази для термодинамічних величин при низьких та високих температурах. Хвильові вектори зручно зробити дискретними, накладаючи на тверде тіло періодичні граничні умови. Таким чином усі осцилятори будуть пронумеровані поляризацією та хвильовим вектором. За Дебаєм, максимальний хвильовий вектор обирається 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, замінюючи суми по k інтегралами за правилом

$$\sum_k f(k) \stackrel{\text{ПГ}}{=} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k f(k). \quad (12.5)$$

Статистичну механіку можна також застосовувати до електромагнітного поля, оскільки вільне поле можна вважати системою гармонічних осциляторів. Кожний осцилятор є плоскою монохроматичною електромагнітною хвилею з частотою $\omega = ck$, де k - хвильовий вектор; c – швидкість світла. Можливі дві незалежні поляризації хвиль $\alpha = 1, 2$. Хвильові вектори зручно зробити дискретними, накладаючи на поле періодичні граничні умови. На відміну від твердого тіла значення хвильового вектора k для поля не обмежене. Після закінчення обчислень слід виконати термодинамічний граничний перехід, замінюючи суми по k інтегралами за правилом (12.5).

Задачі

12.1. Обчислити теплоємність ідеального газу, який складається з триатомних молекул.

12.2. Знайти спектральну густину енергії та теплоємність твердого тіла, розглядаючи його як однорідне суцільне середовище. Частоту коливань обмежити за Дебаєм.

12.3. Обчислити спектральну густину $e(T, \omega)$ внутрішньої енергії рівноважного електромагнітного поля (чорного випромінювання), яка визначається формулою

$$E(T, V) = V \int_0^{+\infty} d\omega e(T, \omega). \quad (12.6)$$

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

Основні результати

Число частинок ідеального газу n_m у стані з даною хвильовою функцією ψ_m називається числом заповнення. Тут 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 визначаються формулою

$$\bar{n}_m = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_m - \mu}{kT}} \pm 1} \quad (13.1)$$

(розподіли Фермі-Дірака та Бозе-Ейнштейна). Верхній знак тут і далі у формулах відповідає випадку ферміонів, а нижній – випадку бозонів. У (13.1) ϵ_m - енергія частинки у стані з хвильовою функцією ψ_m ; T, μ - температура та хімічний потенціал термостата. Для випадку бозонів

$$\mu < \epsilon_{\min} \quad (\epsilon_{\min} = \min_m \epsilon_m). \quad (13.2)$$

Великий термодинамічний потенціал Ω , внутрішня енергія E та число частинок N рівноважного квантового газу визначаються формулами

$$\Omega \stackrel{\text{ТГ}}{=} \mp kT \sum_m \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \epsilon_m}{kT}} \right), \quad E \stackrel{\text{ТГ}}{=} \sum_m \frac{\epsilon_m}{e^{\frac{\epsilon_m - \mu}{kT}} \pm 1}, \quad N \stackrel{\text{ТГ}}{=} \sum_m \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_m - \mu}{kT}} \pm 1}. \quad (13.3)$$

За допомогою густини одночастинкових станів

$$g_1(\epsilon) = \sum_m \delta(\epsilon - \epsilon_m) \quad (13.4)$$

співвідношення (13.5) можна записати у вигляді

$$\Omega \stackrel{\text{ТГ}}{=} \mp kT \int d\epsilon g_1(\epsilon) \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \epsilon}{kT}} \right), \quad E \stackrel{\text{ТГ}}{=} \int \frac{\epsilon g_1(\epsilon) d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} \pm 1}, \quad N \stackrel{\text{ТГ}}{=} \int \frac{g_1(\epsilon) d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} \pm 1}. \quad (13.5)$$

За відсутності зовнішнього поля можна обрати $m = (\vec{p}, \alpha)$, де $\vec{p}$ - імпульс частинки; α - внутрішнє дискретне квантове число (проекція спіну на вісь z , поляризація). Зручно використовувати періодичні граничні умови, що веде до таких дискретних значень імпульсу $\vec{p}$:

$$\vec{p} = \frac{h\vec{n}}{\sqrt[3]{V}} \quad (h \equiv 2\pi\hbar, \quad n_i \in Z), \quad (13.6)$$

де $\vec{n}$ - вектор з цілочисловими складовими. Після закінчення обчислень слід виконати термодинамічний перехід, замінюючи суми по $\vec{p}$ за правилом

$$\sum_p f(\vec{p}) \stackrel{\text{ТГ}}{=} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p f(\vec{p}). \quad (13.7)$$

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

$$\begin{aligned} \Omega &= \mp kT \sum_{\alpha} \int d^3 p \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon_{p\alpha}}{kT}} \right), & E &= V \sum_{\alpha} \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\varepsilon_{p\alpha}}{e^{\frac{\varepsilon_{p\alpha} - \mu}{kT}} \pm 1}, \\ N &= V \sum_{\alpha} \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{p\alpha} - \mu}{kT}} \pm 1}. \end{aligned} \quad (13.8)$$

Для точкових частинок часто використовується модель, в якій $\varepsilon_{p\alpha} = c_{\alpha} p^n$, що дає

$$g_1(\varepsilon) \stackrel{\text{ТГ}}{=} \frac{4\pi V \varepsilon^{\frac{3-n}{n}}}{nh^3} \sum_{\alpha} \frac{1}{c_{\alpha}^{\frac{3}{n}}} \quad (\varepsilon_{p\alpha} = c_{\alpha} p^n). \quad (13.9)$$

У випадку, коли $\max_{p,\alpha} \varepsilon_{p\alpha} = \infty$, омега-потенціал Ω пов'язаний з внутрішньою енергією E формулою

$$\Omega = -\frac{n}{3} E \quad (\varepsilon_{p\alpha} = c_{\alpha} p^n). \quad (13.10)$$

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 називається бoльцманівським. Хімічний потенціал такого газу $\mu(T, n)$ можна розрахувати за формулами

$$\mu = kT \ln \eta, \quad nh^3 V \stackrel{\text{ТГ}}{=} \sum_m \frac{\eta}{e^{\frac{\varepsilon_m}{kT}} \pm \eta}. \quad (13.11)$$

Перша з них є визначенням величини η , а друга – рівнянням для неї. Варто зазначити, що функція $\eta(T, n)$ розкладається по цілих степенях n , але $\mu(T, n) \xrightarrow{n \rightarrow 0} -\infty$.

У випадку, коли енергія частинки $\varepsilon_{p\alpha}$ не залежить від сталої Планка h , розвинення по n є одночасно розвиненням по степенях h^3 і дозволяє побудувати квазікласичне наближення. Таким шляхом (13.11) дає

$$\eta(T, n) = \eta_1 + \eta_2 + O(n^3); \quad \eta_1 \stackrel{\text{ТГ}}{=} \frac{nV}{Z_1(T)}, \quad \eta_2 \stackrel{\text{ТГ}}{=} \pm \frac{Z_1(T/2)}{Z_1(T)} \eta_1^2, \quad (13.12)$$

де $Z_1(T)$ є одночастинковою статистичною сумою

$$Z_1(T) = \sum_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}. \quad (13.13)$$

Тепер внутрішня енергія E та великий термодинамічний потенціал Ω розраховуються за формулами

$$\Omega \stackrel{\text{ТГ}}{=} \mp kT \sum_m \ln \left(1 \pm \eta e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} \right), \quad E \stackrel{\text{ТГ}}{=} \sum_m \frac{\eta \varepsilon_m}{e^{\frac{\varepsilon_m}{kT}} \pm \eta}. \quad (13.14)$$

Середні числа заповнення для больцманівського ідеального газу визначаються розподілом Больцмана

$$\bar{n}_m = \eta_1 e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} + O(n^2). \quad (13.15)$$

Задачі

13.1.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 $\varepsilon_{p\sigma} = \varepsilon_p = p^2/2m$. Довести, що в наведеній формулі стала h збігається зі сталою Планка $h = 2\pi\hbar$.

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

13.3.Довести, що квантова корекція до розподілу Максвелла $w_{\text{кл}}(\vec{p})$ подається формулою

$$w(\vec{p}) = w_{\text{кл}}(\vec{p}) \pm \frac{nh^3}{(2s+1)2^{3/2}(2\pi mkT)^3} \left(e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} - 2^{3/2} e^{-\frac{2\varepsilon_p}{kT}} \right) + O(h^6). \quad (13.16)$$

Розглянути частинки зі спіном s та енергією $\varepsilon_{p\sigma} = \varepsilon_p = p^2/2m$.

13.4.Обчислити квантову корекцію до тиску класичного ідеального газу, застосовуючи формулу (13.16) та метод скісного циліндра. Порівняти з результатом задачі 13.2.

13.5.Чи вірний метод скісного циліндра обчислення тиску для загального випадку квантового ідеального газу?

13.6.Обчислити квантову корекцію до кількості частинок, які стикаються з одиницею площі стінки посудини за одиницю часу в класичному ідеальному газі, застосовуючи формулу (13.16) та метод скісного циліндра.

13.7.Обчислити внутрішню енергію $E(T,V)$, середню кількість частинок $N(T,V)$, вільну енергію $F(T,V)$, ентропію $S(T,V)$ та тиск $p(T)$ рівноважного фотонного газу, вважаючи, що його хімічний потенціал $\mu = 0$.

13.8.Обчислити спектральну густину $e(T,\omega)$ внутрішньої енергії чорного випромінювання, яка визначається формулою (12.6). Порівняти з результатом задачі 12.3.

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

13.10.Довести, що хімічний потенціал та внутрішня енергія ідеального больцманівського газу для частинок з енергією $\varepsilon_{p\alpha} = \varepsilon_p + \Delta\varepsilon_{p\alpha}$, $\varepsilon_p \equiv p^2/2m$ мають вигляд

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

$$E^{\text{тг}} \equiv VnkT \frac{\partial \ln Z_1(T)}{\partial T} + O(n^2) = \frac{3}{2} VnkT + VnkT \frac{\partial \ln Z_{\text{вн}}(T)}{\partial T} + O(n^2), \quad (13.17)$$

де запроваджена внутрішня статистична сума частинки

$$Z_{\text{вн}}(T) = \sum_{\alpha} e^{-\frac{\Delta\varepsilon_{\alpha}}{kT}}. \quad (13.18)$$

13.11.Довести, що вільна енергія ідеального больцманівського газу для частинок з енергією $\varepsilon_{p\alpha} = \varepsilon_p + \Delta\varepsilon_{p\alpha}$, $\varepsilon_p \equiv p^2/2m$ має вигляд

$$F^{\text{тг}} \equiv -VnkT \ln \frac{eZ_1(T)}{nV} + O(n^2) = -VnkT \ln \frac{e(2\pi mkT)^{3/2} Z_{\text{вн}}(T)}{nh^3} + O(n^2). \quad (13.19)$$

13.12.Обчислити вільну енергію F та магнітний момент $\mathbf{m}$ ідеального больцманівського газу частинок спіну $s=1/2$, які мають магнітний дипольний момент μ_o . Оператор магнітного моменту частинки $\hat{\mathbf{m}}_n$ пов'язаний з оператором її спіну $\hat{s}_n$ формулою

$$\hat{\mathbf{m}}_n = \frac{\mu_o}{s\hbar} \hat{s}_n. \quad (13.20)$$

Для електрона $\mu_o = -e\hbar/2mc$, де e - абсолютна величина заряду електрона; m - його маса.

14. Квантові ідеальні гази. Низькі температури

Основні результати

При $T=0$ середні числа заповнення $\bar{n}_{p\sigma}$ для ідеального фермі-газу частинок спіну $s=1/2$ з енергією $\varepsilon_{p\sigma} = \varepsilon_p = p^2/2m$ подаються формулою

$$\bar{n}_{p\sigma} = \begin{cases} 1, & p < p_F \\ 0, & p > p_F \end{cases} \quad (T=0, p_F = \sqrt{2m\mu}), \quad (14.1)$$

де p_F - імпульс Фермі. У термодинамічній границі це відповідає такій густині ймовірності значень імпульсу частинки газу

$$w(\vec{p}) = \frac{2}{nh^3} \begin{cases} 1, & p < p_F \\ 0, & p > p_F \end{cases} \quad (T=0). \quad (14.2)$$

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

$$\int_0^{\infty} \frac{\varphi(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} = \int_0^{\mu} d\varepsilon \varphi(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} \varphi'(\mu) (kT)^2 + O(T^4), \quad (14.3)$$

де $\varphi(\varepsilon)$ - деяка функція. Серед іншого вірні такі вирази для хімічного потенціалу та внутрішньої енергії газу

$$\mu = \mu_0 - \frac{a}{6} T^2 n^{-2/3} + O(T^4), \quad E = E_0 + \frac{a}{2} V T^2 n^{1/3} + O(T^4) \quad (a = \frac{\pi^{2/3} m k^2}{3^{2/3} \hbar^2}) \quad (14.4)$$

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

При $T < T_o$ середнє число заповнення $\bar{n}_o$ одночастинкового стану з імпульсом $\vec{p}=0$ ідеального бозе-газу є макроскопічним

$$\bar{n}_o \equiv n_o V, \quad n_o = \left(1 - \left(\frac{T}{T_o} \right)^{3/2} \right) n \quad (n = \frac{N}{V}) \quad (14.5)$$

(бозе-конденсація). Температура переходу T_o визначається формулою

$$T_o = \frac{n^{2/3} \hbar^2}{2^{5/3} \pi^{2/3} m b_1} \quad (b_{2\alpha} \equiv \int_0^{\infty} \frac{x^\alpha dx}{e^x + 1}). \quad (14.6)$$

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

$$\mu = 0, \quad E = bVT^{5/2} \quad (b \equiv \frac{2^{5/2} \pi m^{3/2} k^{5/2} b_3}{h^3}, T < T_o). \quad (14.7)$$

Термодинамічні величини бозе-газу при $T > T_o$ можуть бути розраховані біля точки переходу за допомогою формул:

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^{x+t} - 1} = b_1 - \pi t^{1/2}, \quad \int_0^{+\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^{x+t} - 1} = b_3 - \frac{3b_1}{2}t + \pi t^{3/2} \quad (t \ll 1). \quad (14.8)$$

Це дає такий вираз для хімічного потенціалу бозе-газу при $T \rightarrow T_o + 0$

$$\mu = -\frac{9b_1^2 k (T - T_o)^2}{4\pi^2 T_o}. \quad (14.9)$$

Задачі

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

14.2.Знайти кількість частинок, які стикаються з одиницею площі стінки посудини за одиницю часу в ідеальному фермі-газі при $T=0$, застосовуючи метод скісного циліндра.

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

14.4.Обчислити вільну енергію F , ентропію S та тиск p ідеального бозе-газу в області конденсації.

14.5.Довести, що внутрішня енергія ідеального бозе-газу при $T \rightarrow T_o + 0$ визначається формулою

$$E = bVT^{5/2} - \frac{27b_1^2 k (T - T_o)^2}{8\pi^2 T_o}. \quad (14.10)$$

14.6.Обчислити вільну енергію F , тиск p та ентропію ідеального бозе-газу при $T \rightarrow T_o + 0$.

14.7.Обчислити при $T < T_o$, $T \rightarrow T_o + 0$, $T \gg T_o$ теплоємність C_v ідеального бозе-газу. Побудувати графік її залежності від температури при фіксованій густині газу n .

15. Термодинаміка магнетиків та діелектриків

Основні результати

Вираз для елементарної роботи магнетика залежить від визначення внутрішньої енергії. Якщо внутрішня енергія визначається формулою

$$E \equiv \overline{H_N(\vec{H})} \quad (15.1)$$

($H_N(\vec{H})$ - функція Гамільтона системи як зовнішнього магнітного поля $\vec{H}$), то елементарна робота має вигляд

$$\delta R = pdV + \vec{m}d\vec{H}, \quad \vec{m} \equiv - \frac{\partial \overline{H_N(\vec{H})}}{\partial \vec{H}}. \quad (15.2)$$

де $\vec{m}$ - магнітний дипольний момент системи. Відповідно до I закону термодинаміки інші визначення внутрішньої енергії E вимагають інших виразів для елементарної роботи δR

$$\delta Q + \delta Z = dE + \delta R = dE_1 + \delta R_1. \quad (15.3)$$

Наприклад, можна використовувати внутрішню енергію E_1

$$E_1 = E + \vec{m}\vec{H}, \quad \delta R_1 = pdV - \vec{H}d\vec{m}, \quad (15.4)$$

яка не містить енергії магнетика в зовнішньому полі. У перелічених випадках основні співвідношення термодинаміки мають вигляд

$$dE = TdS - PdV - \vec{m}d\vec{H} + \mu dN, \quad dE_1 = TdS - PdV + \vec{H}d\vec{m} + \mu dN. \quad (15.5)$$

У подальшому обмежимося ізотропними системами, для яких $\vec{m} \parallel \vec{H}$ і (15.5) переписується у формі

$$dE = TdS - pdV - \mathbf{m}d\mathbf{H} + \mu dN, \quad dE_1 = TdS - pdV + \mathbf{H}d\mathbf{m} + \mu dN \\ (\vec{H} = \vec{n}\mathbf{H}, \quad \mathbf{H} > 0, \quad \mathbf{m} \equiv \vec{n}\vec{m}). \quad (15.6)$$

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

Виходячи з E , E_1 , можна запровадити відповідні вільні енергії

$$F = E - TS, \quad F_1 = E_1 - TS, \quad (15.7)$$

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

$$dF = -SdT - pdV - \mathbf{m}d\mathbf{H} + \mu dN, \quad dF_1 = -SdT - pdV + \mathbf{H}d\mathbf{m} + \mu dN \quad (15.8)$$

Основні співвідношення термодинаміки (15.6) у термінах питомих величин мають вигляд

$$de = Tds - Md\mathbf{H} + \mu dn, \quad de_1 = Tds + \mathbf{H}dM + \mu dn \quad (\mathbf{m} \equiv MV), \quad (15.9)$$

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

$$e + p = Ts + \mu n, \quad (15.10)$$

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

До внутрішньої енергії магнетика можна включити енергію зовнішнього поля

$$e_2 = e_1 + \frac{\mathbf{H}^2}{8\pi}, \quad (15.11)$$

що веде до такого основного співвідношення термодинаміки для e_2 :

$$de_2 = Tds + \frac{1}{4\pi} \mathbf{H}d\mathbf{B} + \mu dn \quad (\vec{B} \equiv \vec{\mathbf{H}} + 4\pi\vec{M}) \quad (15.12)$$

($\vec{B}$ - магнітна індукція).

Функції $p(T, V, N, \mathbf{H})$, $\mathbf{m}(T, V, N, \mathbf{H})$ є термічними рівняннями стану магнетика. У слабких полях друга з них має структуру

$$\mathbf{m}(T, V, N, \mathbf{H}) = V \chi \left(T, \frac{N}{V} \right) \mathbf{H}, \quad (15.13)$$

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

$$\chi(T, n) = \alpha \frac{n}{T} \quad (\alpha > 0), \quad (15.14)$$

а для ідеального діаманетика

$$\chi(T, n) = -\beta n \quad (\beta > 0). \quad (15.15)$$

Перелічене з невеликими змінами вірне для діелектриків. Вираз для елементарної роботи діелектрика залежить від визначення його внутрішньої енергії. Якщо внутрішня енергія визначається формулою

$$E \stackrel{\text{тр}}{=} H_N(\vec{\mathbf{E}}), \quad (15.16)$$

($H_N(\vec{\mathbf{E}})$ - функція Гамільтона системи як функція зовнішнього електричного поля $\vec{\mathbf{E}}$), то елементарна робота має вигляд

$$\delta R = p dV + \vec{\mathbf{p}} d\vec{\mathbf{E}}, \quad \vec{\mathbf{p}} \stackrel{\text{тр}}{=} - \frac{\partial H_N(\vec{\mathbf{E}})}{\partial \vec{\mathbf{E}}}, \quad (15.17)$$

де $\vec{\mathbf{p}}$ - електричний дипольний момент системи. Основне співвідношення термодинаміки для E_1 для ізотропної системи має вигляд

$$dE = TdS - p dV - \mathbf{p} d\mathbf{E} + \mu dN \quad (\vec{\mathbf{E}} = \bar{n} \mathbf{E}, \quad \mathbf{E} > 0, \quad \mathbf{p} \equiv \bar{n} \vec{\mathbf{p}}). \quad (15.18)$$

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

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

$$E_1 = E + \mathbf{p} \mathbf{E}, \quad F_1 = E_1 - TS, \quad \delta R_1 = p dV - \mathbf{E} d\mathbf{p}, \quad (15.19)$$

що веде до таких основних співвідношень термодинаміки:

$$dE_1 = TdS - P dV - \mathbf{E} d\mathbf{p} + \mu dN, \quad dF_1 = -S dT - P dV + \mathbf{E} d\mathbf{p} + \mu dN. \quad (15.20)$$

(ми знов обмежились розглядом ізотропного випадку).

Основне співвідношення термодинаміки (15.18) у термінах питомих величин має вигляд

$$de = Tds - P d\mathbf{E} + \mu dn, \quad (\mathbf{p} \equiv P \mathbf{V}), \quad (15.21)$$

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

$$e + p = Ts + \mu n. \quad (15.22)$$

До внутрішньої енергії діелектрика можна включити енергію зовнішнього поля

$$e_2 = e_1 + \frac{\mathbf{E}^2}{8\pi}, \quad (15.11)$$

що веде до такого основного співвідношення термодинаміки для e_2

$$de_2 = Tds + \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} d\mathbf{D} + \mu dn \quad (\bar{\mathbf{D}} \equiv \bar{\mathbf{E}} + 4\pi \bar{\mathbf{P}}) \quad (15.12)$$

($\bar{\mathbf{D}}$ - електрична індукція).

Функції $p(T, V, N, \mathbf{E})$, $P(T, V, N, \mathbf{E})$ є термічними рівняннями стану діелектрика. У слабких полях друга з них має структуру

$$P(T, V, N, \mathbf{E}) = V \kappa \left(T, \frac{N}{V} \right) \mathbf{E}, \quad (15.21)$$

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

$$\kappa(T, n) = \alpha \frac{n}{T} \quad (\alpha > 0), \quad (15.22)$$

а для ідеального неполярного діелектрика

$$\kappa(T, n) = \beta n \quad (\beta > 0). \quad (15.23)$$

Властивості системи в зовнішньому магнітному або електричному полі описуються термодинамічними коефіцієнтами. Коефіцієнт об'ємного розширення α_{bc} , термічний коефіцієнт тиску β_{bc} , стисливість γ_{bc} , теплота зміни об'єму δ_{bc} , теплоємність $\mathbf{C}_{bc}$, теплота зміни магнітного поля ε_{bc} , теплота зміни електричного поля ε_{bc}^e , магнітна сприйнятливість χ_{bc} , діелектрична сприйнятливість κ_{bc} , λ_{bc} - коефіцієнт магнітострикції, λ_{bc}^e - коефіцієнт електрострикції визначаються формулами.

$$\begin{aligned} \alpha_b &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{b,c,N}, & \beta_b &= \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{b,c,N}, & \gamma_b &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{b,c,N}, \\ \delta_b &= \left(\frac{\delta Q}{dV} \right)_{b,c,N}, & \mathbf{C}_b &= \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{b,c,N}, & \varepsilon_{bc} &= \left(\frac{\delta Q}{d\mathbf{H}} \right)_{b,c,N}, \\ \varepsilon_{bc}^e &= \left(\frac{\delta Q}{d\mathbf{E}} \right)_{b,c,N}, & \chi_{bc} &= \left(\frac{\partial M}{\partial \mathbf{H}} \right)_{b,c,N}, & \kappa_{bc} &= \left(\frac{\partial P}{\partial \mathbf{E}} \right)_{b,c,N}, \\ \lambda_{bc} &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathbf{H}} \right)_{b,c,N}, & \lambda_{bc}^e &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathbf{E}} \right)_{b,c,N}, \end{aligned} \quad (15.24)$$

де b, c - довільні термодинамічні величини. При обчисленні цих похідних вважаються сталими величини b, c, N , що визначає процес, який вони характеризують. В адіабатному процесі за визначенням $\delta Q = 0$, $\delta Z = 0$ і як індекс b використовується S - ентропія, що стає зрозумілим з II закону термодинаміки.

Задачі

15.1. Для ідеального парамагнетика обчислити вільну енергію $F_1(T, V, N, \mathbf{m})$, ентропію $S(T, V, N, \mathbf{m})$, внутрішню енергію $E_1(T, V, N, \mathbf{m})$, тиск $p(T, V, N, \mathbf{m})$ і теплоємності $C_{V\mathbf{H}}$, $C_{V\mathbf{m}}$. Вказані термодинамічні величини за відсутності магнітного поля $F_o(T, V, N)$, $S_o(T, V, N)$, $E_o(T, V, N)$, $p_o(T, V, N)$ відомі.

15.2. Для ідеального діамгнетика обчислити вільну енергію $F_1(T, V, N, \mathbf{m})$, ентропію $S(T, V, N, \mathbf{m})$, внутрішню енергію $E_1(T, V, N, \mathbf{m})$, тиск $p(T, V, N, \mathbf{m})$ і теплоємності $C_{V\mathbf{H}}$, $C_{V\mathbf{m}}$. Вказані термодинамічні величини за відсутності магнітного поля $F_o(T, V, N)$, $S_o(T, V, N)$, $E_o(T, V, N)$, $p_o(T, V, N)$ відомі.

15.3. Використовуючи яacobіани, обчислити величини $C_{V\mathbf{m}}$, $\alpha_{S\mathbf{m}}$, $\beta_{S\mathbf{H}}$, $\gamma_{T\mathbf{m}}$. Відомі функції $\mathbf{m}(T, V, N, \mathbf{H})$, $C_{V\mathbf{H}}(T, V, N, \mathbf{H})$, $p(T, V, N, \mathbf{H})$. Конкретизувати отримані результати для ідеальних пара- та діамгнетиків.

15.4. Обчислити коефіцієнт магнітострикції системи λ_{Sp} . Відомі функції $\mathbf{m}(T, V, N, \mathbf{H})$, $C_{V\mathbf{H}}(T, V, N, \mathbf{H})$, $p(T, V, N, \mathbf{H})$. Конкретизувати отриманий результат для ідеальних пара- і діамгнетиків.

15.5. Внутрішня енергія магнетика $E_1(T, V, N, \mathbf{m})$ не залежить від $\mathbf{m}$. Довести, що його магнітна сприйнятливість має вигляд $\chi_{TV}|_{\mathbf{H}=0} = \frac{1}{T} f\left(\frac{N}{V}\right)$, де $f(n)$ - довільна функція густини.

15.6. Обчислити величину $\left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{H}}\right)_{S, P, N}$, яка характеризує зміну температури магнетика при адіабатичному розмагнічуванні. Відомі функції $\mathbf{m}(T, V, N, \mathbf{H})$, $C_{V\mathbf{H}}(T, V, N, \mathbf{H})$, $p(T, V, N, \mathbf{H})$. Конкретизувати отримані результати для ідеальних пара – і діамгнетиків.

15.7. Для досконалого ідеального полярного діелектрика обчислити вільну енергію $F_1(T, V, N, \mathbf{p})$, ентропію $S(T, V, N, \mathbf{p})$, внутрішню енергію $E_1(T, V, N, \mathbf{p})$, тиск $p(T, V, N, \mathbf{p})$ та теплоємності $C_{V\mathbf{E}}$, $C_{V\mathbf{p}}$. Вказані термодинамічні величини за відсутності електричного поля $F_o(T, V, N)$, $S_o(T, V, N)$, $E_o(T, V, N)$, $p_o(T, V, N)$ відомі.

15.8. Для ідеального неполярного діелектрика обчислити вільну енергію $F_1(T, V, N, \mathbf{p})$, ентропію $S(T, V, N, \mathbf{p})$, внутрішню енергію $E_1(T, V, N, \mathbf{p})$, тиск $p(T, V, N, \mathbf{p})$ та теплоємності C_{VE} , C_{VP} . Вказані термодинамічні величини за відсутності електричного поля $F_o(T, V, N)$, $S_o(T, V, N)$, $E_o(T, V, N)$, $p_o(T, V, N)$ відомі.

15.9. Використовуючи яacobіани, обчислити величини C_{pp} , α_{sp} , β_{vp} , γ_{sp} . Відомі функції $\mathbf{p}(T, V, N, \mathbf{E})$, $C_{VE}(T, V, N, \mathbf{E})$, $p(T, V, N, \mathbf{E})$. Конкретизувати отриманий результат для ідеальних полярних та неполярних діелектриків.

15.10. Обчислити коефіцієнт електрострикції системи λ_{sp}^e . Відомі функції $\mathbf{p}(T, V, N, \mathbf{E})$, $C_{VE}(T, V, N, \mathbf{E})$, $p(T, V, N, \mathbf{E})$. Конкретизувати отриманий результат для полярного та неполярного діелектриків.

15.11. Знайти кількість тепла, отриманого діелектриком при увімкненні електричного поля в процесі з $T, V, N = const$. Відома діелектрична сприйнятливість системи $\kappa(T, V, N)$. Конкретизувати отриманий результат для ідеальних полярного та неполярного діелектриків.

15.12. Діелектрична сприйнятливість газу κ та його тиск p_o за відсутності електричного поля подаються при малій густині n формулами

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

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

15.13. Діелектрична проникність діелектрика $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$ подається формулою Клаузіуса – Мосотті

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

де α - додатна стала. Чи спостерігаються в цій системі при $S, p = const$:

а) електрострикція;

б) охолодження при вимкненні електричного поля.

15.14. Використовуючи яacobіани, довести для довільного діелектрика тотожність

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

15.15. Обчислити зміну вільної енергії діелектрика F та F_1 при увімкненні електричного поля $\mathbf{E}$ в процесі з $T, V = const$.

15.16.Обчислити зміну внутрішньої енергії діелектрика E та E_1 при увімкненні електричного поля $\mathbf{E}$ в процесі з $T, V = const$.

16. Термодинаміка двокомпонентних систем

Основні результати

Основні співвідношення термодинаміки для внутрішньої енергії E , вільної енергії F та термодинамічного потенціалу Гіббса Φ для двокомпонентної системи мають вигляд

$$\begin{aligned} dE &= TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2, \quad dF = -SdT - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2, \\ d\Phi &= -SdT + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2, \end{aligned} \quad (16.1)$$

оскільки ці потенціали визначаються звичайними формулами (2.4).

Залежність термодинамічних величин від числа частинок та об'єму визначаються формулами типу

$$\begin{aligned} E(T, V, N_1, N_2): \quad E(T, V, n_1 V, n_2 V) &= V e(T, n_1, n_2) \quad (N_i = n_i V); \\ E(T, p, N_1, N_2): \quad E(T, p, N_1, c N_1) &= N_1 \tilde{E}(T, p, c) \quad (N_2 = c N_1); \\ p(T, V, N_1, N_2): \quad p(T, V, n_1 V, n_2 V) &\equiv p(T, n_1, n_2). \end{aligned} \quad (16.2)$$

Основне співвідношення термодинаміки в термінах питомих величин має вигляд

$$de = Tds + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2. \quad (16.3)$$

При цьому має місце співвідношення

$$e + p = Ts + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2, \quad (16.4)$$

яке дає співвідношення Гіббса-Дюгема

$$dp = s dT + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2, \quad (16.5)$$

яке можна використовувати як основне співвідношення термодинаміки для хімічних потенціалів.

Для потенціалів Φ та Ω вірні співвідношення

$$\Phi = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2, \quad \Omega = -pV. \quad (16.6)$$

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

$$\begin{aligned} F(T, V, N_1, N_2) &= F_{10}(T, V, N_1) + F_{20}(T, V, N_2), \\ S(T, V, N_1, N_2) &= S_{10}(T, V, N_1) + S_{20}(T, V, N_2), \\ E(T, V, N_1, N_2) &= E_{10}(T, V, N_1) + E_{20}(T, V, N_2), \\ \Phi(T, V, N_1, N_2) &= \Phi_{10}(T, V, N_1) + \Phi_{20}(T, V, N_2), \\ p(T, V, N_1, N_2) &= p_{10}(T, V, N_1) + p_{20}(T, V, N_2), \\ \mu_i(T, V, N_1, N_2) &= \mu_{i0}(T, V, N_i), \end{aligned} \quad (16.7)$$

де справа стоять відповідні величини для досконалого ідеального газу

$$\begin{aligned}
 F_{i0}(T, V, N) &= N \left[b_i + T(c_i - a_i) - c_i T \ln T - kT \ln \frac{V}{N} \right], \\
 S_{i0}(T, V, N) &= N \left(c_i \ln T + k \ln \frac{V}{N} + a_i \right), \quad E_{i0}(T, V, N) = N(c_i T + b_i), \\
 \Phi_{i0}(T, V, N) &= N \mu_{i0}(T, V, N), \quad p_{i0}(T, V, N) = \frac{kTN}{V}, \\
 \mu_{i0}(T, V, N) &= b_i + T(c_i - a_i + k) - c_i T \ln T - kT \ln \frac{V}{N}.
 \end{aligned} \tag{16.8}$$

Водночас використання незалежних змінних T, p, N_1, N_2 веде до співвідношень

$$\begin{aligned}
 \mu_i(T, p, N_1, N_2) &= \mu_{i0}(T, p, N_i) + kT \ln \frac{N_i}{N_1 + N_2}, \\
 \Phi(T, p, N_1, N_2) &= N_1 \mu_1(T, p, N_1, N_2) + N_2 \mu_2(T, p, N_1, N_2) = \\
 &= \Phi_{10}(T, p, N_1) + \Phi_{20}(T, p, N_2) + kN_1 T \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + kN_2 T \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2},
 \end{aligned} \tag{16.9}$$

де p - повний тиск у системі.

Важливою є модель слабкого розчину, в якому $N_2 = cN_1$, $c \rightarrow 0$. У цій ситуації компонента 1 - це розчинник, а компонента 2 - це речовина, яка розчиняється. Для такої системи перші члени розвинення термодинамічного потенціалу Гіббса $\Phi(T, p, c, N_1)$ за степенями концентрації c мають вигляд

$$\Phi(T, p, c, N_1) = N_1 \left[\mu(T, p) + kTc \ln c + c\alpha(T, p) + c^2 \beta(T, p) \right], \tag{16.10}$$

де $\mu(T, p)$, $\alpha(T, p)$, $\beta(T, p)$ - деякі функції. Хімічні потенціали компонент цієї системи визначаються формулами

$$\begin{aligned}
 \mu_1(T, p, c) &= \mu(T, p) - kTc - \beta(T, p)c^2, \\
 \mu_2(T, p, c) &= kT + \alpha(T, p) + 2c\beta(T, p).
 \end{aligned} \tag{16.11}$$

Іншою важливою моделлю є регулярні розчини, хімічні потенціали компонент яких мають вигляд

$$\begin{aligned}
 \mu_1(T, p, N_1, N_2) &= \mu_{10}(T, p) + kT \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + \alpha \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)^2, \\
 \mu_2(T, p, N_1, N_2) &= \mu_{20}(T, p) + kT \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} + \alpha \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right)^2,
 \end{aligned} \tag{16.12}$$

де α - деяка стала. При $\alpha = 0$ ця система є ідеальним розчином.

Задачі

16.1. Знайти функції $\mu(T, p)$, $\alpha(T, p)$, $\beta(T, p)$, які визначають властивості слабкого розчину, для випадку ідеального розчину.

16.2. Знайти функції $\mu(T, p)$, $\alpha(T, p)$, $\beta(T, p)$, які визначають властивості слабкого розчину, для випадку регулярного розчину.

16.3. Обчислити стисливість слабкого розчину

$$\chi_{Tc} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, c, N_1}, \quad (16.13)$$

врахувавши, що концентрація розчину $c \rightarrow 0$.

16.4. Обчислити коефіцієнт об'ємного розширення слабкого розчину

$$\alpha_{pc} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, c, N_1}, \quad (16.14)$$

врахувавши, що концентрація розчину $c \rightarrow 0$.

16.5. Обчислити термічний коефіцієнт тиску слабкого розчину

$$\beta_{Sc} = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{S, c, N_1}, \quad (16.15)$$

врахувавши, що концентрація розчину $c \rightarrow 0$.

16.6. Два слабких розчини розділені перегородкою, що пропускає тільки молекули розчинника. Обчислити різницю тиску $\Delta p = p' - p$ по обидва боки перегородки залежно від малої концентрації розчинів $\Delta c = c' - c$.

16.7. Дві фази одного слабкого розчину знаходяться в рівновазі. Знайти зсув температури рівноваги ΔT порівняно з температурою рівноваги чистих фаз розчинника залежно від концентрацій обох розчинів.

16.8. Слабкий розчин перебуває в рівновазі з замерзлим розчинником. Нехтуючи наявністю розчиненої речовини в замерзлому розчиннику, обчислити зсув температури замерзання ΔT залежно від концентрації розчину.

16.9. Слабкий розчин перебуває в рівновазі з парою розчинника. Нехтуючи наявністю розчиненої речовини в парі, обчислити зсув температури кипіння ΔT залежно від концентрації розчину.

16.10. Слабкий розчин перебуває в рівновазі з парою розчинника. Нехтуючи наявністю розчиненої речовини у парі, обчислити зсув рівноважного тиску кипіння Δp залежно від концентрації розчину.

16.11. Два слабких розчини однієї речовини в різних розчинниках, які не змішуються, перебувають у рівновазі. Встановити зв'язок концентрацій обох розчинів.

16.12. Розріджений газ перебуває в рівновазі зі своїм розчином у деякій рідині. Знайти залежність концентрації розчину від тиску газу, нехтуючи наявністю пари розчинника. Вважати, що властивості рідини слабо залежать від тиску.

16.13. Вільна енергія двох ідеальних газів, частинки яких слабо взаємодіють між собою, має вигляд

$$F(T, V, N_1, N_2) = F_{10}(T, V, N_1) + F_{20}(T, V, N_2) + \lambda \frac{N_1 N_2}{V} \quad (16.16)$$

(λ - мала стала). Обчислити об'єм системи V та хімічні потенціали її компонент μ_1, μ_2 як функції T, V, N_1, N_2 в теорії збурень по λ .

17. Метод багаточастинкових функцій розподілу в теорії газів

Основні результати

Задача обчислення середніх значень фізичних величин за допомогою канонічного розподілу Гіббса (див. формулу (10.7)) спрощується 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

$$\begin{aligned} \overline{\sum_{1 \leq a \leq N} A_1(x_a)} &= \frac{1}{h^v} \int dx_1 f_{1N}(x_1) A_1(x_1), \\ \overline{\sum_{1 \leq a < b \leq N} A_2(x_a, x_b)} &= \frac{1}{2h^{2v}} \int dx_1 dx_2 f_{2N}(x_1, x_2) A_2(x_1, x_2) \end{aligned} \quad (17.1)$$

де запроваджені одночастинкова $f_{1N}(x_1)$ та двочастинкова $f_{2N}(x_1, x_2)$ функції розподілу. Вони та їх узагальнення $f_{mN}(x_1 \dots x_m)$ (m - частинкова функція розподілу) визначаються через канонічний розподіл Гіббса формулою

$$f_{mN}(x_1 \dots x_s) = \frac{1}{h^{v(N-m)} (N-m)!} \int dx_{m+1} \dots dx_N w_N(x_1 \dots x_m, x_{m+1} \dots x_N)$$

і пропорційні густині ймовірності значень $x_1 \dots x_m$. Для ідеального газу $f_{1N}(x_1)$ збігається з розподілом Максвелла-Больцмана (9.2), а

$$f_{2N}(x_1, x_2) \stackrel{\text{ПГ}}{=} f_{1N}(x_1) f_{1N}(x_2) \quad (17.2)$$

Обмежимося у подальшому розглядом системи N точкових частинок у відсутності зовнішнього поля. Функція Гамільтона такої системи має вигляд

$$H_N = H_{N0} + H_{N1} \equiv \sum_{1 \leq a \leq N} \frac{\vec{p}_a^2}{2m} + \sum_{1 \leq a < b \leq N} \Phi(|\vec{x}_a - \vec{x}_b|). \quad (17.3)$$

В такому випадку m - частинкова функція розподілу f_{mN} має структуру

$$f_{mN}(x_1 \dots x_m) = w(\vec{p}_1) \dots w(\vec{p}_m) \varphi_{mN}(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_m), \quad (17.4)$$

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} в термодинамічній границі є трансляційно інваріантними, тобто, наприклад,

$$\varphi_{1N}(\vec{x}_1) \stackrel{\text{TF}}{=} nh^3, \quad \varphi_{2N}(x_1, x_2) \stackrel{\text{TF}}{=} g(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|) h^6, \quad (17.5)$$

де $g(r)$ - деяка функція $r \equiv |\vec{x}|$.

Боголюбовим була розроблена теорія збурень для обчислення функцій φ_{mN} у випадку газу малої густини n , яка дає наступний вираз для функції $g(r)$

$$g(|\vec{x}|) = n^2 \left\{ 1 + f(|\vec{x}|) \right\} \left\{ 1 + n \int d^3x' f(|\vec{x}'|) f(|\vec{x} + \vec{x}'|) + O(n^2) \right\}, \quad (17.6)$$

де запроваджена допоміжна функція

$$f(r) = e^{\frac{\Phi(r)}{kT}} - 1. \quad (17.7)$$

Через функцію $g(r)$ можна виразити усі термодинамічні величини, використовуючи точні формули для вільної F та внутрішньої E енергії

$$\begin{aligned} F &= F_o + V 2\pi \int_0^1 d\lambda \int_0^{+\infty} dr r^2 \Phi(r) g(r, \lambda) & g(r, \lambda) &\equiv g(r)_{\Phi \rightarrow \lambda \Phi}; \\ E &= E_o + V 2\pi \int_0^{+\infty} dr r^2 \Phi(r) g(r), \end{aligned} \quad (17.8)$$

де F_o, E_o - відповідні величини для ідеального газу.

Задачі

17.1. Довести, що вірні такі формули

$$\begin{aligned} \text{a) } E &= E_o - kT^2 n^2 V \frac{\partial a}{\partial T} + O(n^3), & F &= F_o + kT n^2 V a + O(n^3); \\ \text{b) } p &= p_o + kT n^2 a + O(n^3), & \mu &= \mu_o + 2kT a n + O(n^2), \end{aligned} \quad (17.9)$$

де позначено

$$a = -2\pi \int_0^{+\infty} dr r^2 f(r) \quad (17.10)$$

(a називають віріальним коефіцієнтом газу).

17.2. Вивести точний вираз для кореляційної функції густини кількості частинок $n(\vec{x})$

$$F_{mn}(\vec{x}, \vec{x}') = \overline{\{n(\vec{x}) - \overline{n(\vec{x})}\} n(\vec{x}')}.$$

17.3. Довести, що флуктуація кількості частинок газу в об'ємі $V_1 \subset V$ (V - об'єм посудини, $V \gg V_1$) визначається формулою

$$(\Delta N_1)^2 = nV_1 + \int_{V_1} dx \int_{V_1} dx' \{ g(|\vec{x} - \vec{x}'|) - n^2 \}. \quad (17.11)$$

17.4. Обчислити віріальний коефіцієнт газу з такою 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 випадку $\Phi_0 \ll kT$. Порівняти з відповідними величинами газу Ван-дер-Ваальса.

Список рекомендованої літератури

1. Базаров И.П. Термодинамика. - М.: Высшая школа, 1983. - 343 с.
2. Базаров И.П. Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем / И.П. Базаров, Э.В. Геворкян, П.Н. Николаев. - М.: МГУ, 1986. - 312 с.
3. Базаров И.П. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика / И.П. Базаров, Э.В. Геворкян, П.Н. Николаев. - М.: МГУ, 1989. - 240 с.
4. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. - М.: Наука, 1982. - 608 с.
5. Ландау Л.Д. Статистическая физика, ч.1 / Л.Д. Ландау Л.Д., Е.М. Лифшиц. - М.: Наука, 1976. - 584 с.
6. Ландау Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау Л.Д., Е.М. Лифшиц. - М.: Наука, 1982. - 624 с.
7. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. - М.: Наука, 1983. - 416 с.
8. Лифшиц Е.М. Физическая кинетика / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский - М.: Наука, 1979. - 528 с.
9. Румер Я.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Я.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. - М.: Наука, 1977. - 552 с.
10. Федорченко А.М. Теоретична фізика. Т. II. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика. - К.: Вища школа, 1993. - 415 с.
11. Хуанг К. Статистическая механика. - М.: Мир, 1966. - 520 с.

Зміст

Передмова	3
1. I закон термодинаміки. Основні рівноважні процеси. Обчислення теплоти, роботи та термодинамічних коефіцієнтів	4
2. II закон термодинаміки для рівноважних процесів. Основне співвідношення термодинаміки. Термодинамічні потенціали. Використання якобіанів в термодинаміці	7
3. Залежність термодинамічних величин від числа частинок та об'єму. Основне співвідношення термодинаміки в термінах питомих величин	9
4. Обчислення внутрішньої енергії, ентропії та хімічного потенціалу	11
5. II закон термодинаміки для нерівноважних процесів. Максимальна робота. Термодинамічні нерівності	13
6. III закон термодинаміки	16
7. Термодинаміка чорного випромінювання. Термодинаміка стержнів	17
8. Основні положення теорії ймовірностей	18
9. Розподіли Максвелла, Максвелла-Больцмана та Больцмана	21
10. Канонічний розподіл Гіббса	24
11. Великий канонічний розподіл Гіббса	27
12. Теореми про рівномірний розподіл та віріал. Застосування канонічного розподілу Гіббса до неперервних систем	29
13. Квантові ідеальні гази. Больцманівський ідеальний газ. Квазікласичне наближення	31
14. Квантові ідеальні гази. Низькі температури	35
15. Термодинаміка магнетиків та діелектриків	37
16. Термодинаміка двокомпонентних систем	42
17. Метод багаточастинкових функцій розподілу в теорії газів	45
Список рекомендованої літератури	47