

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ФІЗИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

О. В. Затовський, М. Я. Сушко

СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА І ТЕРМОДИНАМІКА В ЗАДАЧАХ

*Навчальний посібник для студентів фізичних
та інженерно-фізичних спеціальностей університетів*

ОДЕСА
ОНУ
2014

УДК 536.75:538.9(075)
ББК 22.365.5я73
С 917

Друкується за рішенням науково-методичної ради
Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.
Протокол №3 від 21 лютого 2013 р.

Рецензенти:

С. М. Контуш, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теплофізики Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;
Ю. П. Красний, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри математики та математичного моделювання Міжнародного гуманітарного університету;
І. О. Муленко, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики Миколаївського національного університету імені В. О. Сухомлинського.

Затовський О. В.

С 917 Статистична фізика і термодинаміка в задачах : навчальний посібник / О. В. Затовський, М. Я. Сушко. – Одеса : “Одеський національний університет імені І. І. Мечникова”, 2014. – 244 с.
ISBN 978-617-689-070-6

Посібник містить задачі зі статистичної фізики і термодинаміки в межах програми теоретичної дисципліни “Термодинаміка і статистична фізика”, яка читається студентам четвертих курсів фізичних факультетів університетів четвертого рівня акредитації. До більшості задач наведено докладні розв’язки та розширені пояснення, що робить посібник корисним при самостійній роботі над матеріалом лекційної і практичної частин дисципліни та сприяє засвоєнню базових понять, положень і методів кількісного аналізу макроскопічних систем, розвитку необхідних технічних навичок, формуванню уявлень про характерні кількісні значення фізичних величин.

Основна частина задач посібника пройшла більш ніж тридцятилітню апробацію на лекційних і практичних заняттях, які пропонувалися кафедрою теоретичної фізики Одеського національного університету імені І. І. Мечникова студентам фізичного факультету.

Для студентів фізичних та інженерно-фізичних спеціальностей університетів.

УДК 536.75:538.9(075)
ББК 22.365.5я73

ISBN 978-617-689-070-6

© Затовський О. В., Сушко М. Я., 2014

© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2014

Зміст

Передмова	5
1 Статистичні розподіли для класичних систем	7
Елементарні відомості з теорії ймовірностей	7
Розподіл Максвелла	11
Тиск ідеального газу	21
Доплерівське розширення спектральних ліній	24
Розподіл за відносними швидкостями	25
Мікроканонічний розподіл	26
Розподіл Максвелла за кутовими швидкостями	29
Релятивістський газ	31
Розподіл Больцмана. Барометрична формула	32
Дослід Перрена	34
Центрифуга	36
Газ неполярних молекул в електричному полі	38
Дипольний газ у зовнішньому полі	41
Система класичних осциляторів	46
2 Статистична термодинаміка ідеальних систем	48
Ідеальний одноатомний газ	48
Змішування ідеальних одноатомних газів	52
Ідеальний двоатомний газ	55
Ідеальний багатоатомний газ	61
Теплоємність ідеального багатоатомного газу	61
Закон Дальтона	62
Ультрарелятивістський газ	62
Парамагнітний газ у зовнішньому полі	63
Система квантових осциляторів	63
Система квантових ротаторів	67
Характеристичні температури	71
Ідеальні гази частинок з дискретним спектром	74
3 Термодинамічні перетворення та їх застосування	76
Термодинаміка ідеального класичного газу	76
Калоричні рівняння	83
Термодинаміка електромагнітного випромінювання	85
Співвідношення між термодинамічними похідними	86
Метод якобіанів	88
Термодинаміка гумового джгута	92
Розподіл температури в атмосфері	93
Швидкість звуку в газі	94

4 Слабконеідеальні системи	97
Термодинамічна теорія збурень	97
Віріальне рівняння стану	99
Рівняння Ван-дер-Ваальса	107
Термодинаміка газу Ван-дер-Ваальса	110
Ефект Джоуля–Томсона	113
Екранування зарядів у плазмі	118
Екранування йонів в електроліті	123
Термодинамічні функції ідеальної плазми	124
5 Фазові переходи та критичні явища	127
Рівновага фаз	127
Критична точка	131
Критична точка в моделі Ван-дер-Ваальса	132
Модель Вейса	139
Модель Ізінга	141
Модель Ландау для ізотропного магнетика	144
Системи зі скалярним параметром порядку	150
Фазові переходи в сегнетоелектриках	151
Перехід метал–надпровідник	155
Гіпотеза подібності (скейлінг)	159
Рівняння стану Відома	162
Роль поверхневих явищ при пароутворенні і конденсації	162
6 Флуктуації в макроскопічних системах	171
Квазітермодинамічна теорія флуктуацій	171
Флуктуації тиску в газі	177
Флуктуації енергії у плазмі	177
Молекулярне розсіяння світла	178
Обчислення флуктуацій за допомогою канонічних ансамблів	180
Флуктуації магнітного моменту газу	184
Броунівський рух	185
7 Ідеальні квантові гази	187
Розподіли Фермі–Дірака та Бозе–Ейнштейна	187
Рівноважне електромагнітне випромінювання	192
Рівняння стану ідеального квантового газу	200
Повністю вироджений електронний газ	203
Вироджений електронний газ	206
Парамагнетизм газу вільних електронів	211
Діамагнетизм газу вільних електронів	212
Електрони в напівпровіднику	214
Вироджений бозе-газ	219
8 Статистична термодинаміка конденсованих систем	223
Фонони	223
Модель Дебая	227
Рівняння стану Мі–Грюнайзена	233
Квазічастинки в ^4He	235
Використана та рекомендована література	240
Предметний покажчик	242

Передмова

Цю книгу задумано як навчальний посібник, який би у “дружній” формі допомагав студентам – виходячи з перших принципів та базових співвідношень – самостійно проробляти матеріал лекційної і практичної частин загальної теоретичної дисципліни “Термодинаміка і статистична фізика”, що читається на четвертих курсах фізичних факультетів університетів четвертого рівня акредитації. Його основу складають типові задачі статистичної фізики і термодинаміки, розв’язування яких дозволяє засвоїти ключові поняття, положення та методи кількісного аналізу макроскопічних систем. Значна частина цих задач була окреслена Олександром Всеволодовичем Затовським у його стислих, але надзвичайно інформативних методичних вказівках [1–4] і пройшла більш ніж тридцятилітню апробацію на практичних заняттях зі студентам фізичного факультету Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Разом із більшістю задач [1–4] до посібника включено низку нових задач для опрацювання на практичних заняттях та задачі, що традиційно аналізуються в лекційному курсі. Задачі підбрано таким чином, щоб, по-перше, сформувані мінімальну базу ключових понять і співвідношень дисципліни, по-друге, максимально унезалежити вибрані задачі, а отже мати можливість для гнучкого порядку їх розгляду, і, по-третє, урахувати реальні часові обмеження, з якими стикаються студенти при роботі над дисципліною. Виклад ведеться у формі докладного розв’язування більшості задач, що дозволяє студентам розвивати необхідні технічні навички, відслідковувати джерела можливих помилок та отримувати уявлення про кількісні значення різних фізичних величин. У текст також вкраплено значну кількість зауважень, що стосуються окремих теоретичних питань або обчислювальних прийомів. Задачі для самостійного розв’язування чи дещо складніші задачі позначено зірочкою.

Уся відповідальність за остаточний зміст посібника, можливі неточності чи помилки лежить на мені, оскільки, на превеликий жаль, до цієї роботи Олександр Всеволодович уже долучитися не зміг – він передчасно пішов із життя 18 серпня 2006 року.

Хочу зазначити, що підготовка запропонованого посібника до друку за відносно стислий кількарічний термін стала можливою завдяки значній технічній допомозі, наданій студентами спеціалізації “теоретична фізика”. Уважаю своїм приємним обов’язком виразити всім їм свою подяку: Анастасії Бистровій, Костянтину Жулавському, Олександрі Кудіновій, Володимиру Морозу, Раїсі Романовій, Петру Сайку, Олександрю Теплякову та Вадиму Чеплаку. Також я вдячний аспірантам кафедри Максиму Ейнгорну та Дмитру Мішаглі, які добровільно та ретельно вичитали значну частину тексту посібника, допомігши усунути багато текстових неточностей.

На стадії рецензування посібника разом з офіційними Рецензентами – проф. С. М. Контушем, проф. Ю. П. Красним і проф. І. О. Муленком – його прочитали та виказали корисні поради С. А. Щекатоліна, к-т техн. наук, доцент кафедри інженерної теплофізики Одеської національної академії харчових технологій, В. В. Поживатенко, к-т фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики Миколаївського національного університету ім. В. О. Сухомлинського та Л. П. Шведов, Ph. D., викладач цієї ж кафедри. Усім переліченим колегам я щиро дякую.

М. Сушко

1. Статистичні розподіли для класичних систем

Елементарні відомості з теорії ймовірностей

Завдання 1. Випадкова величина x набуває дискретних значень x_n з імовірностями w_n . Знайдіть її середнє значення $\langle x \rangle$, яке, як очікується, буде отримано за результатами багатьох вимірювань.

Розв'язання. Припустимо, що в однакових умовах виконано N незалежних вимірювань дискретної величини x , при цьому у вимірюванні з порядковим номером i ($i = 1, 2, \dots, N$) здобуто значення x_i . За означенням середнього,

$$\langle x \rangle = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i. \quad (1.1)$$

При достатньому великому значенні N окремі результати вимірювань x_i можуть повторюватися. Нехай N_n – кількість вимірювань, у яких отримано одне й те саме значення x_n . Числа N_n можуть пробігати всі цілі значення від 0 до N , але при цьому мають задовольняти умову

$$\sum_n N_n = N, \quad (1.2)$$

де індекс n нумерує різні допустимі значення x_n величини x . Оскільки порядок, у якому при вимірюваннях x отримуються значення x_i , не має для нашої задачі жодного значення, то без обмеження загальності результати цих вимірювань можна охарактеризувати й за допомогою чисел N_n . Тоді замість (1.1) маємо:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_n N_n x_n. \quad (1.3)$$

Припустимо тепер, що $N \rightarrow \infty$ і що для всіх можливих n існують границі

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_n}{N} \equiv w_n. \quad (1.4)$$

Граничні значення w_n означаються як імовірності реалізації дискретних значень x_n випадкової дискретної величини x . Очевидно, що $0 \leq w_n \leq 1$. Крім того, величини w_n задовольняють умову нормування (див. (1.2))

$$\sum_n w_n = 1. \quad (1.5)$$

Ця умова виражає той факт, що величина x обов'язково набуває котрогось із своїх значень.

Уважаючи ймовірності w_n відомими, з формули (1.3) при $N \rightarrow \infty$ остаточно знаходимо:

$$\langle x \rangle = \sum_n w_n x_n. \quad (1.6)$$

Завдання 2. Випадкова неперервна величина x може набувати значень з проміжку $[0, \infty)$. Імовірність того, що виміряне значення x належить інтервалу $(x, x + dx)$, визначається як $dw(x) = \rho(x)dx$, де $\rho(x)$ – функція розподілу (або просто розподіл) для величини x .

- а) Запишіть умову нормування для функції $\rho(x)$.
 б) Знайдіть середнє значення $\langle x \rangle$, яке очікується за результатами багатьох вимірювань величини x .
 в) Чому дорівнює очікуване середнє значення $\langle f(x) \rangle$ кусково-неперервної функції $f(x)$ величини x ?

Розв'язання. а) Спершу знайдемо ймовірність того, що виміряне значення x належить проміжку $[a, b]$, де $b > a \geq 0$ – скінченні числа. Розіб'ємо цей проміжок на $N \gg 1$ дуже малих ділянок $[x_0 = a, x_1], [x_1, x_2], \dots, [x_{i-1}, x_i], \dots, [x_{N-1}, x_N = b]$. Тоді ймовірність того, що виміряне значення величини x належить ділянці з номером n та шириною $\Delta x_n = x_n - x_{n-1}$, дорівнює

$$w_n = \rho(x_n^*)\Delta x_n, \quad (1.7)$$

де x_n^* – деяка точка з цієї ділянки. Підсумувавши ці ймовірності за всіма n , дістанемо ймовірність того, що виміряне значення x набуває будь-якого значення з проміжку $[a, b]$:

$$w(x \in [a, b]) = \sum_n \rho(x_n^*)\Delta x_n. \quad (1.8)$$

Якщо розглядати праву частину (1.8) як інтегральну суму та перейти в ній до границі $N \rightarrow \infty, |\Delta x_n| \rightarrow 0$, то для кусково-неперервної $\rho(x)$ дістаємо:

$$w(x \in [a, b]) = \int_a^b \rho(x)dx. \quad (1.9)$$

Припустимо тепер, що $a = 0$, а число b можна відсунути на нескінченність, тобто інтеграл (1.9) існує при $a \rightarrow 0$ та $b \rightarrow \infty$. У цьому граничному випадку він дорівнює ймовірності того, що виміряне значення x набуває будь-якого із своїх можливих значень. Оскільки ця подія – достовірна, її ймовірність дорівнює одиниці. Дістаємо шукану умову нормування:

$$\int_0^{\infty} \rho(x)dx = 1. \quad (1.10)$$

б) Розмірковуємо в той самий спосіб, що й у попередньому випадку. Крім того, при потраплянні значення x в інтервал з номером n та шириною Δx_n наближено замінюємо його значенням x_n (або будь-яким іншим фіксованим значенням з цього інтервалу). З огляду на формули (1.6) і (1.7) очікуване середнє такої випадкової величини наближено дорівнює сумі

$$\sum_n x_n \rho(x_n^*)\Delta x_n. \quad (1.11)$$

Здійснюючи в ній граничні переходи $N \rightarrow \infty$, $|\Delta x_n| \rightarrow 0$ та $a \rightarrow 0$, $b \rightarrow \infty$, знаходимо:

$$\langle x \rangle = \int_0^{\infty} x \rho(x) dx. \quad (1.12)$$

в) При потраплянні значення x в інтервал з номером n та шириною Δx_n значення функції $f(x)$ наближено замінюємо значенням $f(x_n)$ (або значенням цієї функції в будь-якій іншій фіксованій точці цього інтервалу). Тоді середнє значення неперервної випадкової величини $f(x)$ наближено дорівнює середньому значенню дискретної випадкової величини $f(x_n)$, тобто сумі

$$\sum_n f(x_n) \rho(x_n^*) \Delta x_n. \quad (1.13)$$

Здійснивши граничні переходи $N \rightarrow \infty$, $|\Delta x_n| \rightarrow 0$ та $a \rightarrow 0$, $b \rightarrow \infty$, дістаємо:

$$\langle f(x) \rangle = \int_0^{\infty} f(x) \rho(x) dx. \quad (1.14)$$

Завдання 3. Дві випадкові неперервні величини x та y можуть набувати значень з інтервалу $(-\infty, \infty)$. Імовірність того, що при одночасному вимірюванні x та y їх значення належать інтервалам відповідно $(x, x + dx)$ та $(y, y + dy)$, дорівнює $dw(x, y) = \rho(x, y) dx dy$.

а) Запишіть умову нормування для функції розподілу $\rho(x, y)$.

б) Як знайти функцію розподілу для величини x , який її зміст? Те саме для y .

в) Знайдіть середнє значення $\langle y \rangle$, очікуване за результатами багатьох вимірювань.

г) Яка ймовірність того, що одноразово виміряне значення x належить проміжку $[a, b]$?

д) Чому дорівнює очікуване середнє значення $\langle f(x, y) \rangle$ кусково-неперервної функції $f(x, y)$ величин x та y ?

е) Який вигляд мають розподіл $\rho(x, y)$ та ймовірність $dw(x, y)$, якщо величини x та y статистично незалежні?

Розв'язання. а) Узагальнюючи метод розв'язання завдання 2, спершу знаходимо ймовірність того, що виміряне значення x належить проміжку $[a, b]$, а виміряне значення y – проміжку $[c, d]$, де $b > a$ та $d > c$ – скінченні числа. Розбиваємо перший з цих проміжків на $N \gg 1$ малих ділянок $[x_0 = a, x_1], [x_1, x_2], \dots, [x_{i-1}, x_i], \dots, [x_{N-1}, x_N = b]$, другий – на $M \gg 1$ малих ділянок $[y_0 = c, y_1], [y_1, y_2], \dots, [y_{j-1}, y_j], \dots, [y_{M-1}, y_M = d]$. Імовірність того, що виміряні значення величин x та y належать прямокутній області $(x_{n-1}, x_n] \times (y_{m-1}, y_m]$ площею $\Delta x_n \Delta y_m$, дорівнює

$$w_{nm} = \rho(x_n^*, y_m^*) \Delta x_n \Delta y_m, \quad (1.15)$$

де (x_n^*, y_m^*) – деяка точка цієї області. Підсумувавши ймовірності (1.15) за всіма n і m , дістаємо ймовірність того, що виміряні значення x та y набувають будь-яких значень із прямокутника $[a, b] \times [c, d]$:

$$w(x \in [a, b], y \in [c, d]) = \sum_n \sum_m \rho(x_n^*, y_m^*) \Delta x_n \Delta y_m. \quad (1.16)$$

Розглядаємо праву частину (1.16) як інтегральну суму й переходимо в ній до границь $N, M \rightarrow \infty$ та $|\Delta x_n|, |\Delta y_m| \rightarrow 0$. Для кусково-неперервної $\rho(x, y)$ маємо:

$$w(x \in [a, b], y \in [c, d]) = \int_a^b \int_c^d \rho(x, y) dx dy. \quad (1.17)$$

Припустивши, що граничне значення інтеграла (1.17) при $a, c \rightarrow -\infty$ і $b, d \rightarrow \infty$ існує, та здійснивши ці переходи, дістаємо умову нормування:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y) dx dy = 1. \quad (1.18)$$

б) Застосувавши попередні міркування до полоси $(x, x + dx) \times [c, d]$, після переходів $c \rightarrow -\infty, d \rightarrow \infty$ знайдемо, що ймовірність отримати при вимірюванні величини x значення в інтервалі $(x, x + dx)$ дорівнює

$$dw(x) = \rho(x) dx, \quad (1.19)$$

де

$$\rho(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y) dy \quad (1.20)$$

– функція розподілу для величини x . Вона має зміст густини ймовірності того, що виміряне значення x лежатиме в інтервалі $(x, x + dx)$.

Функція розподілу для величини y дорівнює

$$\rho(y) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y) dx. \quad (1.21)$$

Вона дає густину ймовірності того, що виміряне значення y лежить в інтервалі $(y, y + dy)$.

в) Узагальнивши формулу (1.12) на випадок, коли випадкова величина набуває значень з інтервалу $(-\infty, \infty)$, та скориставшись формулою (1.21), знаходимо:

$$\langle y \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} y \rho(y) dy = \int_{-\infty}^{\infty} y \left(\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y) dx \right) dy = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} y \rho(x, y) dx dy. \quad (1.22)$$

г) З огляду на формули (1.9) і (1.20) маємо:

$$w(x \in [a, b]) = \int_a^b dx \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y) dy. \quad (1.23)$$

д) Шукане середнє дорівнює граничному значенню інтегральної суми

$$\sum_n \sum_m f(x_n, y_m) \rho(x_n^*, y_m^*) \Delta x_n \Delta y_m,$$

одержаному в результаті переходів $N, M \rightarrow \infty$, $|\Delta x_n|, |\Delta y_m| \rightarrow 0$ і потім $a, c \rightarrow -\infty$, $b, d \rightarrow \infty$:

$$\langle f(x, y) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) \rho(x, y) dx dy. \quad (1.24)$$

При $f(x, y) = y$ повертаємося до формули (1.22).

е) Для статистично незалежних величин x і y розподіл $\rho(x, y)$ та ймовірність $dw(x, y)$ факторизуються:

$$\rho(x, y) = \rho(x)\rho(y), \quad (1.25)$$

$$dw(x, y) = dw(x)dw(y), \quad (1.26)$$

де $dw(x) = \rho(x)dx$, $dw(y) = \rho(y)dy$.

Розподіл Максвелла

Завдання 4. Виведіть розподіл Максвелла для частинок класичного газу, виходячи з ізотропності простору та припущення про статистичну незалежність компонент швидкості поступального руху частинок.

Розв'язання. Запишемо ймовірність того, що компоненти швидкості $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ довільно вибраної частинки газу мають значення з інтервалів $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$ та $(v_z, v_z + dv_z)$, у вигляді

$$dw(\mathbf{v}) = \varphi(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \varphi(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z. \quad (1.27)$$

Оскільки в ізотропному просторі всі напрями руху частинки рівноймовірні, тобто серед них немає виділених, то природно припустити, що густина $\varphi(\mathbf{v})$ цього розподілу залежить лише від модуля швидкості чи (що дещо зручніше для аналізу) квадрата швидкості: $\varphi = \varphi(v^2)$, де $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Більше того, якщо компоненти швидкості статистично незалежні, то розподіл (1.27) факторизується:

$$\varphi(v^2) = f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2), \quad (1.28)$$

де в силу рівноправності всіх напрямів у просторі густини $f(v_k^2)$ ($k = x, y, z$) розподілів для окремих компонент швидкості повинні мати однакову функціональну форму, а в силу еквівалентності додатних і від'ємних напрямів осей координат – бути парними функціями (залежати лише від модулів чи квадратів компонент швидкості).

Знайдемо диференціальні рівняння, що їх задовольняють функції φ і f . Для цього по черзі диференціюємо обидві частини рівності (1.28) за квадратом будь-якої компоненти швидкості, наприклад, v_x^2 . Оскільки

$$\frac{\partial \varphi(v^2)}{\partial v_x^2} = \frac{d\varphi(v^2)}{dv^2} \frac{\partial v^2}{\partial v_x^2} = \frac{d\varphi(v^2)}{dv^2},$$

$$\frac{\partial}{\partial v_x^2} f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2) = \frac{df(v_x^2)}{dv_x^2} f(v_y^2) f(v_z^2),$$

дістаємо

$$\frac{d\varphi(v^2)}{dv^2} = \frac{df(v_x^2)}{dv_x^2} f(v_y^2) f(v_z^2).$$

Поділивши обидві частини цієї рівності на відповідні частини рівності (1.28), змінні v^2 і v_x^2 можемо відокремити:

$$\frac{1}{\varphi(v^2)} \frac{d\varphi(v^2)}{dv^2} = \frac{1}{f(v_x^2)} \frac{df(v_x^2)}{dv_x^2}.$$

Отримане співвідношення справджується для довільних значень v^2 і v_x^2 за умови, що обидві його частини дорівнюють одній і тій самій сталій. Позначивши останню через $-\lambda$, дістаємо звичайне диференціальне рівняння

$$\frac{d\varphi(v^2)}{dv^2} + \lambda \varphi(v^2) = 0$$

для функції $\varphi(v^2)$ та аналогічне рівняння для функції $f(v_x^2)$. Інтегруючи їх, знаходимо:

$$\varphi(v^2) = C e^{-\lambda v^2}, \quad f(v_x^2) = C_1 e^{-\lambda v_x^2}, \quad (1.29)$$

де C і C_1 – сталі інтегрування. З рівності (1.28) та явного вигляду функцій (1.29) випливає, що $C = C_1^3$. Отже, у розподілах (1.29) залишається визначити значення сталих λ і C .

Очевидно, що розподіл (1.27) повинен бути нормований. Відповідна умова нормування

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1 \quad (1.30)$$

після підстановки в неї явного виразу для функції $\varphi(v^2)$ дає співвідношення

$$C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda v_z^2} dv_z = C \left(\frac{\pi}{\lambda} \right)^{3/2} = 1,$$

звідки

$$C = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/2}. \quad (1.31)$$

Щоб наділити фізичним змістом останню невідому сталу λ , скористаємося означенням температури T як міри середньої кінетичної енергії поступального руху молекули:

$$\overline{\frac{1}{2}mv^2} = \frac{1}{2}m(\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{3}{2}kT, \quad (1.32)$$

де усереднення ведеться за розподілом (1.27), k – стала Больцмана. Оскільки

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2},$$

$$\begin{aligned} \overline{v_x^2} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \varphi(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = C \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\lambda v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda v_y^2} dv_y \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda v_z^2} dv_z = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/2} \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\lambda^3}\right)^{1/2} \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^{1/2} \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^{1/2} = \frac{1}{2\lambda}, \end{aligned}$$

то формула (1.32) дає

$$\lambda = \frac{m}{2kT}. \quad (1.33)$$

Отже, нормований розподіл Максвелла для швидкості частинки має вигляд

$$dw(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} d\mathbf{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z. \quad (1.34)$$

Відповідно, для нормованого розподілу Максвелла для компонент швидкості частинки дістаємо:

$$dw(v_k) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_k^2/2kT} dv_k, \quad k = x, y, z. \quad (1.35)$$

Густину цього розподілу зображено на рис. 4.1.

Зауваження. Типові інтеграли, що з'являються при застосуваннях розподілу Максвелла та пов'язаних з ним розподілів, можна обчислити наступним чином.

1) Інтеграли виду

$$I_{2n}(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-\lambda x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-\lambda x^2} dx, \quad n = 1, 2, \dots,$$

знаходимо, диференціюючи інтеграл Пуассона

$$I_0(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$$

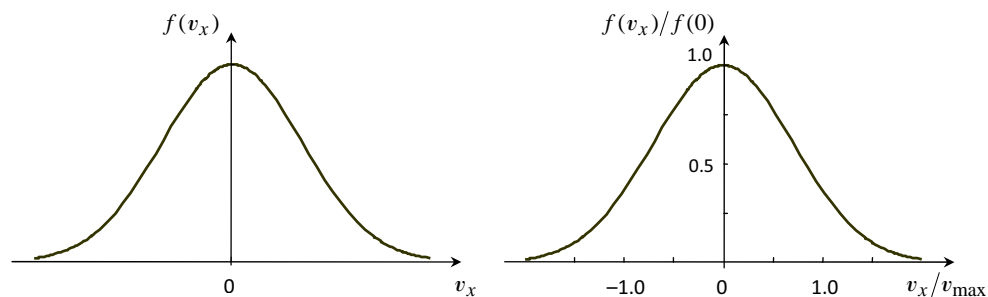


Рис. 4.1. Густина розподілу Максвелла для декартових компонент швидкості поступального руху молекули. На рисунку справа значення компоненти v_x подано в одиницях найбільш імовірної швидкості $v_{\max} = \sqrt{2kT/m}$ (див. завдання 6 а) та формулу (1.47)), значення густини $f(v_x)$ – в одиницях її максимального значення $f(0)$.

n разів за параметром λ . Наприклад,

$$I_2(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\lambda x^2} dx = -\frac{\partial}{\partial \lambda} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda x^2} dx = -\frac{\partial}{\partial \lambda} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}},$$

$$I_4(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\lambda x^2} dx = \left(-\frac{\partial}{\partial \lambda}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda x^2} dx = \left(-\frac{\partial}{\partial \lambda}\right)^2 \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}}$$

тощо.

Усі інтеграли виду $I_{2n+1}(\lambda)$ дорівнюють нулю як інтеграли в симетричних межах від непарних функцій.

2) Інтеграли виду

$$J_{2n+1}(\lambda) = \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-\lambda x^2} dx, \quad n = 1, 2, \dots,$$

знаходимо, диференціюючи відповідну кількість разів за параметром λ інтеграл $J_1(\lambda)$. Останній легко обчислити за допомогою підстановки $t = x^2$:

$$J_1(\lambda) = \int_0^{\infty} x e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-\lambda t} dt = \frac{1}{2\lambda}.$$

Маємо:

$$J_3(\lambda) = \int_0^{\infty} x^3 e^{-\lambda x^2} dx = -\frac{\partial}{\partial \lambda} \int_0^{\infty} x e^{-\lambda x^2} dx = -\frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{1}{2\lambda} = \frac{1}{2\lambda^2},$$

$$J_5(\lambda) = \int_0^{\infty} x^5 e^{-\lambda x^2} dx = \left(-\frac{\partial}{\partial \lambda}\right)^2 \int_0^{\infty} x e^{-\lambda x^2} dx = \left(-\frac{\partial}{\partial \lambda}\right)^2 \frac{1}{2\lambda} = \frac{1}{\lambda^3}$$

і так далі.

Завдання 5. Нехай функція Гамільтона класичної системи N однакових безструктурних частинок, поміщеної в термостат з температурою T , має вигляд

$$H(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1.36)$$

де \mathbf{r}_i та \mathbf{p}_i – радіус-вектор та імпульс i -тої частинки, m – маса частинки, $U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ – повна потенціальна енергія системи, що включає енергію взаємодії частинок між собою та їх енергію в зовнішніх полях. Виходячи з канонічного розподілу Гіббса для такої системи, доведіть статистичну незалежність:

- розподілів за імпульсами та координатами її частинок;
- імпульсів окремих частинок;
- декартових компонент імпульсу окремої частинки.

Випишіть розподіли для імпульсу та компонент імпульсу частинки, поясніть їх зміст. Те саме для швидкості та компонент швидкості поступального руху частинки.

Розв'язання. Імовірність того, що значення координат та імпульсів частинок розглядуваної системи попадають в елементарну область

$$d\Gamma = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N \equiv \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i$$

її фазового простору (у якій вони близькі до певних заданих значень $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$), визначається канонічним розподілом Гіббса і має вигляд

$$dW(\Gamma) = \frac{1}{Z} e^{-H(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i)/kT} \frac{d\Gamma}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}, \quad (1.37)$$

де

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-H(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i)/kT} d\Gamma \quad (1.38)$$

– статистичний інтеграл системи. Щоб розв'язати задачу, треба показати, що ймовірність (1.37) та інші ймовірності, які з неї випливають, відповідним чином факторизуються. Це легко зробити, скориставшись відомою властивістю експоненціальної функції: для довільних числових функцій a і b

$$e^{a+b} = e^a e^b.$$

- Для функції Гамільтона (1.36) імовірність (1.37) набирає вигляду

$$dW(\Gamma) = dW(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) dW(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N),$$

де

$$dW(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) \sim e^{-\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 / 2mkT} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N \quad (1.39)$$

– імовірність імпульсам частинок мати значення, які попадають в окіл $d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N$ точки $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ імпульсного простору системи,

$$dW(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \sim e^{-U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) / kT} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1.40)$$

– імовірність знайти частинки в околі $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$ точки $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ координатного простору системи.

б) Імовірність (1.39) факторизується далі на добуток одночастинкових:

$$dW(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = dw(\mathbf{p}_1) dw(\mathbf{p}_2) \dots dw(\mathbf{p}_N),$$

де

$$dw(\mathbf{p}_i) \sim e^{-\mathbf{p}_i^2 / 2mkT} d\mathbf{p}_i \quad (1.41)$$

– імовірність того, що імпульс i -тої частинки набуває значень, які попадають у малий окіл $d\mathbf{p}_i$ деякого заданого його значення \mathbf{p}_i .

в) Оскільки $\mathbf{p}_i^2 = p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2$, імовірність (1.41) також факторизується:

$$dw(\mathbf{p}_i) = dw(p_{ix}) dw(p_{iy}) dw(p_{iz}),$$

де

$$dw(p_{ix}) \sim e^{-p_{ix}^2 / 2mkT} dp_{ix}, \quad dw(p_{iy}) \sim e^{-p_{iy}^2 / 2mkT} dp_{iy},$$

$$dw(p_{iz}) \sim e^{-p_{iz}^2 / 2mkT} dp_{iz}.$$

Величина $dw(p_{ix})$ має зміст імовірності того, що значення x -компоненти імпульсу i -тої частинки лежить в інтервалі $(p_{ix}, p_{ix} + dp_{ix})$. Аналогічно, величина $dw(p_{iy})$ дає ймовірність того, що значення y -компоненти імпульсу i -тої частинки лежить в інтервалі $(p_{iy}, p_{iy} + dp_{iy})$, а величина $dw(p_{iz})$ – імовірність того, що значення z -компоненти імпульсу i -тої частинки лежить в інтервалі $(p_{iz}, p_{iz} + dp_{iz})$.

Отже, одночастинкові розподіли для імпульсу \mathbf{p} та компонент імпульсу p_k частинки (несуттєвий тепер номер i частинки опускаємо) визначаються ймовірностями

$$dw(\mathbf{p}) = A e^{-\mathbf{p}^2 / 2mkT} d\mathbf{p} = dw(p_x) dw(p_y) dw(p_z), \quad (1.42)$$

$$dw(p_k) = A_1 e^{-p_k^2 / 2mkT} dp_k, \quad k = x, y, z. \quad (1.43)$$

Залишається знайти нормувальні множники $A = A_1^3$ та A_1 . Умова нормування для ймовірності (1.43) дає:

$$A_1 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_k^2 / 2mkT} dp_k = A_1 (2\pi mkT)^{1/2} = 1.$$

Звідси

$$A_1 = (2\pi mkT)^{-1/2}, \quad A = (2\pi mkT)^{-3/2}. \quad (1.44)$$

Перейшовши в (1.42) та (1.43) від імпульсу до швидкості ($\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, $d\mathbf{p} = m^3 d\mathbf{v}$) та від компонент імпульсу до компонент швидкості ($p_k = mv_k$, $dp_k = mdv_k$), отримуємо розподіли Максвелла для швидкості та компонент швидкості частинки (див. (1.34) і (1.35)).

Завдання 6. Побудуйте нормований розподіл для модуля швидкості v поступального руху молекули. За його допомогою знайдіть: а) найімовірніше значення v ; б) середнє значення v ; в) середнє значення кінетичної енергії поступального руху молекули; г) частку молекул від їх загальної кількості, швидкості яких перевищують значення $\langle v \rangle$.

Розв'язання. Перейдемо до опису швидкості поступального руху молекули \mathbf{v} у сферичній системі координат: $\mathbf{v} = (v, \theta, \alpha)$, де v – модуль вектора швидкості, θ і α – полярний та азимутальний кути, які визначають напрям вектора \mathbf{v} . У цій системі елемент об'єму в просторі швидкостей $d\mathbf{v} = v^2 dv \sin \theta d\theta d\alpha$, тому розподіл Максвелла набирає вигляду

$$dw(v, \theta, \alpha) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv \sin \theta d\theta d\alpha. \quad (1.45)$$

Вираз (1.45) визначає ймовірність того, що швидкість молекули набуває абсолютного значення з інтервалу $(v, v + dv)$ і при цьому напрямлена в тілесний кут $d\Omega = \sin \theta d\theta d\alpha$, обмежений значеннями $(\theta, \theta + d\theta)$ та $(\alpha, \alpha + d\alpha)$ полярного та азимутального кутів. Оскільки нас цікавить лише розподіл за величиною швидкості, (1.45) треба зінтегрувати за всіма можливими значеннями кутів. Дістаємо:

$$\begin{aligned} dw(v) &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\alpha = \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv. \end{aligned} \quad (1.46)$$

а) Функція

$$\rho(v) = \frac{dw(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2$$

в (1.46) має зміст густини ймовірності того, що величина швидкості молекули лежить в інтервалі $(v, v + dv)$. Графік залежності $\rho = \rho(v)$ показано на рис. 6.1. Максимум досягається при деякому значенні $v = v_{\max}$, яке називається найбільш імовірною швидкістю. Знаходимо його з рівняння, що виражає необхідну умову максимуму функції $\rho = \rho(v)$:

$$\frac{d\rho(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v \left(-\frac{mv^2}{kT} + 2 \right) = 0,$$

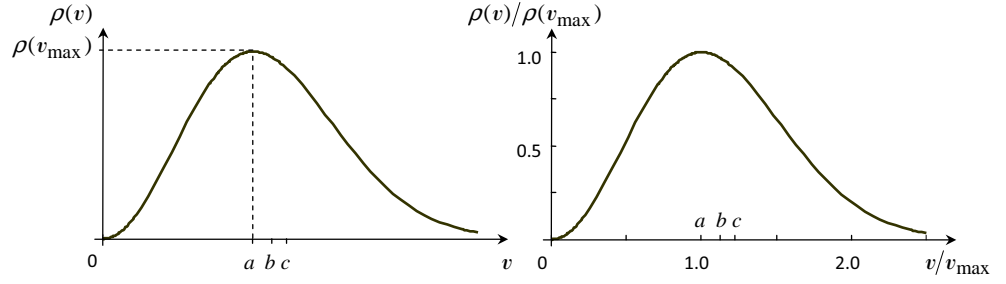


Рис. 6.1. Густина розподілу Максвелла для модуля швидкості v поступального руху молекули. На рисунку справа значення v подано в одиницях найбільш імовірної швидкості v_{\max} , значення густини $\rho(v)$ – в одиницях її максимального значення $\rho(v_{\max})$. Точки a , b та c відповідають значенням v_{\max} , $\langle v \rangle$ та v_{rms} .

звідки

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (1.47)$$

(Ще один корінь $v = 0$ цього рівняння не є точкою максимуму.)

б) Скориставшись значенням інтеграла $J_3(\lambda)$ при $\lambda = m/2kT$, маємо:

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \int_0^{\infty} v \rho(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-mv^2/2kT} dv = \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^2 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \end{aligned} \quad (1.48)$$

в) Тепер скористаємося інтегралом $I_4(\lambda)$:

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \int_0^{\infty} v^2 \rho(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-mv^2/2kT} dv = \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{5/2} = \frac{3kT}{m}. \end{aligned}$$

Тому

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT.$$

Зауважимо, що величина

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (1.49)$$

називається середньоквадратичною швидкістю молекул.

г) Кількість молекул, модулі швидкостей яких мають значення в інтервалі $(v, v + dv)$, дається виразом

$$dN(v) = Ndw(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv,$$

де N – загальна кількість молекул системи, а кількість молекул, модулі швидкості яких перевищують $\langle v \rangle$, – інтегралом

$$\begin{aligned} \Delta N(v > \langle v \rangle) &= 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{\langle v \rangle}^{\infty} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv = \\ &= \left[\text{заміна } v = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} x \right] = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{4/\pi}}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx \simeq 0,467N. \end{aligned}$$

Отже, шукана частка становить 46,7%.

Завдання 7. Оцініть значення найімовірнішої, середньої та середньоквадратичної швидкостей поступального руху молекул водню та кисню при кімнатній температурі.

Розв'язання. Для оцінок перепишемо формули (1.47)–(1.49) у вигляді

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}, \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}, \quad v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}},$$

де $\mu = N_A m$ – молярна маса речовини, $R = N_A k = 8,31$ Дж/(кг · К) – універсальна газова стала (N_A – стала Авогадро). Для молекулярних водню H_2 ($\mu \approx 2$ г/моль = $2 \cdot 10^{-3}$ кг/моль) та кисню O_2 ($\mu \approx 32$ г/моль = $3,2 \times 10^{-2}$ кг/моль) при кімнатній температурі ($T \approx 293$ К) маємо відповідно 1560, 1760, 1910 м/с та 390, 440, 480 м/с.

Завдання 8*. Побудуйте нормований розподіл для модуля імпульсу поступального руху молекули. Який його зміст?

Відповідь:

$$dw(p) = \frac{4\pi}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-p^2/2mkT} p^2 dp \quad (1.50)$$

– імовірність того, що значення модуля імпульсу молекули лежить в інтервалі $(p, p + dp)$.

Завдання 9*. Знайдіть нормовану функцію розподілу, що описує ймовірності різних напрямів поступального руху молекули. Чи є ці напрями рівноправними?

Вказівка. Скористайтеся формулою (1.45).

Відповідь. Для систем з функцією Гамільтона (1.36) шуканий розподіл має вигляд

$$dw(\theta, \alpha) = \frac{1}{4\pi} \sin \theta d\theta d\alpha \quad \text{або} \quad dw(\Omega) = \frac{1}{4\pi} d\Omega.$$

Друга формула визначає ймовірність молекулі рухатися в тілесному куті $d\Omega = \sin \theta d\theta d\alpha$. Густина $\rho(\Omega) = dw(\Omega)/d\Omega = 1/(4\pi)$ цієї ймовірності не залежить від кутів, що визначають напрям руху. Це означає, що всі напрями руху молекули є статистично рівноправними.

Завдання 10*. Побудуйте та зобразіть графічно функцію розподілу для значень кінетичної енергії ε поступального руху молекули. За його допомогою знайдіть: а) найімовірніше значення ε ; б) середнє значення ε ; в) частку молекул від їх загальної кількості, кінетичні енергії яких менші за $\langle \varepsilon \rangle$.

Вказівка. У розподілі (1.50) перейдіть від модуля імпульсу до кінетичної енергії молекули за формулою $\varepsilon = p^2/2m$.

Відповіді:

$$dw(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon/kT} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon;$$

$$\text{а) } \varepsilon_{\max} = \frac{1}{2}kT; \quad \text{б) } \langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2}kT; \quad \text{в) } 60,8\%.$$

Залежність густини ймовірності $dw(\varepsilon)/d\varepsilon$ від ε показано на рис. 10.1.

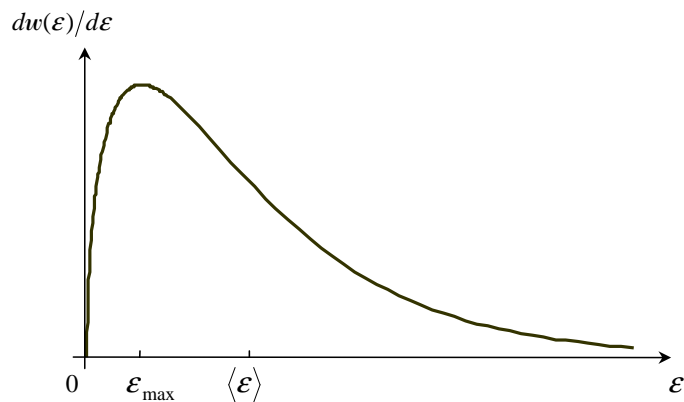


Рис. 10.1. Густина розподілу за значеннями кінетичної енергії поступального руху молекули.

Тиск ідеального газу

Завдання 11. Знайдіть тиск ідеального газу на стінки посудини. Уважайте стінки ідеально пружними.

Розв'язання. Спершу розглянемо дещо спрощений варіант розв'язку задачі. Нехай права стінка посудини перпендикулярна до осі OZ . При пружному зіткненні молекули зі стінкою, яке можливе за умови, що початкове значення z -компоненти швидкості молекули $v_z > 0$, ця компонента змінює своє значення на протилежне, тобто стає рівною $v'_z = -v_z$, тоді як інші (поздовжні) компоненти швидкості, які паралельні стінці, не змінюються. Отже, унаслідок пружного зіткнення зі стінкою імпульс молекули масою m змінюється на величину

$$\Delta p_z = mv'_z - mv_z = -2mv_z, \quad v_z > 0.$$

Виділимо тепер довільну макроскопічну ділянку ΔS стінки та розглянемо молекули, у яких значення z -компоненти швидкості $v_z > 0$ і лежать в інтервалі $(v_z, v_z + dv_z)$; кількість таких молекул у газі становить $Ndw(v_z)$, де N – загальна кількість молекул газу, $dw(v_z) = f(v_z)dv_z$ – розподіл Максвелла для компоненти v_z . Із цих молекул за інфінітезимальний проміжок часу dt досягти ділянки ΔS можуть лише ті, що віддалені від неї на відстань, не більшу за $\Delta l = v_z dt$. Тому кількість молекул, що досягають ділянки ΔS за час dt , становить $\Delta N \approx Ndw(v_z)(\Delta S \Delta l / V) = nf(v_z)v_z dv_z \Delta S dt$, де $(\Delta S \Delta l / V)$ – частка об'єму $\Delta S \Delta l$ по відношенню до загального об'єму газу V , $n = N/V$ – концентрація газу. Знак наближеної рівності тут вказує на те, що деякі молекули в об'ємі $\Delta S \Delta l$ мають настільки великі значення поздовжньої швидкості, що за час dt вони вилітають з нього, так і не зіткнувшись із ділянкою ΔS . Як результат, кількість зіткнень молекул розглядуваного об'єму з ділянкою ΔS є дещо меншою від загальної кількості тих його молекул, що досягають стінки. Однак для макроскопічної ΔS й інфінітезимального dt можна очікувати, що відносна величина цього відхилення є нехтовно малою. Більше того, природно припустити, виходячи з однорідності простору вздовж стінки, що воно компенсується за рахунок молекул, які вдаряються в ΔS , прилетівши з інших об'ємів газу, суміжних зі стінкою.

Таким чином, у результаті пружних зіткнень із вибраною ділянкою площею ΔS загальний імпульс молекул, у яких значення z -компоненти швидкості лежать в інтервалі $(v_z, v_z + dv_z)$, $v_z > 0$, змінюється за інфінітезимальний проміжок часу dt на величину

$$\Delta \mathcal{P}_z = \Delta N \Delta p_z = nf(v_z)v_z dv_z \Delta S dt (-2mv_z) = -2nmv_z^2 f(v_z) dv_z \Delta S dt.$$

Очевидно, що зміна $\Delta \mathcal{P}_z$ спричиняється z -компонентою імпульсу рівнодійної сили $\Delta \mathbf{F}$, з якою виділена ділянка стінки діє на молекули при зіткненні. Ця сила діє в напрямі, протилежному осі OZ , тому z -компонента її імпульсу $(\Delta \mathbf{F})_z dt = -|\Delta \mathbf{F}| dt$. Дістаємо:

$$-2nmv_z^2 f(v_z) dv_z \Delta S dt = -|\Delta \mathbf{F}| dt,$$

звідки

$$|\Delta \mathbf{F}| = 2nmv_z^2 f(v_z) dv_z \Delta S.$$

За третім законом Ньютона $|\Delta \mathbf{F}|$ дорівнює величині нормальній сили, з якою молекули газу із значеннями z -компоненти швидкості в інтервалі $(v_z, v_z + dv_z)$ діють на ділянку ΔS , тому для тиску, спричинюваного цими молекулами, маємо:

$$\Delta P(v_z) = \frac{|\Delta \mathbf{F}|}{\Delta S} = 2nmv_z^2 f(v_z) dv_z, \quad v_z > 0.$$

Підсумувавши схожі внески в тиск від молекул з усіма допустимими значенням компоненти v_z , дістаємо тиск газу на стінку посудини у вигляді певного середнього за розподілом Максвелла для цієї компоненти:

$$P = 2nm\overline{v_z^2}, \quad v_z > 0.$$

При виконанні умови $v_z > 0$ маємо (див. обчислення інтеграла $I_2(\lambda)$):

$$\begin{aligned} \overline{v_z^2} &= \int_0^{\infty} v_z^2 f(v_z) dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_z^2 e^{-mv_z^2/2kT} dv_z = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} = \frac{kT}{2m}. \end{aligned}$$

Тому остаточно знаходимо:

$$P = nkT. \quad (1.51)$$

Тепер виведемо формулу (1.51) іншим способом. А саме, розглянемо молекули, які рухаються в тілесному куті $d\Omega = \sin\theta d\theta d\alpha$ до малої (але макроскопічної) ділянки dS зі швидкостями, що мають абсолютні величини з інтервалу $(v, v + dv)$, утворюють із віссю OZ кути з інтервалу $(\theta, \theta + d\theta)$ та мають у площині, перпендикулярній до осі OZ , азимутальні кути з інтервалу $(\alpha, \alpha + d\alpha)$ (див. рис. 11.1). За малий проміжок часу dt ділянки dS досягнуть лише ті з них, які віддалені від стінки на відстань, не більшу ніж $\Delta l = v \cos\theta dt$, тобто знаходяться в об'ємі величиною $v \cos\theta dt dS$. Загальна кількість таких молекул $\Delta N = ndw(v, \theta, \alpha) v \cos\theta dt dS$, де $dw(v, \theta, \alpha)$ – розподіл Максвелла для швидкості у сферичній системі координат з полярною віссю OZ . Кожна з них при зіткненні зі стінкою змінює свій імпульс на величину $\Delta p_z = -2mv \cos\theta$, тому зміна їх загального імпульсу внаслідок зіткнення з ділянкою dS дається виразом

$$\Delta \mathcal{P}_z = -2nmv^2 \cos^2\theta dw(v, \theta, \alpha) dt dS.$$

Звідси знаходимо внесок у тиск на стінку від цих молекул:

$$\Delta P(v, \theta, \alpha) = 2nmv^2 \cos^2\theta dw(v, \theta, \alpha).$$

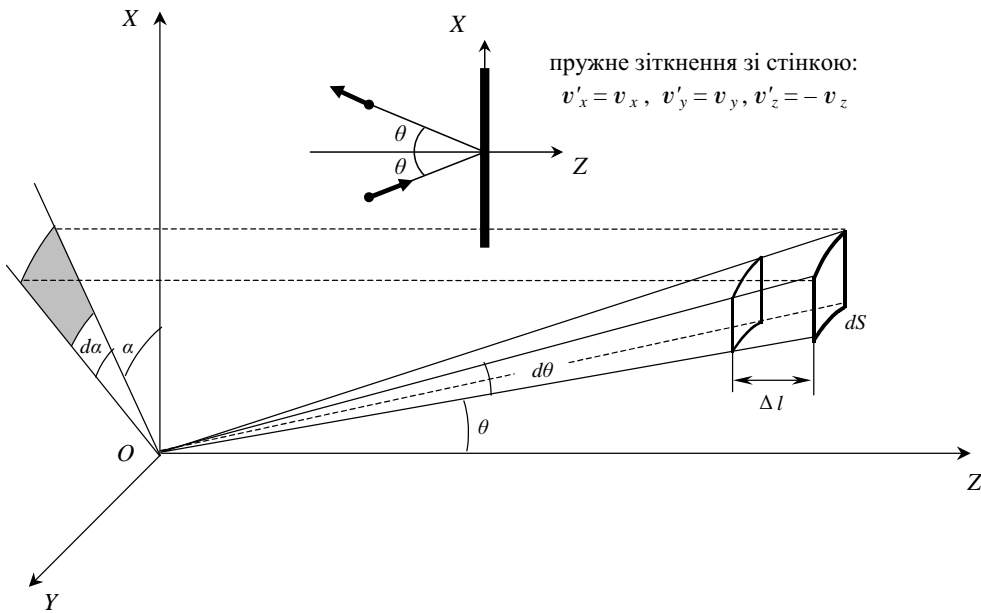


Рис. 11.1. До обчислення тиску газу на стінку посудини.

Залишається знайти загальну суму таких внесків від усіх молекул газу, для яких $0 < v < \infty$, $0 < \theta < \pi/2$ і $0 \leq \alpha < 2\pi$. Скориставшись явним виразом для $dw(v, \theta, \alpha)$ та інтегралом $I_4(\lambda)$, дістаємо:

$$P = 2nm \langle v^2 \cos^2 \theta \rangle = 2nm \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-mv^2/2kT} v^4 dv \times$$

$$\times \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\alpha = 2nm \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{5/2} \frac{2\pi}{3} = nkT.$$

Завдання 12*. Оцініть кількість зіткнень ν молекул газу з одиницею площі стінки посудини за одиницю часу.

Відповідь:

$$\nu = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle.$$

Для молекулярних водню та кисню при нормальних умовах маємо оцінки $\nu \approx 1,1 \cdot 10^{24}$ та $2,9 \cdot 10^{27} (\text{м}^2 \cdot \text{с})^{-1}$ відповідно.

Доплерівське розширення спектральних ліній

Завдання 13. Через маленьке віконце в печі з газом при високій температурі за допомогою спектрометра спостерігають спектральні лінії молекул (атомів) газу. Унаслідок теплового руху останніх відбувається доплерівське розширення цих ліній. Знайдіть їх форму, тобто залежність інтенсивності спостережуваних ліній від довжини хвилі.

Розв'язання. Оскільки випромінювання різних молекул газу є некогерентними, то загальна інтенсивність світла $I(\lambda)d\lambda$, яка реєструється в діапазоні $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ довжин хвиль, пропорційна кількості молекул, що посилають такі хвилі в напрямі спектрометра. В експерименті, схематично зображеному на рис. 13.1, спектрометр реєструє хвилі, що йдуть через віконце печі в напрямі, протилежному напрямку осі x .

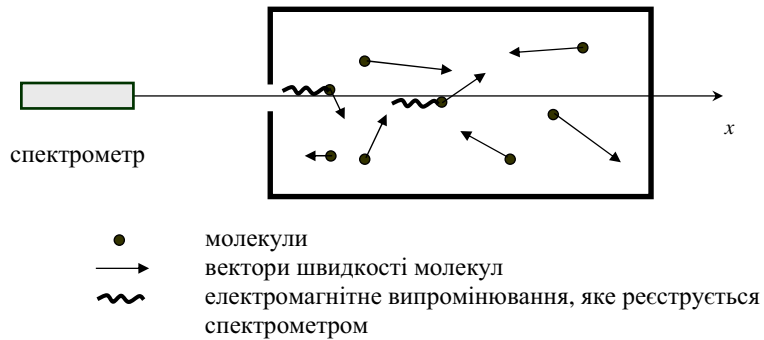


Рис. 13.1. Експериментальне спостереження доплерівського розширення спектральних ліній.

Нехай λ_0 – довжина світлової хвилі, яку б випромінювала нерухома молекула. Якщо ця ж молекула має компоненту швидкості, напрямлену до чи від спектрометра, то довжина хвилі λ , яка реєструється спектрометром, є іншою (ефект Доплера). Для вказаної геометрії експерименту і нерелятивістських швидкостей вона описується виразом

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 + \frac{v_x}{c} \right), \quad (1.52)$$

де v_x – компонента швидкості молекули вздовж осі x , c – швидкість світла у вакуумі. Рух молекули в напрямі, перпендикулярному до осі x , теж спричиняє зміну довжини хвилі, випромінюваної нею. Однак у цьому випадку ефект значно менший, тому ми його не розглядаємо.

Кількість молекул $dN(v_x)$, у яких значення v_x лежать в інтервалі $(v_x, v_x + dv_x)$, визначається розподілом Максвелла:

$$dN(v_x) \sim e^{-mv_x^2/2kT} dv_x.$$

Перейшовши в ньому за допомогою (1.52) від v_x до λ , дістаємо кількість молекул, що випромінюють хвилі з довжинами в діапазоні $(\lambda, \lambda + d\lambda)$. Маємо:

$$v_x = c \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}, \quad dv_x = c \frac{d\lambda}{\lambda_0},$$

$$dN(\lambda) \sim \exp \left[-\frac{mc^2 (\lambda - \lambda_0)^2}{2kT \lambda_0^2} \right] c \frac{d\lambda}{\lambda_0}.$$

Звідси, з точністю до передекспоненціального множника, для спектральної інтенсивності випромінювання $I(\lambda)$ дістаємо:

$$I(\lambda) \sim \exp \left[-\frac{mc^2 (\lambda - \lambda_0)^2}{2kT \lambda_0^2} \right].$$

Отже, унаслідок теплового руху молекул газу кожна спектральна лінія, випромінювана ними, має гауссову форму. Її півширина $\Delta\lambda$ визначається на рівні, що відповідає половині максимального значення інтенсивності:

$$\Delta\lambda = \lambda_0 \sqrt{\frac{2 \ln 2 kT}{mc^2}}.$$

Для атомарного водню при $T = 1000$ К відносна величина доплерівського розширення $\Delta\lambda/\lambda_0 \approx 1,1 \cdot 10^{-5}$.

Розподіл за відносними швидкостями

Завдання 14. Побудуйте нормований розподіл молекул за величиною їх відносної швидкості.

Розв'язання. Як впливає із завдання 5, двочастинковий розподіл молекул масами $m_1 = m_2 = m$ за їх швидкостями \mathbf{v}_1 і \mathbf{v}_2 має вигляд

$$dw(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \sim e^{-(m_1 \mathbf{v}_1^2 + m_2 \mathbf{v}_2^2)/2kT} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2, \quad (1.53)$$

де для зручності ми за допомогою індексів 1 і 2 поки що розрізняємо маси частинок. Перейдемо від швидкостей \mathbf{v}_1 і \mathbf{v}_2 до швидкості центра мас молекул \mathbf{V} та відносної швидкості молекул \mathbf{u} , визначених формулами

$$\mathbf{V} = \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2}, \quad \mathbf{u} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1.$$

Розв'язавши виписану систему відносно \mathbf{v}_1 і \mathbf{v}_2 , знаходимо формули переходу до нових швидкостей:

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{V} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{u}, \quad \mathbf{v}_2 = \mathbf{V} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{u}.$$

У силу лінійності цих формул якобіан переходу є сталою, яка залежить лише від мас молекул. З точністю до цієї сталої, яку можемо включити в нормувальний множник, елементарний об'єм $d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$ у просторі швидкостей двох молекул пропорційний елементарному об'єму $d\mathbf{V} d\mathbf{u}$ у просторі швидкостей \mathbf{V} та \mathbf{u} . Беручи також до уваги, що

$$\frac{m_1}{2}\mathbf{v}_1^2 + \frac{m_2}{2}\mathbf{v}_2^2 = \frac{M}{2}\mathbf{V}^2 + \frac{\mu}{2}\mathbf{u}^2,$$

де $M = m_1 + m_2$ та $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ – відповідно загальна та зведена маси молекул, з розподілу (1.53) дістаємо розподіл молекул за швидкостями \mathbf{V} та \mathbf{u} :

$$dw(\mathbf{V}, \mathbf{u}) \sim e^{-(M\mathbf{V}^2 + \mu\mathbf{u}^2)/2kT} d\mathbf{V} d\mathbf{u}.$$

Зінтегрувавши його за швидкістю \mathbf{V} та кутами, що визначають напрям швидкості \mathbf{u} , знаходимо шуканий розподіл молекул за величиною їх відносної швидкості:

$$dw(u) = C e^{-\mu u^2/2kT} u^2 du,$$

де умова нормування

$$C \int_0^{\infty} e^{-\mu u^2/2kT} u^2 du = 1$$

дає

$$C = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\mu}{2kT} \right)^{3/2}.$$

Залишається врахувати, що для молекул з однаковими масами $m_1 = m_2 = m$ їх зведена маса $\mu = m/2$. Остаточно маємо:

$$dw(u) = 4\pi \left(\frac{m}{4\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mu^2/4kT} u^2 du.$$

Мікροканонічний розподіл

Завдання 15*. Побудуйте нормований розподіл для повної енергії одноатомного ідеального газу, що знаходиться в термостаті. Знайдіть середнє та найімовірніше значення повної енергії, оцініть їх відносне відхилення. Дослідіть поведінку розподілу в околі точки максимуму.

Розв'язання. Шуканий розподіл $dW(E) = \rho(E)dE$ визначає ймовірність, з якою виміряне значення повної енергії атомів газу, поміщеного в термостат, лежатиме в інтервалі $(E, E + dE)$. Шукаємо його, виходячи з виразу (1.39) для ймовірності імпульсам атомів мати значення в елементарній області $d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N$ імпульсного простору газу. Тоді задача зводиться до того, щоб у розподілі (1.39) перейти від індивідуальних імпульсів атомів $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$ до повної енергії атомів $E = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$ як нової

змінної, виокремивши при цьому з елементарного об'єму $d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N$ ту його частину $\omega(E)dE$, що відповідає всім можливим значенням імпульсів $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$, для яких (незалежно від їх напрямів) значення змінної E лежать в інтервалі $(E, E + dE)$.

Оскільки показник експоненти в розподілі (1.39) легко виражається через змінну E , то залишається знайти величину $\omega(E)dE$. Для цього у $3N$ -вимірному імпульсному просторі газу перейдемо до сферичних координат з радіальною змінною

$$r = (\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 + \dots + \mathbf{p}_N^2)^{1/2} = (2mE)^{1/2}.$$

Тоді для елемента об'єму в цьому просторі можемо записати:

$$d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N = r^{3N-1} dr d\Omega_{3N} = (2m)^{3N/2} E^{(3N-1)/2} \frac{dE}{2E^{1/2}} d\Omega_{3N},$$

де $d\Omega_{3N}$ – елемент тілесного кута у $3N$ -вимірному просторі, який залежить лише від тригонометричних функцій та диференціалів кутів, що визначають напрями імпульсів атомів. Останні для нашої задачі несуттєві, тому за всіма цими кутами, тобто за змінною Ω_{3N} треба виконати інтегрування. Результатом буде числовий множник, що не залежить від E . Включивши його разом зі всіма іншими множниками, що не залежать від E , у нормувальний множник C , дістаємо:

$$dW(E) = CE^{3N/2-1} e^{-E/kT} dE. \quad (1.54)$$

Нарешті, умова нормування дає:

$$\begin{aligned} C \int_0^{\infty} E^{3N/2-1} e^{-E/kT} dE &= C(kT)^{3N/2} \int_0^{\infty} x^{3N/2-1} e^{-x} dx = \\ &= C(kT)^{3N/2} \Gamma(3N/2) = 1, \\ C &= \frac{1}{\Gamma(3N/2)(kT)^{3N/2}}, \end{aligned} \quad (1.55)$$

де $\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt$, $\text{Re} z > 0$, – гамма-функція.

Формулами (1.54) та (1.55) і визначається нормований розподіл для повної енергії одноатомного ідеального газу, поміщеного в термостат. Обчислюємо за його допомогою середнє значення повної енергії \bar{E} :

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{1}{\Gamma(3N/2)(kT)^{3N/2}} \int_0^{\infty} E E^{3N/2-1} e^{-E/kT} dE = \\ &= \frac{1}{\Gamma(3N/2)(kT)^{3N/2}} (kT)^{3N/2+1} \int_0^{\infty} x^{3N/2} e^{-x} dx = \frac{\Gamma(3N/2 + 1)}{\Gamma(3N/2)} kT = \frac{3N}{2} kT, \end{aligned}$$

де ми скористалися рекурентною формулою $\Gamma(z + 1) = z\Gamma(z)$.

Щоб знайти найімовірніше значення повної енергії E_{\max} , перепишемо густину ймовірності (1.54) у вигляді

$$\rho(E) = CE^{3N/2-1}e^{-E/kT} = Ce^{\varphi(E)},$$

де

$$\varphi(E) = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \ln E - \frac{E}{kT},$$

та дослідимо на максимум функцію $\varphi(E)$. Маємо:

$$\varphi'(E) = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \frac{1}{E} - \frac{1}{kT} = 0,$$

$$E_{\max} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) kT.$$

Абсолютна величина відносного відхилення між E_{\max} і \bar{E} становить

$$\frac{|E_{\max} - \bar{E}|}{\bar{E}} = \frac{2}{3N}.$$

Бачимо, що для макроскопічної системи ($N \rightarrow \infty$) ці величини фактично збігаються.

В околі точки максимуму E_{\max} функцію $\varphi(E)$ можна розвинути в ряд за степенями різниці $E - E_{\max}$. Обмежившись першою ненульовою поправкою до значення $\varphi(E_{\max})$, маємо:

$$\begin{aligned} \varphi(E) &\simeq \varphi(E_{\max}) + \varphi'(E_{\max})(E - E_{\max}) + \frac{1}{2}\varphi''(E_{\max})(E - E_{\max})^2 = \\ &= \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \ln E_{\max} - \frac{E_{\max}}{kT} - \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \frac{(E - E_{\max})^2}{2E_{\max}^2} = \\ &= \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \ln kT + \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \ln \left(\frac{3N}{2} - 1\right) - \left(\frac{3N}{2} - 1\right) - \\ &\quad - \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \frac{(E - E_{\max})^2}{2E_{\max}^2}. \end{aligned}$$

Скориставшись далі співвідношенням

$$\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \Gamma\left(\frac{3N}{2} - 1\right)$$

та асимптотичною формулою Стірлінга

$$\Gamma(z) \approx e^{-z} z^{z-\frac{1}{2}} (2\pi)^{\frac{1}{2}} [1 + O(z^{-1})], \quad z \rightarrow \infty \text{ у площині } |\arg z| < \pi, \quad (1.56)$$

для функції $\rho(E)$ при $N \rightarrow \infty$ дістаємо:

$$\rho(E) \simeq \frac{1}{kT\sqrt{3\pi N}} e^{-3N(E-E_{\max})^2/4E_{\max}^2}.$$

Щоб з'ясувати поведінку функції $\rho(E)$ глибше, перейдемо в розподілі

$$dW(E) \simeq \frac{1}{kT\sqrt{3\pi N}} e^{-3N(E-E_{\max})^2/4E_{\max}^2} dE$$

до змінної $x = E/E_{\max}$ та скористаємося явним виразом для E_{\max} . Маємо:

$$dW(x) \simeq \frac{E_{\max}}{kT\sqrt{3\pi N}} e^{-3N(x-1)^2/4} dx \simeq \sqrt{\frac{3N}{4\pi}} e^{-3N(x-1)^2/4} dx.$$

Але добре відомо, що функції $\rho_N(x) = \sqrt{\frac{3N}{4\pi}} e^{-3N(x-1)^2/4}$ утворюють фундаментальну послідовність функцій, яка при формальному переході $N \rightarrow \infty$ збігається до дельта-функції Дірака $\delta(x-1) = E_{\max} \delta(E-E_{\max}) \simeq \bar{E} \times \delta(E-\bar{E})$. Отже, на прикладі ідеального класичного газу бачимо, що канонічний розподіл для макроскопічної системи має настільки гострий максимум при $E \simeq \bar{E}$, що фактично збігається з мікроскопічним розподілом.

На завершення зауважимо, що для натуральних чисел N із рекурентної формули для гамма-функції випливає співвідношення $\Gamma(N+1) = N!$. Відповідно, асимптотичну формулу Стірлінга (1.56) можна подати у вигляді

$$\ln N! \simeq N \ln N - N, \quad N \gg 1,$$

у якому вона широко застосовується в задачах статистичної фізики.

Розподіл Максвелла за кутовими швидкостями

Завдання 16*. Виведіть нормований розподіл імовірності для кутових швидкостей теплового обертання молекул ідеального класичного газу, поясніть його зміст. Знайдіть середнє значення енергії, яке припадає на один обертальний ступінь вільності молекули.

Розв'язання. Розглядаємо молекули газу як тверді частинки з головними моментами інерції I_1 , I_2 та I_3 . Оскільки поступальний та обертальний рухи вільної молекули незалежні, обмежимося розглядом лише обертальної частини її кінетичної енергії. Остання збігається з обертальною частиною функції Лагранжа молекули і в головній системі координат, осі якої напрямлені вздовж головних осей інерції молекули, має вигляд

$$K = L = \frac{1}{2} I_1 \Omega_1^2 + \frac{1}{2} I_2 \Omega_2^2 + \frac{1}{2} I_3 \Omega_3^2, \quad (1.57)$$

де Ω_1 , Ω_2 , Ω_3 – проекції вектора обертальної швидкості молекули на осі головної системи.

Виберемо в якості змінних, що характеризують обертальний рух молекули, кути Ейлера θ , φ , ψ та спряжені їм імпульси (механічні моменти) M_θ , M_φ , M_ψ . Як відомо із класичної механіки, для них можемо записати:

$$\Omega_1 = \dot{\varphi} \sin \theta \sin \psi + \dot{\theta} \cos \psi, \quad \Omega_2 = \dot{\varphi} \sin \theta \cos \psi - \dot{\theta} \sin \psi, \quad \Omega_3 = \dot{\varphi} \cos \theta + \dot{\psi},$$

$$\begin{aligned}
M_\theta &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = I_1 \Omega_1 \frac{\partial \Omega_1}{\partial \dot{\theta}} + I_2 \Omega_2 \frac{\partial \Omega_2}{\partial \dot{\theta}} + I_3 \Omega_3 \frac{\partial \Omega_3}{\partial \dot{\theta}} = M_1 \cos \psi - M_2 \sin \psi, \\
M_\varphi &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = I_1 \Omega_1 \frac{\partial \Omega_1}{\partial \dot{\varphi}} + I_2 \Omega_2 \frac{\partial \Omega_2}{\partial \dot{\varphi}} + I_3 \Omega_3 \frac{\partial \Omega_3}{\partial \dot{\varphi}} = \\
&= M_1 \sin \theta \sin \psi + M_2 \sin \theta \cos \psi + M_3 \cos \theta, \\
M_\psi &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}} = I_1 \Omega_1 \frac{\partial \Omega_1}{\partial \dot{\psi}} + I_2 \Omega_2 \frac{\partial \Omega_2}{\partial \dot{\psi}} + I_3 \Omega_3 \frac{\partial \Omega_3}{\partial \dot{\psi}} = M_3,
\end{aligned}$$

де $M_i = I_i \Omega_i$ ($i = 1, 2, 3$) – компоненти моменту імпульсу молекули в головній системі. Переходячи від функції Лагранжа (1.57) до обертальної частини функції Гамільтона

$$H = M_1 \Omega_1 + M_2 \Omega_2 + M_3 \Omega_3 - L = \frac{M_1^2}{2I_1} + \frac{M_2^2}{2I_2} + \frac{M_3^2}{2I_3}$$

та вважаючи компоненти M_i у ній заданими функціями (див. попередні формули) кутів Ейлера та спряжених цим кутам моментів імпульсу, дістаємо розподіл

$$dw(M_\theta, M_\varphi, M_\psi, \theta, \varphi, \psi) \sim e^{-\frac{1}{2kT} \left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3} \right)} dM_\theta dM_\varphi dM_\psi d\theta d\varphi d\psi, \quad (1.58)$$

який визначає ймовірності різних значень кутів та спряжених моментів імпульсу, що характеризують обертальний рух молекули. Зінтегрувавши його за кутами (нагадаємо, що кут θ пробігає значення від нуля до π , а кути φ і ψ – від нуля до 2π), дістанемо розподіл за моментами M_θ , M_φ і M_ψ .

Зручніше, однак, перейти від розподілу (1.58) до розподілу за кутами Ейлера та моментами M_i . Для цього обчислимо якобіан переходу J від змінних $M_\theta, M_\varphi, M_\psi$ до змінних M_i . Маємо:

$$\begin{aligned}
J &\equiv \frac{\partial(M_\theta, M_\varphi, M_\psi)}{\partial(M_1, M_2, M_3)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial M_\theta}{\partial M_1} & \frac{\partial M_\theta}{\partial M_2} & \frac{\partial M_\theta}{\partial M_3} \\ \frac{\partial M_\varphi}{\partial M_1} & \frac{\partial M_\varphi}{\partial M_2} & \frac{\partial M_\varphi}{\partial M_3} \\ \frac{\partial M_\psi}{\partial M_1} & \frac{\partial M_\psi}{\partial M_2} & \frac{\partial M_\psi}{\partial M_3} \end{vmatrix} = \\
&= \begin{vmatrix} \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \sin \theta \sin \psi & \sin \theta \cos \psi & \cos \theta \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \sin \theta,
\end{aligned}$$

$$dM_\theta dM_\varphi dM_\psi = \sin \theta dM_1 dM_2 dM_3,$$

отже

$$dw(M_1, M_2, M_3, \theta, \varphi, \psi) \sim e^{-\frac{1}{2kT} \left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3} \right)} dM_1 dM_2 dM_3 \sin \theta d\theta d\varphi d\psi.$$

Звідси, інтегруючи за кутами та нормуючи його на одиницю, дістаємо розподіл за компонентами моменту M_i :

$$dw(M_1, M_2, M_3) = \frac{1}{(2\pi kT)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}} e^{-\frac{1}{2kT} \left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3} \right)} dM_1 dM_2 dM_3.$$

І, нарешті, після підстановки $M_i = I_i \Omega_i$ дістаємо нормований розподіл за компонентами кутової швидкості теплового руху молекули:

$$dw(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) = \frac{(I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{(2\pi kT)^{3/2}} e^{-\frac{1}{2kT} (I_1 \Omega_1^2 + I_2 \Omega_2^2 + I_3 \Omega_3^2)} d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3. \quad (1.59)$$

Розподіл (1.59) визначає ймовірність, з якою компоненти кутової швидкості молекули в головній системі координат мають значення, що лежать в інтервалах $(\Omega_i, \Omega_i + d\Omega_i)$, $i = 1, 2, 3$. За його допомогою знаходимо, зокрема, що на кожний обертальний ступінь вільності в середньому припадає енергія

$$\frac{1}{2} I_i \langle \Omega_i^2 \rangle = \frac{kT}{2}.$$

Завдання 17. Оцініть середньоквадратичні швидкості обертального руху молекул водню та кисню при кімнатній температурі.

Розв'язання. Головні моменти інерції двоатомної молекули відносно двох головних осей ($i = 1, 2$), перпендикулярних до її осі, збігаються та дорівнюють $I = \mu a^2$, де $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ – зведена маса атомів, a – відстань між ядрами атомів у молекулі. Для атомів, що мають однакові маси $m_1 = m_2 = m$, $\mu = m/2$ і $I = ma^2/2$. Середньоквадратична швидкість обертання молекули навколо кожної з указаних головних осей

$$\Omega_{\text{rms}} = \sqrt{\langle \Omega_i^2 \rangle} = \sqrt{\frac{kT}{I}} = \sqrt{\frac{2kT}{ma^2}}.$$

Для молекул водню та кисню відстань a становить відповідно $7,4 \cdot 10^{-11}$ та $1,2 \cdot 10^{-10}$ м, маса $m = 1,66 \cdot 10^{-27}$ та $2,66 \cdot 10^{-26}$ кг. При $T = 293$ К для Ω_{rms} цих молекул дістаємо відповідно $3,0 \cdot 10^{13}$ та $4,6 \cdot 10^{12}$ рад/с.

Релятивістський газ

Завдання 18*. Знайдіть найімовірніше значення імпульсу поступального руху частинок релятивістського ідеального газу.

Вказівка. Енергія релятивістської частинки ε та її імпульс \mathbf{p} пов'язані співвідношенням $\varepsilon = \sqrt{m^2 c^4 + \mathbf{p}^2 c^2}$, де m – маса спокою частинки, c – швидкість світла у вакуумі. Розподіл за модулями імпульсу частинки має вигляд

$$dw(p) \sim e^{-\sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} / kT} p^2 dp.$$

Відповідь: $p_{\max} = \frac{\sqrt{2}kT}{c} \left[1 + \sqrt{1 + \left(\frac{mc^2}{kT}\right)^2} \right]^{1/2}$. У граничному випадку $mc^2/kT \ll 1$ (коли $mc^2/pc \ll 1$ і $\varepsilon \simeq pc$, тобто газ можна вважати ультрарелятивістським) $p_{\max} \simeq 2kT/c$.

Розподіл Больцмана. Барометрична формула

Завдання 19. Виведіть розподіл Больцмана для частинок ідеального класичного газу в зовнішньому полі та поясніть його зміст. За його допомогою:

- виведіть барометричну формулу;
- поясніть, чому планети втрачають свою атмосферу.

Розв'язання. Виходимо з функції розподілу частинок класичної системи за координатами

$$dW(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \sim e^{-U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)/kT} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (1.60)$$

яка має зміст імовірності знайти частинки в малому околі об'ємом $d\mathbf{r}_1 \times \dots \times d\mathbf{r}_N$ точки $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ координатного простору системи (див. завдання 5 а)). Повна потенціальна енергія частинок ідеального класичного газу в зовнішньому полі дорівнює сумі потенціальних енергій окремих частинок у цьому полі:

$$U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i).$$

Як наслідок, імовірність (1.60) факторизується:

$$\begin{aligned} dW(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) &= dw(\mathbf{r}_1) dw(\mathbf{r}_2) \dots dw(\mathbf{r}_N) \sim \\ &\sim \left(e^{-U(\mathbf{r}_1)/kT} d\mathbf{r}_1 \right) \left(e^{-U(\mathbf{r}_2)/kT} d\mathbf{r}_2 \right) \dots \left(e^{-U(\mathbf{r}_N)/kT} d\mathbf{r}_N \right). \end{aligned}$$

Звідси випливає, що і при наявності зовнішнього поля просторові положення різних частинок ідеального класичного газу є між собою статистично незалежними, але при цьому різні положення окремої частинки вже не є, як у випадку без поля, рівноймовірними. А саме, імовірність знайти окрему частинку газу в малому околі об'ємом $dV(\mathbf{r}) \equiv d\mathbf{r}$ просторової точки з радіус-вектором \mathbf{r} дається формулою

$$dw(\mathbf{r}) = C e^{-U(\mathbf{r})/kT} d\mathbf{r}, \quad (1.61)$$

де C – коефіцієнт пропорційності. Це і є шуканий розподіл Больцмана. Коефіцієнт C у ньому можна визначити з умови нормування

$$C \int_V e^{-U(\mathbf{r})/kT} d\mathbf{r} = 1, \quad (1.62)$$

де інтеграл береться по об'єму системи, або з інших міркувань, як показано далі.

Помноживши обидві частини формули (1.61) на загальну кількість частинок N у системі, дістанемо кількість частинок $dN(\mathbf{r})$, що знаходяться у виділеному об'ємі $dV(\mathbf{r})$:

$$dN(\mathbf{r}) = NCe^{-U(\mathbf{r})/kT} d\mathbf{r}.$$

Поділивши обидві частини цієї рівності на $dV(\mathbf{r})$, знайдемо концентрацію частинок газу $n(\mathbf{r}) = dN(\mathbf{r})/dV(\mathbf{r})$ в околі точки \mathbf{r} :

$$n(\mathbf{r}) = NCe^{-U(\mathbf{r})/kT}. \quad (1.63)$$

а) Барометрична формула описує висотну залежність концентрації (густини, тиску) газу поблизу поверхні Землі. У цьому випадку $U(\mathbf{r})$ має зміст потенціальної енергії частинки газу у гравітаційному полі Землі: $U = U(z) = mgz$, де m – маса частинки, g – прискорення вільного падіння, z – висота, на якій знаходиться частинка над поверхнею Землі $z = 0$. Тому формула (1.63) набирає вигляду

$$n(z) = NCe^{-mgz/kT},$$

або, якщо позначити концентрацію газу при $z = 0$ через n_0 ,

$$n(z) = n_0e^{-mgz/kT}.$$

Бачимо, що на висоті $h = kT/mg$ концентрація газу зменшується в $e \approx 2,72$ разів у порівнянні з концентрацією на поверхні Землі. Для азоту (молярна маса $\mu \approx 2,8 \cdot 10^{-2}$ кг/моль, $m = \mu/N_A$) при нормальних умовах ($P = 1,01 \cdot 10^5$ Па, $T = 273$ К) та $g = 9,8$ м/с² маємо оцінку $h \approx 8,3$ км. Насправді її треба дещо понизити, оскільки температура атмосфери з висотою спадає (див. завдання 46).

Аналогічні оцінки можна виконати і для інших газів, що входять до складу атмосфери. З них випливає, що в термодинамічно рівноважній атмосфері концентрація більш легких газів повинна спадати з висотою повільніше, ніж концентрація більш важких газів. Насправді зростання відносної частки більш легких газів з висотою не спостерігається, оскільки в реальній атмосфері відбувається інтенсивне перемішування її верхніх та нижніх шарів. Цей факт дозволяє в першому наближенні розглядати атмосферу як однорідний газ із молярною масою $\mu = \sum_i x_i \mu_i$, де x_i та μ_i – відносна концентрація та молярна маса i -того газу у складі атмосфери (для азоту та кисню, двох найпоширеніших газів в атмосфері Землі, $x_{N_2} \approx 0,78$ та $x_{O_2} \approx 0,21$). Для атмосфери Землі обчислення дають оцінку $\mu \approx 2,9 \cdot 10^{-2}$ кг/моль.

Кількісну оцінку для n_0 легко здобути за допомогою рівняння стану ідеального газу $P = n_0 kT$. Для нормальних умов дістаємо $n_0 = P/kT = 2,69 \cdot 10^{25}$ м⁻³ = $2,69 \cdot 10^{19}$ см⁻³ (ця стала відома як число Лошмідта).

Щоб виразити n_0 через параметри моделі, припустимо, що основна маса атмосфери припадає на відносно тонкий шар біля поверхні Землі, у межах

якого кривиною поверхні та зміною прискорення вільного падіння з висотою можна знехтувати. Тоді з умови нормування (1.62) дістаємо:

$$C4\pi R_0^2 \int_0^\infty e^{-mgz/kT} dz = \frac{4\pi R_0^2 kT}{mg} C = 1, \quad C = \frac{mg}{4\pi R_0^2 kT},$$

де R_0 – радіус Землі. Звідси знаходимо:

$$n_0 = NC = \frac{Nmg}{4\pi R_0^2 kT}.$$

З другого боку, цією формулою можна скористатися, щоб оцінити масу атмосфери $M_a = Nm$. Маємо:

$$M_a = \frac{4\pi R_0^2 n_0 kT}{g} = \frac{4\pi R_0^2 P}{g}.$$

При $R_0 = 6,4 \cdot 10^6$ м дістаємо $M_a \approx 5,3 \cdot 10^{18}$ кг.

б) При значному віддаленні частинки від поверхні Землі для її гравітаційної потенціальної енергії треба користуватися виразом $U(r) = -\gamma m M/r$, де γ – універсальна гравітаційна стала, M – маса Землі, r – відстань від частинки до центра Землі. Тепер умова нормування (1.62) та розподіл (1.63) набирають вигляду

$$4\pi C \int_{R_0}^\infty e^{\gamma m M/kTr} r^2 dr = 1,$$

$$n(r) = NC e^{\gamma m M/kTr}.$$

При $r \rightarrow \infty$ множник $e^{\gamma m M/kTr} \rightarrow 1$, тому інтеграл у першій із цих формул є розбіжним, а концентрація $n(r)$ у другій формулі прямує до ненульового значення, що означає, що скінченна маса газу мала б розподілятися по об'єму необмеженої системи скрізь із ненульовою густиною. Обидва ці результати вказують на те, що у верхніх шарах атмосфери газ не може знаходитися у стані термодинамічної рівноваги й повинен її покидати.

Дослід Перрена

Завдання 20. Виведіть формулу, яка описує розподіл гумігутових зерен у воді з висотою (дослід Перрена). Маса однієї зернини m , об'єм v . Як за допомогою цієї формули експериментально оцінити число Авогадро?

Розв'язання. Нехай вісь OZ напрямлена вертикально вгору, \mathbf{e}_z – одиничний орт уздовж неї. На гумігутову зернину у воді діють сила тяжіння

$\mathbf{F}_g = -mg\mathbf{e}_z$ та виштовхувальна сила Архімеда $\mathbf{F}_A = \rho_0vg\mathbf{e}_z$, де ρ_0 – густина води. Обидві сили можна подати у вигляді градієнтів (з від’ємними знаками) від деяких скалярних функцій:

$$\mathbf{F}_g = -\nabla U_g, \quad U_g = mgz, \quad \mathbf{F}_A = -\nabla U_A, \quad U_A = -\rho_0vgz,$$

а їх рівнодійну – як градієнт (з від’ємним знаком) функції

$$U = U_g + U_A = (m - \rho_0v)gz.$$

Функція U дорівнює потенціальній енергії зернини в полі тяжіння, від якої відняли потенціальну енергію, яку мав об’єм води, витіснений зерниною. Розглядаючи U як потенціальну енергію зернини у воді, робимо висновок, що зміна концентрації зерен з висотою z описується розподілом Больцмана

$$n(z) = n_0 e^{-(m-\rho_0v)gz/kT}, \quad (1.64)$$

де n_0 – концентрація зерен на (довільно вибраному) рівні $z = 0$.

Покажемо, як скористатися отриманим результатом, щоб експериментально оцінити сталу Больцмана k , або, знаючи з незалежних експериментів універсальну газову сталу R , сталу Авогадро $N_A = R/k$. Для цього знайдемо висоту $z = H$, на якій концентрація зерен зменшується, скажімо, удвічі в порівнянні зі значенням n_0 . З формули (1.64) для цього випадку можемо записати

$$\frac{n(H)}{n_0} = e^{-(m-\rho_0v)gH/kT} = \frac{1}{2},$$

звідки, після логарифмування обох частин цієї рівності та простих алгебраїчних перетворень, дістаємо:

$$k = \frac{(m - \rho_0v)gH}{T \ln 2}, \quad N_A = \frac{RT \ln 2}{(m - \rho_0v)gH}.$$

Оцінимо H для зерен масою $m = 1,25 \cdot 10^{-16}$ кг та об’ємом $v = 1,03 \times 10^{-19}$ м³, змулених у воді при атмосферному тиску та температурі $t = 4^\circ \text{C}$ ($\rho_0 = 1000$ кг/м³, $T = 277$ К). Поклавши $g = 9,81$ м/с², $k = 1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К, знаходимо:

$$H = \frac{kT \ln 2}{(m - \rho_0v)g} \approx 12 \text{ мкм.}$$

Таку відстань можна відносно просто поміряти за допомогою мікроскопа, що й було зроблено в експериментах Перрена (1908–11 рр.).

Центрифуга

Завдання 21. Знайдіть розподіл концентрації частинок (загальною кількістю N) класичного газу у вертикальному циліндрі радіусом R та висотою H , що обертається навколо своєї осі зі сталою кутовою швидкістю Ω . Яку частку від загальної кількості складають частинки, які знаходяться на відстані $r > R/2$ від осі циліндра?

Розв'язання. Перейдемо в неінерціальну систему відліку \mathcal{C} , пов'язану з циліндром. Залишаючись у рамках класичної статистики, можемо стверджувати, що розподіл Гіббса для газу в цій системі залежить лише від енергії (функції Гамільтона) $H'(p', q')$ частинок газу як функції їх узагальнених координат та імпульсів і має вигляд

$$dW(\Gamma') \sim e^{-H'(p', q')/kT} d\Gamma', \quad (1.65)$$

де $d\Gamma' = \prod_{j=1}^{3N} dp'_j dq'_j$ – елемент фазового простору газу в системі \mathcal{C} .

Нехай \mathbf{r}'_i , \mathbf{p}'_i і \mathbf{v}'_i – радіус-вектор, імпульс і швидкість i -тої частинки газу в системі \mathcal{C} . Оскільки остання обертається рівномірно та не має поступального прискорення, то, як відомо з класичної механіки, енергія H' описується виразом

$$H' = \sum_{i=1}^N \left(\frac{m}{2} \mathbf{v}'_i{}^2 - \frac{m}{2} [\boldsymbol{\Omega}, \mathbf{r}'_i]^2 \right) + U_N,$$

де U_N – повна потенціальна енергія частинок газу (у зовнішніх полях та внаслідок взаємодії між собою), а імпульси та швидкості частинок пов'язані співвідношенням $\mathbf{p}'_i = m\mathbf{v}'_i + m[\boldsymbol{\Omega}, \mathbf{r}'_i]$, m – індивідуальна маса частинок. Бачимо, що рівномірне обертання системи відліку \mathcal{C} еквівалентне наявності деякого зовнішнього поля, у якому кожна частинка газу має додаткову потенціальну енергію

$$U'(\mathbf{r}'_i) = -\frac{m}{2} [\boldsymbol{\Omega}, \mathbf{r}'_i]^2.$$

Ця енергія називається відцентровою, оскільки вона пов'язана з відцентровою силою інерції, що діє на частинку в неінерціальній системі відліку \mathcal{C} у напрямі, перпендикулярному до осі циліндра, та має величину $F = m\Omega^2 \rho$, де ρ – відстань від частинки до осі циліндра. Також виявляється, що сили Кориоліса не впливають на статистичні властивості класичних тіл, що обертаються.

З огляду на формулу (1.65) для газу в системі \mathcal{C} дістаємо розподіл Гіббса

$$dW(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N, \mathbf{p}'_1, \dots, \mathbf{p}'_N) \sim e^{-\left\{ \sum_{i=1}^N \left(\frac{m}{2} \mathbf{v}'_i{}^2 - \frac{m}{2} [\boldsymbol{\Omega}, \mathbf{r}'_i]^2 \right) + U_N \right\} / kT} d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{r}'_1 \dots d\mathbf{p}'_N d\mathbf{r}'_N, \quad (1.66)$$

яким визначаються ймовірності різних значень координат та імпульсів частинок газу в системі \mathcal{C} .

Ураховуючи, що при фіксованих \mathbf{r}'_i елементарні об'єми імпульсних просторів частинок $d\mathbf{p}'_i = m^3 d\mathbf{v}'_i$, від розподілу (1.66) можемо перейти до розподілу частинок газу за швидкостями та координатами в системі \mathcal{C} :

$$dW(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N, \mathbf{v}'_1, \dots, \mathbf{v}'_N) \sim e^{-\left\{ \sum_{i=1}^N \left(\frac{m}{2} \mathbf{v}'_i{}^2 - \frac{m}{2} [\boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{r}'_i]^2 \right) + U_N \right\} / kT} d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{r}'_1 \dots d\mathbf{v}'_N d\mathbf{r}'_N. \quad (1.67)$$

У випадку, коли взаємодією частинок газу можна знехтувати, розподіл (1.67) факторизується на добуток одночастинкових розподілів. Зінтегрувавши останні за швидкостями, знайдемо одночастинкові розподіли за координатами. Зокрема, нехтуючи полем тяжіння, для ймовірності знайти частинку в малому околі об'ємом $d\mathbf{r}'$ точки з радіус-вектором \mathbf{r}' отримуємо:

$$dw(\mathbf{r}') \sim e^{m[\boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{r}'^2] / 2kT} d\mathbf{r}'.$$

Перейшовши в циліндричну систему координат з віссю OZ , напрямленою вздовж осі циліндра, у якій вектор \mathbf{r}' має координати (ρ, α, z) , для ймовірності $dw(\rho, \alpha, z)$ перебування частинки газу в малому околі об'ємом $d\mathbf{r}' \equiv dV = \rho d\rho d\alpha dz$ точки (ρ, α, z) дістаємо:

$$dw(\rho, \alpha, z) = C e^{m\Omega^2 \rho^2 / 2kT} \rho d\rho d\alpha dz.$$

Сталу C у цьому розподілі Больцмана визначаємо з умови нормування:

$$C \int_0^R e^{m\Omega^2 \rho^2 / 2kT} \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^H dz = C \frac{kT}{m\Omega^2} \left(e^{m\Omega^2 R^2 / 2kT} - 1 \right) 2\pi H = 1,$$

звідки

$$C = \frac{1}{2\pi H} \frac{m\Omega^2}{kT} \left(e^{m\Omega^2 R^2 / 2kT} - 1 \right)^{-1}.$$

Кількість частинок $dN(\rho, \alpha, z)$ в об'ємі dV знаходимо, помноживши загальну кількість частинок N у циліндрі на ймовірність $dw(\rho, \alpha, z)$:

$$dN(\rho, \alpha, z) = N dw(\rho, \alpha, z) = N C e^{m\Omega^2 \rho^2 / 2kT} \rho d\rho d\alpha dz.$$

Поділивши dN на dV , дістаємо шукану концентрацію частинок газу як функцію їх координат, а фактично – як функцію їх радіальної координати ρ :

$$\begin{aligned} n = n(\rho) &= \frac{N}{2\pi H} \frac{m\Omega^2}{kT} \left(e^{m\Omega^2 R^2 / 2kT} - 1 \right)^{-1} e^{m\Omega^2 \rho^2 / 2kT} = \\ &= n_0 \frac{m\Omega^2 R^2}{2kT} \left(e^{m\Omega^2 R^2 / 2kT} - 1 \right)^{-1} e^{m\Omega^2 \rho^2 / 2kT}, \end{aligned}$$

де $n_0 = N / (\pi R^2 H)$ – концентрація частинок газу в нерухомому циліндрі. Таким чином, при обертанні циліндра концентрація частинок у ньому змінюється за радіальним законом, зростаючи з наближенням до бічної поверхні циліндра (рис. 21.1).

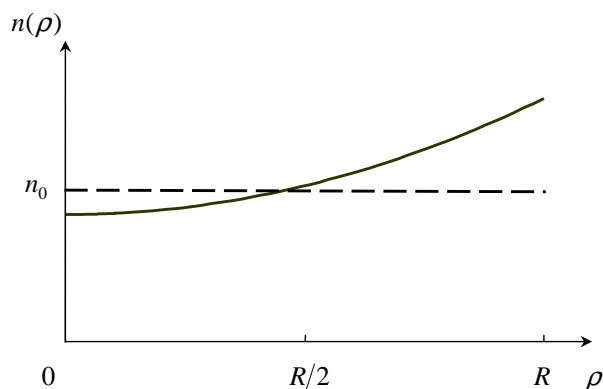


Рис. 21.1. Радіальний розподіл концентрації частинок газу в центрифугі, яка рівномірно обертається навколо вертикальної осі.

Тепер обчислюємо кількість частинок N' усередині циліндричного шару $R/2 < \rho < R$ висотою H :

$$\begin{aligned}
 N' &= \int_{R/2}^R \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^H dz n(\rho) = NC \int_{R/2}^R e^{m\Omega^2 \rho^2 / 2kT} \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^H dz = \\
 &= NC \frac{kT}{m\Omega^2} \left(e^{m\Omega^2 R^2 / 2kT} - e^{m\Omega^2 R^2 / 8kT} \right) 2\pi H = \\
 &= N \left(e^{m\Omega^2 R^2 / 2kT} - e^{m\Omega^2 R^2 / 8kT} \right) / \left(e^{m\Omega^2 R^2 / 2kT} - 1 \right).
 \end{aligned}$$

Їх відносна частка від загальної кількості частинок газу дається відношенням N'/N . У нерухомому циліндрі ($\Omega = 0$ рад/с) ця частка становить $3/4$. При обертанні циліндра з кутовою швидкістю $\Omega \gg \sqrt{2kT/mR^2}$ вона б виходила на одиницю – своє максимально можливе значення. Проаналізуйте, чи можливо досягти цієї границі на практиці.

Газ неполярних молекул в електричному полі

Завдання 22. В ідеальний класичний газ неполярних молекул, що має концентрацію n_0 та температуру T , поміщають заряджений плоский конденсатор. Якою стане концентрація молекул газу між пластинами конденсатора, якщо поляризованість однієї молекули газу α , а напруженість поля між пластинами E ?

Розв'язання. Почнемо з якісного опису моделі квазіпружних диполів для неполярних молекул. Нехай у зовнішньому полі напруженістю E неполярна молекула поляризується й набуває дипольного моменту $p = \alpha E$. Очевидно, що поляризація молекули й утворення диполя є результатом того, що поле E “розтягує” центри додатного ($+q$) та від'ємного ($-q$) за-

рядів молекули. Заряди розходяться до того часу, поки електрична сила $|q|E$, що діє на кожний заряд з боку поля, не врівноважиться “пружною” силою κl , що діє на цей заряд з боку заряду протилежного знака. Тут κ – деяка величина, що має зміст коефіцієнта “пружності” диполя, l – рівноважна відстань між зарядами диполя в заданому полі. З умови рівноваги $\kappa l = |q|E$ випливає, що $\kappa = |q|E/l$. Оскільки, за означенням, дипольний момент молекули $p = |q|l$, то для величини потенціальної енергії, якої квазіпружний диполь набуває в електричному полі, дістаємо:

$$|U| = \frac{1}{2}\kappa l^2 = \frac{1}{2}|q|lE = \frac{1}{2}pE = \frac{1}{2}\alpha E^2.$$

Обґрунтуємо та уточнимо цю формулу на основі наступних міркувань. Нехай зовнішнє електричне поле квазістатично зростає від нуля до кінцевого значення \mathbf{E} , \mathbf{e} – значення поля у проміжний момент часу, коли поляризована молекула вже має дипольний момент $\mathbf{p} = |q|\mathbf{l} = \alpha\mathbf{e}$, де $\mathbf{l} = \mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-$ – радіус-вектор, проведений із центра від’ємного заряду до центра додатного, \mathbf{r}_+ і \mathbf{r}_- – радіус-вектори цих центрів. При подальшому зростанні поля на малу величину $d\mathbf{e}$ воно виконує над зарядами молекули роботу

$$dA = |q|\mathbf{e}d\mathbf{r}_+ - |q|\mathbf{e}d\mathbf{r}_- = |q|\mathbf{e}d(\mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-) = \mathbf{e}|q|d\mathbf{l} = \mathbf{e}d\mathbf{p} = \alpha\mathbf{e}d\mathbf{e},$$

яка дорівнює зміні потенціальної енергії молекули в заданому полі, узятій з протилежним знаком:

$$dU = -dA = -\alpha\mathbf{e}d\mathbf{e}.$$

Зінтегрувавши це співвідношення за \mathbf{e} в межах від нуля до \mathbf{E} , дістаємо:

$$U = -\frac{1}{2}\alpha E^2. \quad (1.68)$$

Зауваження. 1) Ми вивели формулу (1.68), скориставшись гауссовою системою одиниць для електричних і магнітних величин. У Міжнародній системі одиниць (СІ) дипольний момент означається тим самим виразом $\mathbf{p} = |q|\mathbf{l}$, а поляризованість молекули – співвідношенням $\mathbf{p} = \varepsilon_0\alpha\mathbf{E}$, де $\varepsilon_0 = 10^7/(4\pi c^2) \simeq 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – так звана діелектрична проникність вакууму або електрична стала, $c \simeq 2,998 \cdot 10^8$ м/с – швидкість світла у вакуумі. Тому в системі СІ формула (1.68) набуває вигляду

$$U = -\frac{1}{2}\varepsilon_0\alpha E^2. \quad (1.69)$$

Поляризованості молекул в обох системах вимірюються в одиницях об’єму і пов’язані співвідношенням $\alpha_{\text{СІ}}(\text{у м}^3) = 4\pi \cdot 10^{-6} \alpha_{\text{гаусс}}(\text{у см}^3)$. Доведіть ці твердження самостійно.

2) Щоб перетворити електродинамічні формули з гауссової системи одиниць у систему СІ, можна скористатися системою (узагалі кажучи, неоднозначною) “перевідних” коефіцієнтів. Цей прийом зводиться до того, що кожен фізичну величину в рівнянні, записаному в гауссовій системі, треба

замінити цією ж величиною, помноженою на певний коефіцієнт. Виконавши в здобутому співвідношенні скорочення, дістаємо шукане рівняння в системі СІ.

Зокрема, для механічних величин перевідні коефіцієнти не вводяться, а для електричного заряду, дипольного моменту, напруженості електричного поля, діелектричної проникності та поляризованості молекули правила переводу можна записати у вигляді

$$q \rightarrow \frac{1}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} q, \quad \mathbf{p} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \mathbf{p}, \quad \mathbf{E} \rightarrow \sqrt{4\pi\epsilon_0} \mathbf{E}, \quad \epsilon \rightarrow \epsilon, \quad \alpha \rightarrow \frac{1}{4\pi} \alpha.$$

Знаходимо, наприклад:

$$\mathbf{p} = |q|\mathbf{l} \text{ (гауссова)} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \mathbf{p} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} |q|\mathbf{l} \rightarrow \mathbf{p} = |q|\mathbf{l} \text{ (СІ)},$$

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} \text{ (гауссова)} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \mathbf{p} = \frac{1}{4\pi} \alpha \sqrt{4\pi\epsilon_0} \mathbf{E} \rightarrow \mathbf{p} = \epsilon_0 \alpha \mathbf{E} \text{ (СІ)}.$$

Аналогічно показуємо, що при переході від гауссової системи до системи СІ величина $\frac{1}{2}\alpha \mathbf{E}^2$ набуває вигляду $\frac{1}{2}\epsilon_0 \alpha \mathbf{E}^2$, а величина $\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$ не змінюється.

3) Відповідні правила переходу для магнітного моменту \mathbf{m} , напруженості магнітного поля \mathbf{H} , магнітної проникності μ та магнітної сприйнятливості χ даються формулами

$$\mathbf{m} \rightarrow \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi}} \mathbf{m}, \quad \mathbf{H} \rightarrow \sqrt{4\pi\mu_0} \mathbf{H}, \quad \mu \rightarrow \mu, \quad \chi \rightarrow \frac{1}{4\pi} \chi,$$

де $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м} \simeq 1,257 \cdot 10^{-6} \text{ Гн/м}$ – магнітна проникність вакууму або магнітна стала. Швидкість світла у вакуумі c при переході від гауссової системи до системи СІ замінюється виразом $1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$.

Повернімося до розглядуваної задачі. Скориставшись виразом (1.69) та розподілом Больцмана для молекул ідеального класичного газу в зовнішньому полі, можемо стверджувати, що концентрація газу неполярних молекул між пластинами зарядженого конденсатора визначається в одиницях СІ формулою

$$n = n_0 e^{\epsilon_0 \alpha E^2 / 2kT}.$$

Бачимо, що вона зростає в порівнянні з концентрацією газу поза межами конденсатора, тобто молекули втягуються в електричне поле конденсатора. Зокрема, при $\alpha = 1,73 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ (молекула N_2), $E = 3 \cdot 10^6 \text{ В/м}$ і $T = 300 \text{ К}$ відносна зміна концентрації $(n - n_0)/n_0 = e^{\epsilon_0 \alpha E^2 / 2kT} - 1 \simeq \epsilon_0 \alpha E^2 / 2kT \approx 2 \cdot 10^{-8}$. Відповідним чином зростає й тиск газу між пластинами. Нагадаємо, що ці результати були отримані в наближенні, коли взаємним впливом молекул можна знехтувати, а тому поле, що діє на виділену молекулу всередині газу, збігається із зовнішнім полем.

Прикладами неполярних молекул є H_2 ($\alpha = 0,80 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$), N_2 , O_2 ($1,56 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$) та їм подібні, CO_2 ($2,59 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$), CH_4 ($2,4 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$), CCl_4 ($10 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$).

Дипольний газ у зовнішньому полі

Завдання 23. Ідеальний класичний газ дипольних молекул зі сталими електричними моментами \mathbf{p} знаходиться у статичному однорідному електричному полі \mathbf{E}_0 . Знайдіть:

- а) рівноважну функцію розподілу за напрямками моменту молекули;
- б) дипольний момент газу в полі.

Як зміняться результати, якщо мова йтиме про газ молекул зі сталими магнітними моментами \mathbf{m} у статичному однорідному магнітному полі \mathbf{H}_0 ?

Розв'язання. Для простоти вважатимемо, що молекули газу є жорсткими та мають форму ротаторів, а їх електричні моменти напрямлені вздовж самих молекул (ротаторів). Такі молекули далі називатимемо диполями.

Положення диполя у просторі можна однозначно описати за допомогою п'ятих узагальнених координат: трьох декартових координат X, Y, Z центра мас диполя та двох кутів θ й α , що визначають орієнтацію диполя відносно системи центра мас. При наявності зовнішнього поля \mathbf{E}_0 вісь OZ останньої зручно напрямити вздовж \mathbf{E}_0 та перейти до сферичних координат, розглядаючи кут θ між напрямом поля та віссю диполя як полярний кут, а кут α – як азимутальний кут у цій системі. Відповідними узагальненими імпульсами виступають три декартові компоненти P_x, P_y, P_z імпульсу центра мас та компоненти M_θ і M_α механічного моменту диполя.

Якщо поля немає, то функція Гамільтона диполя збігається з функцією Гамільтона ротатора й має вигляд (див. завдання 28)

$$H = \frac{1}{2M} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{2I} \left(M_\theta^2 + \frac{M_\alpha^2}{\sin^2 \theta} \right),$$

де перший доданок дорівнює кінетичній енергії поступального руху диполя, а другий – кінетичній енергії його обертального руху (M та I – маса та момент інерції диполя). У зовнішньому полі \mathbf{E}_0 диполь набуває додаткової потенціальної енергії

$$U = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_0 = -pE_0 \cos \theta. \quad (1.70)$$

Справді, енергія U дорівнює сумі енергій зарядів $+|q|$ та $-|q|$, що утворюють диполь, знаходячись у точках із радіус-векторами $\mathbf{r}_+ = \mathbf{r} + \mathbf{l}$ та $\mathbf{r}_- = \mathbf{r}$: $U = |q| [\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{l}) - \varphi(\mathbf{r})]$, де $\varphi(\mathbf{r})$ – потенціал зовнішнього електричного поля в точці \mathbf{r} . Уважаючи вектор \mathbf{l} нескінченно малим, можемо записати:

$$U \simeq |q| \left[\varphi(\mathbf{r}) + \frac{\partial \varphi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{l} - \varphi(\mathbf{r}) \right] = -|q| \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{l} = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_0.$$

Отже, функція Гамільтона диполя, що перебуває в зовнішньому полі,

$$H' = H + U = \frac{1}{2M} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{2I} \left(M_\theta^2 + \frac{M_\alpha^2}{\sin^2 \theta} \right) - pE_0 \cos \theta. \quad (1.71)$$

Функція Гамільтона ідеального класичного газу таких диполів дорівнює сумі всіх одночастинкових внесків виду (1.71):

$$H'_{\text{sys}} = \sum_{i=1}^N H'_i,$$

де індекс i нумерує диполі.

Імовірність того, що значення узагальнених координат та відповідних узагальнених імпульсів диполів попадають в елементарну область

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^N dP_{ix}dP_{iy}dP_{iz}dM_{i\theta}dM_{i\alpha}dX_idY_idZ_id\theta_id\alpha_i$$

фазового простору системи визначається канонічним розподілом Гіббса

$$dW(\Gamma) \sim e^{-H'_{\text{sys}}/kT} d\Gamma.$$

У силу адитивної структури H'_{sys} він розпадається на добуток розподілів виду (індекс i опускаємо)

$$dw(P_x, P_y, P_z, M_\theta, M_\alpha, X, Y, Z, \theta, \alpha) \sim e^{-H'/kT} dP_x dP_y dP_z dM_\theta dM_\alpha \times \\ \times dX dY dZ d\theta d\alpha \quad (1.72)$$

для окремих диполів, де H' дається формулою (1.71). Розподіл (1.72) визначає ймовірність того, що значення узагальнених координат та імпульсів диполя попадуть в інтервали значень, що відповідають елементарній області $dP_x dP_y dP_z dM_\theta dM_\alpha dX dY dZ d\theta d\alpha$ його фазового простору.

Отже, унаслідок того, що диполі між собою не взаємодіють, розподіли, що визначають їх просторові положення та орієнтації в зовнішньому полі, є статистично незалежними; кожний з цих розподілів описується формулою (1.72). З неї, зокрема, випливає, що всі положення центра мас диполя у просторі є рівноймовірними.

а) Скористаємося формулою (1.72), щоб обчислити ймовірність $dw(\theta, \alpha)$ знайти диполь (тобто його електричний момент) орієнтованим таким чином, що значення кутів θ і α лежать в інтервалах відповідно $(\theta, \theta + d\theta)$ і $(\alpha, \alpha + d\alpha)$, а решта координат та імпульси мають довільні допустимі значення. Імовірність $dw(\theta, \alpha)$ і визначає рівноважний розподіл за напрямками моменту диполя.

Згідно із загальним правилом, для обчислення $dw(\theta, \alpha)$ розподіл (1.72) треба зінтегрувати за координатами X, Y, Z , спряженими до них імпульсами P_x, P_y, P_z , та за моментами M_θ і M_α . З явного вигляду функції Гамільтона (1.71) легко бачити, що результати інтегрування за координатами та компонентами імпульсу центра мас диполя від кутів не залежать. Те саме стосується й результату інтегрування за моментом M_θ . Виконавши ці інтегрування та включивши їх результати в коефіцієнт пропорційності, для $dw(\theta, \alpha)$ матимемо:

$$dw(\theta, \alpha) \sim \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-M_\alpha^2/2IkT \sin^2 \theta} dM_\alpha \right) e^{pE_0 \cos \theta/kT} d\theta d\alpha.$$

Інтеграл, що залишився в цій формулі, є інтегралом Пуассона:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-M_\alpha^2/2IkT \sin^2 \theta} dM_\alpha = \sqrt{2\pi IkT} \sin \theta.$$

Отже, для шуканого розподілу дістаємо

$$dw(\theta, \alpha) = C e^{pE_0 \cos \theta/kT} \sin \theta d\theta d\alpha, \quad (1.73)$$

де множник C визначаємо з умови нормування:

$$\begin{aligned} C \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\alpha \sin \theta e^{pE_0 \cos \theta/kT} &= [\text{заміна } x = \cos \theta] = \\ &= 2\pi C \int_{-1}^1 e^{(pE_0/kT)x} dx = C \frac{4\pi kT}{pE_0} \text{sh} \frac{pE_0}{kT} = 1, \\ C &= \frac{pE_0}{4\pi kT \text{sh} \frac{pE_0}{kT}}. \end{aligned} \quad (1.74)$$

Оскільки $\sin \theta d\theta d\alpha = d\Omega$ – елемент тілесного кута, то формули (1.73) і (1.74) можна переписати у вигляді

$$dw(\Omega) = C e^{-U/kT} d\Omega, \quad C = \left(\int e^{-U/kT} d\Omega \right)^{-1}.$$

Бачимо, що функція $dw(\Omega)$, яка визначає ймовірність диполю (моменту диполя) бути орієнтованим полем в елементарний тілесний кут $d\Omega$, з точністю до нормувального множника дорівнює добутку величини цього кута на больцманівський множник $e^{-U/kT}$ (з енергією (1.70)), тобто має таку саму структуру, що й розподіл Больцмана (1.61) для ймовірності точкової частинці ідеального класичного газу в зовнішньому полі знаходиться в певній елементарній області простору.

б) Під дією зовнішнього електричного поля кожний диполь намагається вишикуватися в напрямі цього поля, оскільки така орієнтація відповідає мінімальному значенню його потенціальної енергії (1.70). Цьому перешкоджає тепловий рух диполів, який намагається зробити орієнтацію диполів хаотичною. У результаті конкуренції цих двох факторів диполі вишиковуються під певними кутами θ_i до напрямку поля \mathbf{E}_0 . Очевидно, що середні

значення $p\langle \cos \theta_i \rangle$ проєкцій електричних моментів диполів на напрям поля збігаються; обчислюємо їх за допомогою розподілу (1.73), (1.74):

$$\begin{aligned} p\langle \cos \theta \rangle &= pC \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\alpha \cos \theta \sin \theta e^{pE_0 \cos \theta / kT} = [\text{заміна } x = \cos \theta] = \\ &= 2\pi pC \int_{-1}^1 x e^{(pE_0/kT)x} dx = p\mathcal{L}\left(\frac{pE_0}{kT}\right), \end{aligned}$$

де ми врахували, що

$$\int_{-1}^1 x e^{\lambda x} dx = \frac{\partial}{\partial \lambda} \int_{-1}^1 e^{\lambda x} dx = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{2}{\lambda} \text{sh } \lambda \right) = \frac{2}{\lambda} \left(\text{ch } \lambda - \frac{\text{sh } \lambda}{\lambda} \right),$$

і ввели в розгляд функцію Ланжевена

$$\mathcal{L}(\lambda) = \text{cth } \lambda - \frac{1}{\lambda}.$$

Оскільки середні значення проєкцій електричних моментів диполів на напрям, перпендикулярний полю, дорівнюють нулю (покажіть це!), приходимо до висновку, що повний дипольний момент газу напрямлений уздовж зовнішнього поля і має величину

$$\mathcal{P} = Np\langle \cos \theta \rangle = Np\mathcal{L}\left(\frac{pE_0}{kT}\right). \quad (1.75)$$

Щоб проаналізувати результат (1.75), дослідимо асимптотики та зобразимо графік функції Ланжевена для невід'ємних значень аргументу (рис. 23.1).

При $x \ll 1$ маємо

$$\begin{aligned} \text{ch } x &\approx 1 + \frac{1}{2}x^2, & \text{sh } x &\approx x + \frac{1}{6}x^3, \\ \text{cth } x &\approx \frac{1 + \frac{1}{2}x^2}{x \left(1 + \frac{1}{6}x^2\right)} \approx \frac{1}{x} \left(1 + \frac{1}{2}x^2\right) \left(1 - \frac{1}{6}x^2\right) \approx \\ &\approx \frac{1}{x} \left(1 + \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{6}x^2\right) = \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x, \end{aligned}$$

отже,

$$\mathcal{L}(x) \approx \frac{1}{3}x.$$

При $x \gg 1$

$$\text{cth } x \rightarrow 1, \quad \frac{1}{x} \rightarrow 0,$$

отже,

$$\mathcal{L}(x) \rightarrow 1.$$

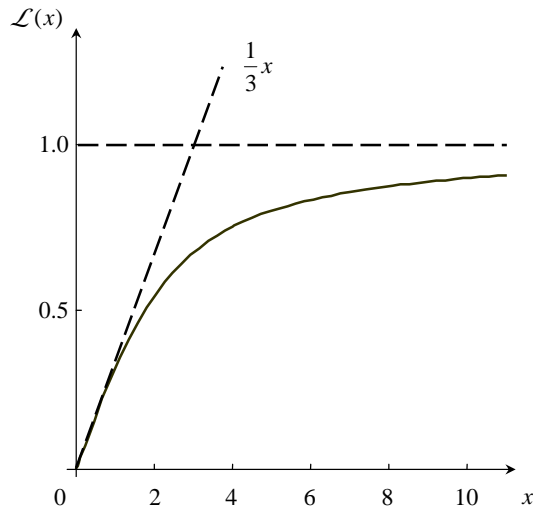


Рис. 23.1. Функція Ланжевена та її асимптоти.

Бачимо, що у випадку слабких полів і високих температур ($pE_0 \ll kT$) повний дипольний момент газу

$$\mathcal{P} \simeq \frac{Np^2}{3kT} E_0,$$

а поляризація (дипольний момент одиниці об'єму) газу

$$P = \frac{\mathcal{P}}{V} \simeq \frac{np^2}{3kT} E_0.$$

Звідси, нехтуючи різницею між зовнішнім полем E_0 і середнім макроскопічним полем E в газі, отримуємо оцінки для діелектричної сприйнятливості χ (означеної співвідношенням $\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}$) та діелектричної проникності $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$ ($\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \varepsilon \mathbf{E}$, \mathbf{D} – вектор електричної індукції) газу:

$$\chi \simeq \frac{np^2}{3kT}, \quad \varepsilon = 1 + 4\pi\chi \simeq 1 + \frac{4\pi np^2}{3kT}.$$

У сильних полях і при низьких температурах ($pE_0 \gg kT$) усі диполі зорієнтовані вздовж поля, тому повний дипольний момент газу досягає свого максимального значення

$$\mathcal{P} = Np,$$

тобто виходить на насичення.

Електричний дипольний момент молекул прийнято вимірювати в дебаях, Д: $1 \text{ Д} = 1 \cdot 10^{-18} \text{ од. СГСЕ} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$. Його значення для деяких полярних молекул наведено в таблиці 23.1.

Таблиця 23.1

Газ	HCl	HBr	HF	CO	H ₂ O	NH ₃
$p, \text{Д}$	1,08	0,80	1,91	0,12	1,85	1,47

Нехай індивідуальний дипольний момент молекул газу $p = 1 \text{ Д}$. Для температури $T = 300 \text{ К}$ умова слабкості зовнішнього поля $E_0 \ll kT/p$ буде справджуватися при $E_0 \ll 10^9 \text{ В/м}$, тобто навіть для полів, що можуть спричиняти електричний пробій у газі (у повітрі при атмосферному тиску пробій відбувається при $E_0 \approx 3 \cdot 10^6 \text{ В/м}$). З другого боку, для поля напруженістю $E_0 = 10^7 \text{ В/м}$ під високими слід розуміти температури, що задовольняють умову $T \gg pE_0/k \approx 2 \text{ К}$.

Для газу молекул, що мають сталі магнітні моменти \mathbf{m} і перебувають у статичному однорідному магнітному полі \mathbf{H}_0 , де вони мають потенціальну енергію $U = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}_0 = -mH_0 \cos \theta$, аналіз виконується аналогічно. Тому в отриманих вище результатах достатньо перепозначити $p \rightarrow m$, $E_0 \rightarrow H_0$, $\mathcal{P} \rightarrow \mathcal{M}$, $P \rightarrow M$ і $\varepsilon \rightarrow \mu$, розуміючи під \mathcal{M} , M , χ і μ відповідно повний магнітний момент, намагніченість, магнітну сприйнятливість і магнітну проникність газу.

Залежність $\chi \sim 1/T$ добре виконується на експерименті для парамагнітних газів; вона відома як закон Кюрі.

На завершення зазначимо, що дипольні молекули, як і неполярні, теж поляризуються в зовнішньому полі, а тому поляризація дипольного газу складається з поляризації орієнтаційного упорядкування молекул та поляризації їх квазіпружної деформації. З урахуванням останньої повний дипольний моменту газу в слабких полях описується виразом

$$\mathcal{P} = \left(N\alpha + \frac{Np^2}{3kT} \right) E_0,$$

де α – поляризованість дипольної молекули. Відповідні зміни треба внести і в інші формули.

Система класичних осциляторів

Завдання 24*. Побудуйте канонічний розподіл Гіббса для нормальних координат та відповідних імпульсів системи невзаємодіючих класичних осциляторів. За його допомогою обчисліть середні значення координат та імпульсів, їх квадратів та енергій окремих осциляторів.

Вказівка. Коливальна частина функції Гамільтона системи описується в нормальних координатах виразом

$$H(\mathcal{P}_i, \mathcal{Q}_i) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (\mathcal{P}_i^2 + \omega_i^2 \mathcal{Q}_i^2),$$

де Q_i , P_i та ω_i – координата, імпульс та частота i -того осцилятора.

Відповіді. Розподіл Гіббса:

$$dW(P_i, Q_i) \sim \prod_{i=1}^N \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi kT}} e^{-P_i^2/2kT} dP_i \right) \left(\frac{\omega_i}{\sqrt{2\pi kT}} e^{-\omega_i^2 Q_i^2/2kT} dQ_i \right).$$

Середні значення:

$$\langle Q_i \rangle = 0; \quad \langle P_i \rangle = 0; \quad \langle Q_i^2 \rangle = \frac{kT}{\omega_i^2}; \quad \langle P_i^2 \rangle = kT;$$

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \left\langle \frac{1}{2} (P_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2) \right\rangle = kT.$$

2. Статистична термодинаміка ідеальних систем

Ідеальний одноатомний газ

Завдання 25. Для ідеального класичного одноатомного газу знайдіть: а) статистичний інтеграл; б) вільну енергію; в) внутрішню енергію; г) тиск, термічне рівняння стану та рівняння ізотермічного, ізохоричного й ізобаричного процесів; д) ізотермічну стисливість; е) коефіцієнт теплового розширення; є) ентропію; ж) питому теплоємність при сталому об'ємі та теплоємність, що припадає на один ступінь вільності; з) питому теплоємність при сталому тиску; и) рівняння адіабатичного процесу.

Розв'язання. Нехай ідеальний класичний газ складається з N однакових частинок (наприклад, атомів) масою m , що можуть рухатися лише поступально і між собою не взаємодіють. Функція Гамільтона такого газу має вигляд

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad (2.1)$$

де \mathbf{p}_i – імпульс поступального руху частинки з номером i . Для подальшого аналізу механічний стан газу зручно описувати за допомогою канонічно спряжених радіус-векторів $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ та імпульсів $\mathbf{p}_i = (p_{ix}, p_{iy}, p_{iz})$ частинок у декартовій системі координат; тоді $\mathbf{p}_i^2 = p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2$.

а) Статистичний інтеграл газу

$$Z = \int e^{-H/kT} \frac{d\Gamma}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}, \quad d\Gamma = d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N,$$

де інтегрування ведеться по всьому фазовому простору газу. З огляду на явний вигляд функції (2.1) маємо:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_N \int d\mathbf{p}_1 \dots \int d\mathbf{p}_N e^{-\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2mkT}} = \\ &= \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \prod_{i=1}^N \left(\int d\mathbf{p}_i e^{-\mathbf{p}_i^2/2mkT} \right) = \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\int d\mathbf{p}_1 e^{-\mathbf{p}_1^2/2mkT} \right)^N = \\ &= \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp_{1x} e^{-p_{1x}^2/2mkT} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{1y} e^{-p_{1y}^2/2mkT} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{1z} e^{-p_{1z}^2/2mkT} \right)^N = \\ &= \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp_{1x} e^{-p_{1x}^2/2mkT} \right)^{3N}. \end{aligned}$$

Скориставшись тепер інтегралом Пуассона $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\pi/\alpha}$, $\alpha > 0$, остаточно знаходимо:

$$Z = \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2}. \quad (2.2)$$

Підкреслимо, що формула (2.2) не враховує внутрішню структуру атомів (див. завдання 38).

б) Вільна енергія системи пов'язана із статистичним інтегралом співвідношенням

$$F = -kT \ln Z.$$

Підставимо сюди вираз (2.2) та скористаємося формулою Стірлінга: $\ln N! \simeq N \ln N - N$ при $N \gg 1$. Дістаємо:

$$\begin{aligned} F &= -NkT \ln V + kT \ln N! - \frac{3N}{2} kT \ln \left[\frac{2\pi mkT}{(2\pi\hbar)^2} \right] = \\ &= -NkT \ln V + NkT \left(\ln N - 1 - \frac{3}{2} \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right). \end{aligned} \quad (2.3)$$

в) Внутрішню енергію знаходимо за допомогою рівняння Гіббса–Гельмгольца для вільної енергії:

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

З огляду на (2.3) маємо:

$$\begin{aligned} U &= -T^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[-Nk \ln V + Nk \left(\ln N - 1 - \frac{3}{2} \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right) \right] \right\}_{V,N} = \\ &= -T^2 \left(-\frac{3}{2} Nk \frac{1}{T} \right) = \frac{3}{2} NkT. \end{aligned} \quad (2.4)$$

г) Тиск у системі визначається похідною

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

Диференціюючи (2.3) за об'ємом, знаходимо:

$$P = \frac{NkT}{V}.$$

Це фактично і є термічне рівняння стану ідеального газу

$$PV = NkT. \quad (2.5)$$

Уважаючи кількість частинок сталою ($N = \text{const}$) та фіксуючи по черзі температуру, об'єм та тиск, дістаємо з (2.5) рівняння ізотермічного ($PV = \text{const}$), ізохоричного ($P/T = \text{const}$) та ізобаричного ($V/T = \text{const}$) процесів ідеального газу.

д) Ізотермічна стисливість характеризує відносну зміну об'єму системи при зміні тиску на одиницю за умови, що температура системи залишається сталою:

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}.$$

Для ідеального газу $V = NkT/P$, $(\partial V/\partial P)_{T,N} = -NkT/P^2 = -V/P$, отже,

$$\beta_T = \frac{1}{P}.$$

е) Коефіцієнт теплового розширення характеризує відносну зміну об'єму системи при зміні температури на одиницю за умови, що тиск у системі підтримується сталим:

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N}.$$

Для ідеального газу $(\partial V/\partial T)_{P,N} = Nk/P = V/T$, тому

$$\alpha_P = \frac{1}{T}.$$

є) Ентропію обчислюємо за формулою

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

Скориставшись (2.3), знаходимо:

$$\begin{aligned} S &= Nk \ln V - Nk \left(\ln N - 1 - \frac{3}{2} \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right) + \frac{3}{2} Nk = \\ &= Nk \ln V - Nk \ln N + \frac{5}{2} Nk + \frac{3}{2} Nk \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

ж) Теплоємність дорівнює кількості тепла, яку треба підвести до системи, щоб підняти її температуру на одиницю. Вона залежить від умов проведення процесу. Якщо, наприклад, об'єм системи підтримується сталим, говорять про теплоємність при сталому об'ємі:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{V,N}.$$

Зауважимо, що при $V = \text{const}$ робота системою не здійснюється: $\delta A = 0$. Тоді, згідно з першим началом термодинаміки, $\delta Q = dU$. Крім того, для квазістатичних процесів $\delta Q = TdS$. При цих застереженнях

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

Скориставшись цією формулою та (2.4) або (2.6), для ідеального одноатомного газу знаходимо:

$$C_V = \frac{3}{2}Nk.$$

Питома (обчислена на одну частинку) теплоємність такого газу

$$c_V = \frac{C_V}{N} = \frac{3}{2}k.$$

Оскільки кожна його частинка має три поступальні ступені вільності, робимо висновок, що одному поступальному ступеню вільності відповідає внесок $k/2$ у питому теплоємність c_V .

з) Теплоємність при сталому тиску

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{P,N}.$$

Для практичних обчислень C_P можна скористатися кількома способами. Зокрема, з першого начала термодинаміки та умови квазістатичності процесу маємо: $\delta Q = TdS = dU + pdV$. Відповідно,

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{P,N} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N}. \quad (2.7)$$

З другого боку, можна застосувати строге термодинамічне співвідношення

$$C_P = C_V - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N}^2 / \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad (2.8)$$

яке доведемо дещо пізніше.

Спершу обчислюємо похідну ентропії за температурою у формулі (2.7). Для цього в (2.6) за допомогою рівняння стану виражаємо V через P і T : $V = NkT/P$. Дістаємо:

$$\begin{aligned} S &= Nk \ln \frac{NkT}{P} - Nk \ln N + \frac{5}{2}Nk + \frac{3}{2}Nk \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} &= Nk \frac{1}{T} + \frac{3}{2}Nk \frac{1}{T} = \frac{5}{2}Nk \frac{1}{T}, \\ C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} = T \frac{5}{2}Nk \frac{1}{T} = \frac{5}{2}Nk. \end{aligned}$$

Тепер знаходимо суму похідних у правій частині формули (2.7) (див. також формулу (2.4)):

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{P,N} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} = \frac{3}{2}Nk + P \frac{Nk}{P} = \frac{5}{2}Nk.$$

І, нарешті, співвідношення (2.8) дає:

$$C_P = C_V - T \left(\frac{Nk}{V} \right)^2 / \left(-\frac{NkT}{V^2} \right) = \frac{3}{2}Nk + Nk = \frac{5}{2}Nk.$$

Як і слід було очікувати, в усіх випадках дістаємо той самий результат. Питома теплоємність (віднесена до однієї частинки) ідеального одноатомного газу при сталому тиску

$$c_P = \frac{C_P}{N} = \frac{5}{2}k.$$

и) Для рівноважного адіабатичного процесу

$$S = \text{const.}$$

Для практичних застосувань у цьому рівнянні зручніше перейти до величин, які відносно просто вимірювати експериментально, наприклад, тиску та об'єму газу. Виразивши температуру через них із рівняння стану (2.5), $T = PV/Nk$, та підставивши результат у формулу (2.6), дістаємо:

$$Nk \ln V - Nk \ln N + \frac{5}{2}Nk + \frac{3}{2}Nk \ln \frac{mPV}{2\pi\hbar^2 N} = \text{const.}$$

Крім P і V , усі інші величини в цій формулі – сталі, тому далі можемо записати

$$\ln V + \ln \left(P^{3/2} V^{3/2} \right) = \text{const}$$

або, остаточно,

$$PV^{5/3} = \text{const.}$$

Здобутий результат – це окремий випадок рівняння адіабатичного процесу для ідеальних газів $PV^\gamma = \text{const}$, де $\gamma = C_P/C_V = c_P/c_V$ – показник адіабати, записане для газу, частинки якого можуть рухатися лише поступально.

Змішування ідеальних одноатомних газів

Завдання 26. Посудину розділено перегородкою на дві частини, які заповнені однаковими ідеальними одноатомними газами при однакових значеннях температури й тиску. Як зміниться повна ентропія системи, якщо перегородку усунути й гази змішаються? Поясніть отриманий результат. Як він зміниться, якщо гази різні?

Розв'язання. Нехай частини посудини мають об'єми V_1 і V_2 , кількості частинок газу в них N_1 і N_2 . Оскільки значення температури T й тиску P

газів у цих частинах однакові, то з рівнянь стану $PV_1 = N_1kT$ і $PV_2 = N_2kT$ випливає, що концентрації частинок газів у них теж збігаються:

$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} \equiv n.$$

Після змішування концентрація газу в посудині залишається рівною n . Справді, з огляду на попереднє співвідношення маємо:

$$\frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2} = \frac{N_1 \frac{1}{V_1} + \frac{N_2}{V_1}}{1 + \frac{V_2}{V_1}} = \frac{N_1}{V_1} = n.$$

За умовою задачі посудину можна розглядати як замкнену систему. Тоді сума енергій газів до змішування дорівнює енергії їх суміші після змішування: $U_1 + U_2 = U_{1+2}$. Ураховуючи (2.4), можемо записати

$$\frac{3}{2}N_1kT + \frac{3}{2}N_2kT = \frac{3}{2}(N_1 + N_2)kT'.$$

Бачимо, що після змішування газів температура в посудині $T' = T$. Відповідно, значення тиску після змішування $P' = P$.

Тепер уже можемо скористатися формулою (2.6). Повна ентропія системи до змішування

$$S = S_1 + S_2,$$

де

$$S_1 = N_1k \ln V_1 - N_1k \ln N_1 + \frac{5}{2}N_1k + \frac{3}{2}N_1k \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2},$$

$$S_2 = N_2k \ln V_2 - N_2k \ln N_2 + \frac{5}{2}N_2k + \frac{3}{2}N_2k \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2},$$

повна ентропія системи після змішування

$$S_{1+2} = (N_1 + N_2)k \ln(V_1 + V_2) - (N_1 + N_2)k \ln(N_1 + N_2) +$$

$$+ \frac{5}{2}(N_1 + N_2)k + \frac{3}{2}(N_1 + N_2)k \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2},$$

зміна повної ентропії внаслідок змішування

$$\Delta S = S_{1+2} - (S_1 + S_2) = (N_1 + N_2)k \ln(V_1 + V_2) - (N_1 + N_2)k \ln(N_1 + N_2) -$$

$$- (N_1k \ln V_1 - N_1k \ln N_1 + N_2k \ln V_2 - N_2k \ln N_2) =$$

$$= -(N_1 + N_2)k \ln \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2} + N_1k \ln \frac{N_1}{V_1} + N_2k \ln \frac{N_2}{V_2} = 0.$$

Таким чином, при змішуванні однакових газів, що перебувають в однакових термодинамічних умовах, повна ентропія системи не змінюється. З макроскопічного погляду цей факт пояснюється тим, що після усунення перегородки в системі не відбувається жодних термодинамічних процесів.

У рамках мікроскопічного підходу рівність $\Delta S = 0$ забезпечується наявністю в знаменнику статистичного інтеграла класичної системи множника $N!$, пов'язаного з квантовомеханічною тотожністю її частинок. Нагадаємо, що цей множник уводиться для того, щоб у статистичному інтегралі перейти від інтегрування по областях, що відповідають фізично різним станам системи, до інтегрування по всьому фазовому простору системи. Після такого переходу кожному фізичному стану системи відповідають $N!$ елементарних комірок фазового простору, отримуваних взаємними перестановками N тотожних частинок. У результаті ділення на число $N!$ ураховується внесок лише однієї з них.

Якщо множник $N!$ у знаменнику статистичного інтеграла опустити, то для ентропії ідеального одноатомного газу дістанемо вираз

$$S = Nk \ln V + \frac{3}{2}Nk + \frac{3}{2}Nk \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2},$$

а для зміни ентропії при змішуванні двох однакових газів – значення

$$\Delta S = N_1k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0.$$

Отже, ігнорування множника $N!$ веде до парадоксального висновку, що ентропія системи змінюється, хоч її кінцевий та початковий стани термодинамічно не відрізняються.

Якщо частини посудини заповнені різними газами, то після усунення перегородки в системі відбувається явище дифузії – виникають матеріальні потоки частинок цих газів з однієї частини посудини в другу, які в кінцевому підсумку ведуть до вирівнювання парціальних концентрацій газів по об'єму посудини. У цьому випадку $\Delta S \neq 0$.

Завдання 27*. Побудуйте статистичний інтеграл для суміші двох ідеальних класичних одноатомних газів. За його допомогою знайдіть: а) вільну та внутрішню енергії суміші, її ентропію та теплоємність; б) тиск суміші; в) зміну ентропії в попередньому завданні для випадку, коли частини посудини заповнені різними газами. Узагальніть отримані результати на випадок багатоконпонентної суміші одноатомних газів.

Вказівка. Елемент фазового простору двокомпонентної суміші ідеальних класичних одноатомних газів

$$d\Gamma = d\Gamma^{(1)}d\Gamma^{(2)},$$

де

$$d\Gamma^{(1)} = d\mathbf{r}_1^{(1)}d\mathbf{r}_2^{(1)} \dots d\mathbf{r}_{N_1}^{(1)}d\mathbf{p}_1^{(1)}d\mathbf{p}_2^{(1)} \dots d\mathbf{p}_{N_1}^{(1)}$$

– елемент фазового простору частинок сорту 1,

$$d\Gamma^{(2)} = d\mathbf{r}_1^{(2)}d\mathbf{r}_2^{(2)} \dots d\mathbf{r}_{N_2}^{(2)}d\mathbf{p}_1^{(2)}d\mathbf{p}_2^{(2)} \dots d\mathbf{p}_{N_2}^{(2)}$$

– елемент фазового простору частинок сорту 2. Статистичний інтеграл суміші (m_a – маса атома сорту a)

$$Z = \frac{1}{N_1!N_2!(2\pi\hbar)^{3(N_1+N_2)}} \int d\Gamma^{(1)} \int d\Gamma^{(2)} e^{-\left(\sum_{1 \leq i \leq N_1} \frac{\mathbf{p}_i^{(1)2}}{2m_1} + \sum_{1 \leq j \leq N_2} \frac{\mathbf{p}_j^{(2)2}}{2m_2}\right)/kT} =$$

$$= \frac{V^{N_1+N_2}}{N_1!N_2!(2\pi\hbar)^{3(N_1+N_2)}} (2\pi m_1 kT)^{3N_1/2} (2\pi m_2 kT)^{3N_2/2}$$

дорівнює добутку статистичних інтегралів окремих компонентів. Тому вільна та внутрішня енергії суміші, її ентропія, теплоємність і тиск дорівнюють сумі внесків від кожного з компонентів. Аналогічні результати справджуються і для багатокомпонентної суміші.

Ідеальний двоатомний газ

Завдання 28. Обчисліть термодинамічні функції та термодинамічні коефіцієнти ідеального класичного газу двоатомних молекул, у яких збуджено лише поступальні та обертальні ступені вільності.

Розв'язання. Положення атома у просторі визначається трьома координатами. Тому кількість ступенів вільності двоатомної молекули за умови, що відстань між атомами фіксована, дорівнює п'яти: $2 \cdot 3 - 1 = 5$ (загальна кількість координат двох атомів мінус кількість накладених в'язей). Довільний рух такої молекули можна розглядати як суперпозицію поступального руху молекули як цілого та її обертального руху навколо центра мас. Для його опису зручно скористатися наступними канонічно спряженими узагальненими координатами та імпульсами: 1) радіус-вектором $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$ та імпульсом $\mathbf{P} = (P_x, P_y, P_z)$ центра мас молекули, які описують поступальний рух молекули відносно декартової лабораторної системи координат; 2) полярним і азимутальним кутами θ і α , що задають орієнтацію молекули відносно системи центра мас (див. рис. 28.1), та відповідними узагальненими імпульсами (компонентами механічного моменту) M_θ і M_α молекули. Спорядивши перелічені величини додатковим індексом $i = 1, \dots, N$ для нумерації молекул, функцію Гамільтона газу подамо у вигляді

$$H = H_{\text{tr}} + H_{\text{rot}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2I} \left(M_{i\theta}^2 + \frac{M_{i\alpha}^2}{\sin^2 \theta_i} \right), \quad (2.9)$$

де перша сума (H_{tr}) має зміст кінетичної енергії поступального руху молекул, а друга (H_{rot}) – кінетичної енергії їх обертального руху. Тут $M = m_1 + m_2$ та $I = \mu a^2$ – відповідно маса та момент інерції молекули (m_1 і m_2 – маси атомів молекули, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ – їх зведена маса, a – відстань між атомами молекули).

Елемент фазового простору газу

$$d\Gamma = d\Gamma_{\text{tr}} d\Gamma_{\text{rot}},$$

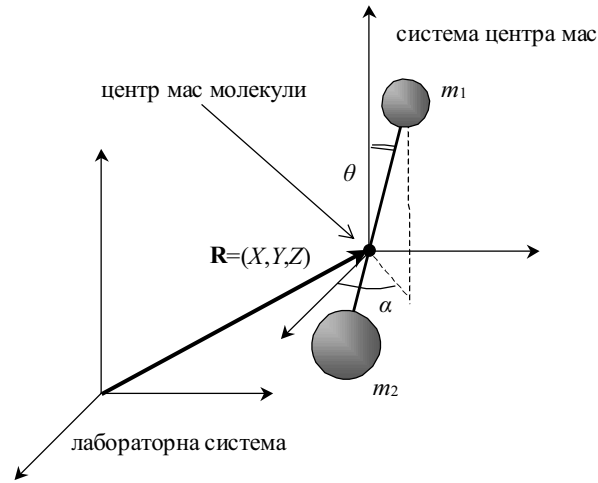


Рис. 28.1. Узагальнені координати жорсткої двоатомної молекули. Відстані l_1 , l_2 між центрами атомів і центром мас молекули визначаються співвідношеннями $l_1 + l_2 = a$, $m_1 l_1 = m_2 l_2$. Функція Лагранжа (кінетична енергія) вільного обертання молекули $L_{\text{rot}} = \frac{1}{2} m_1 l_1^2 (\dot{\theta}^2 + \dot{\alpha}^2 \sin^2 \theta) + \frac{1}{2} m_2 l_2^2 (\dot{\theta}^2 + \dot{\alpha}^2 \sin^2 \theta) = \frac{1}{2} I (\dot{\theta}^2 + \dot{\alpha}^2 \sin^2 \theta)$. Відповідно, $M_\theta = \partial L_{\text{rot}} / \partial \dot{\theta} = I \dot{\theta}$, $M_\alpha = \partial L_{\text{rot}} / \partial \dot{\alpha} = I \dot{\alpha} \sin^2 \theta$.

де

$$d\Gamma_{\text{tr}} = d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_N d\mathbf{P}_1 \dots d\mathbf{P}_N,$$

$$d\Gamma_{\text{rot}} = d\theta_1 d\alpha_1 \dots d\theta_N d\alpha_N dM_{1\theta} dM_{1\alpha} \dots dM_{N\theta} dM_{N\alpha}.$$

У квазікласичному наближенні на кожний мікростан газу припадає елементарна комірка (область) фазового простору об'ємом $(2\pi\hbar)^{5N}$, тому кількість квазікласичних станів газу в елементі $d\Gamma$ дорівнює $d\Gamma / (2\pi\hbar)^{5N}$.

При обчисленні статистичного інтеграла слід урахувувати внески лише від фізично різних мікростанів системи. Якщо молекули газу тотожні та складаються з двох різних атомів, то одному й тому самому фізичному мікростану газу відповідає $N!$ елементарних комірок фазового простору, отримуваних усіма можливими перестановками N молекул газу між собою. Якщо ж молекули газу складаються з двох однакових атомів, то кількість цих комірок зростає у 2^N разів, оскільки тепер кожна з N молекул має дві еквівалентні орієнтації у просторі (суміщається сама з собою при повороті на 180°).

Таким чином, одному й тому самому фізичному мікростану двоатомного газу відповідає $N! \sigma^N$ елементарних комірок фазового простору, де число σ дорівнює кількості фізично еквівалентних положень двоатомної молекули при її поворотах у просторі як твердого тіла:

$$\sigma = \begin{cases} 1, & \text{якщо молекула складається з різних атомів;} \\ 2, & \text{якщо молекула складається з однакових атомів.} \end{cases}$$

З огляду на сказане та структуру функції Гамільтона (2.9), для статистичного інтеграла ідеального газу жорстких двоатомних молекул можемо записати:

$$Z = \int e^{-H/kT} \frac{d\Gamma}{N! \sigma^N (2\pi\hbar)^{5N}} = \int e^{-H_{\text{tr}}/kT} \frac{d\Gamma_{\text{tr}}}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \times \\ \times \int e^{-H_{\text{rot}}/kT} \frac{d\Gamma_{\text{rot}}}{\sigma^N (2\pi\hbar)^{2N}} = Z_{\text{tr}} Z_{\text{rot}},$$

де Z_{tr} і Z_{rot} – внески у статистичний інтеграл від, відповідно, поступальних та обертальних ступенів вільності молекул. У силу адитивності H_{tr} та H_{rot} маємо:

$$Z_{\text{tr}} = \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \int_V d\mathbf{R}_1 \dots \int_V d\mathbf{R}_N \int d\mathbf{P}_1 \dots \int d\mathbf{P}_N e^{-\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2MkT}} = \\ = \frac{V^N}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \left(\int d\mathbf{P}_1 e^{-\mathbf{P}_1^2/2MkT} \right)^N = \\ = \frac{V^N}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dP_{1x} e^{-P_{1x}^2/2MkT} \right)^{3N} = \frac{V^N}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi MkT)^{3N/2}, \\ Z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma^N (2\pi\hbar)^{2N}} \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\alpha_1 \dots \int_0^\pi d\theta_N \int_0^{2\pi} d\alpha_N \int_{-\infty}^{\infty} dM_{1\theta} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} dM_{1\alpha} \dots \int_{-\infty}^{\infty} dM_{N\theta} \int_{-\infty}^{\infty} dM_{N\alpha} e^{-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2IkT} \left(M_{i\theta}^2 + \frac{M_{i\alpha}^2}{\sin^2 \theta_i} \right)} = \\ = \frac{1}{\sigma^N (2\pi\hbar)^{2N}} \left(\int_0^\pi d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\alpha_1 \int_{-\infty}^{\infty} dM_{1\theta} \int_{-\infty}^{\infty} dM_{1\alpha} e^{-\frac{M_{1\theta}^2}{2IkT} - \frac{M_{1\alpha}^2}{2IkT \sin^2 \theta_1}} \right)^N = \\ = \frac{1}{\sigma^N (2\pi\hbar)^{2N}} \left(2\pi \int_0^\pi d\theta_1 \int_{-\infty}^{\infty} dM_{1\theta} e^{-\frac{M_{1\theta}^2}{2IkT}} \int_{-\infty}^{\infty} dM_{1\alpha} e^{-\frac{M_{1\alpha}^2}{2IkT \sin^2 \theta_1}} \right)^N = \\ = \frac{1}{\sigma^N (2\pi\hbar)^{2N}} \left(2\pi \int_0^\pi d\theta_1 \sqrt{2\pi IkT} \sqrt{2\pi IkT \sin^2 \theta_1} \right)^N = \\ = \frac{1}{\sigma^N (2\pi\hbar)^{2N}} \left(4\pi^2 IkT \int_0^\pi d\theta_1 \sin \theta_1 \right)^N = \\ = \frac{1}{\sigma^N (2\pi\hbar)^{2N}} (8\pi^2 IkT)^N = \left(\frac{2IkT}{\sigma\hbar^2} \right)^N.$$

З отриманих формул випливає, що вільна енергія ідеального газу жорстких двоатомних молекул дорівнює сумі внесків їх поступальних (F_{tr}) та обертальних (F_{rot}) ступенів вільності:

$$F = -kT \ln Z = F_{\text{tr}} + F_{\text{rot}},$$

де

$$F_{\text{tr}} = -kT \ln Z_{\text{tr}} = -NkT \ln V + NkT \left(\ln N - 1 - \frac{3}{2} \ln \frac{MkT}{2\pi\hbar^2} \right),$$

$$F_{\text{rot}} = -kT \ln Z_{\text{rot}} = -NkT \ln \frac{2IkT}{\sigma\hbar^2}.$$

У силу лінійності операції диференціювання інші термодинамічні величини газу теж мають вигляд суми “поступальної” та “обертальної” частин. Оскільки перші вже фактично знайдено в завданні 25 (у відповідних результатах треба лише замінити m на M), залишається обчислити внески обертальних ступенів вільності.

Для обертальних частин внутрішньої енергії, ентропії та теплоємності при сталому об’ємі маємо:

$$\begin{aligned} U_{\text{rot}} &= -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_{\text{rot}}}{T} \right) \right]_{V,N} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(-Nk \ln \frac{2IkT}{\sigma\hbar^2} \right) \right]_N = \\ &= NkT^2 \frac{1}{T} = NkT, \end{aligned}$$

$$S_{\text{rot}} = - \left(\frac{\partial F_{\text{rot}}}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \ln \frac{2IkT}{\sigma\hbar^2} + Nk,$$

$$C_{V,\text{rot}} = \left(\frac{\partial U_{\text{rot}}}{\partial T} \right)_{V,N} = T \left(\frac{\partial S_{\text{rot}}}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk.$$

Відповідно,

$$U = \frac{5}{2} NkT,$$

$$S = Nk \ln V - Nk \ln N + \frac{7}{2} Nk + \frac{3}{2} Nk \ln \frac{MkT}{2\pi\hbar^2} + Nk \ln \frac{2IkT}{\sigma\hbar^2},$$

$$C_V = \frac{5}{2} Nk.$$

Отже, на один обертальний ступінь вільності молекули припадає внесок $kT/2$ у внутрішню енергію та внесок $k/2$ у теплоємність при сталому об’ємі. У той самий час обертальні ступені вільності не дають внеску в тиск газу. Справді, оскільки F_{rot} від об’єму не залежить, то

$$P_{\text{rot}} = - \left(\frac{\partial F_{\text{rot}}}{\partial V} \right)_{T,N} = 0.$$

Як результат, термічне рівняння стану, ізотермічна стисливість та коефіцієнт теплового розширення мають той самий вигляд, що й для ідеального класичного газу одноатомних молекул:

$$PV = NkT, \quad \beta_T = \frac{1}{P}, \quad \alpha_P = \frac{1}{T}.$$

Теплоємність при сталому тиску

$$C_P = C_V + Nk = \frac{7}{2}Nk.$$

Рівняння адіабатичного процесу для ідеального класичного газу жорстких двоатомних молекул виведіть самостійно.

Завдання 29. Те саме для ідеального класичного газу двоатомних молекул, у яких збуджено поступальні, обертальні та коливальні ступені вільності.

Розв'язання. Тепер кожна молекула має шість ступенів вільності – три поступальні, два обертальні та один коливальний. Додатково (див. попереднє завдання) до радіус-векторів $\mathbf{R}_i = (X_i, Y_i, Z_i)$, імпульсів $\mathbf{P}_i = (P_{ix}, P_{iy}, P_{iz})$, кутів θ_i, α_i та компонент механічних моментів $M_{i\theta}, M_{i\alpha}$ вводимо нормальні координати Q_i та спряжені їм імпульси P_i , що описують коливання атомів у молекулах. Якщо амплітуди коливань достатньо малі, то ангармонізмом коливань і взаємним впливом обертального й коливального рухів можна знехтувати та подати функцію Гамільтона газу як суму енергій поступального (H_{tr}), обертального (H_{rot}) і коливального (H_{vib}) рухів молекул:

$$H = H_{\text{tr}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2I} \left(M_{i\theta}^2 + \frac{M_{i\alpha}^2}{\sin^2 \theta_i} \right) + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (P_i^2 + \omega^2 Q_i^2), \quad (2.10)$$

де ω – частота коливань атомів у молекулах.

Тепер елемент фазового простору газу

$$d\Gamma = d\Gamma_{\text{tr}} d\Gamma_{\text{rot}} d\Gamma_{\text{vib}}, \quad d\Gamma_{\text{vib}} = dQ_1 \dots dQ_N dP_1 \dots dP_N,$$

а статистичний інтеграл газу

$$Z = \int e^{-H/kT} \frac{d\Gamma}{N! \sigma^N (2\pi\hbar)^{6N}} = \int e^{-H_{\text{tr}}/kT} \frac{d\Gamma_{\text{tr}}}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \times \\ \times \int e^{-H_{\text{rot}}/kT} \frac{d\Gamma_{\text{rot}}}{\sigma^N (2\pi\hbar)^{2N}} \int e^{-H_{\text{vib}}/kT} \frac{d\Gamma_{\text{vib}}}{(2\pi\hbar)^N} = Z_{\text{tr}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}},$$

де внески поступальних (Z_{tr}) та обертальних (Z_{rot}) ступенів вільності ті ж самі, що в попередньому завданні, а внесок коливальних ступенів вільності

$$\begin{aligned}
Z_{\text{vib}} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \int_{-\infty}^{\infty} dQ_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dQ_N \int_{-\infty}^{\infty} dP_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dP_N e^{-\sum_{i=1}^N (P_i^2 + \omega^2 Q_i^2)/2kT} = \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dQ_1 e^{-\omega^2 Q_1^2/2kT} \int_{-\infty}^{\infty} dP_1 e^{-P_1^2/2kT} \right)^N = \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \left(\sqrt{\frac{2\pi kT}{\omega^2}} \sqrt{2\pi kT} \right)^N = \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^N.
\end{aligned}$$

Вільна енергія газу

$$F = -kT \ln Z = F_{\text{tr}} + F_{\text{rot}} + F_{\text{vib}},$$

де коливальна частина

$$F_{\text{vib}} = -kT \ln Z_{\text{vib}} = -NkT \ln \frac{kT}{\hbar\omega}.$$

Звідси для внесків коливань у внутрішню енергію, ентропію, теплоємність при сталому об'ємі та тиск дістаємо:

$$\begin{aligned}
U_{\text{vib}} &= -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_{\text{vib}}}{T} \right) \right]_{V,N} = NkT, \\
S_{\text{vib}} &= - \left(\frac{\partial F_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \ln \frac{kT}{\hbar\omega} + Nk, \\
C_{V,\text{vib}} &= \left(\frac{\partial U_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_{V,N} = T \left(\frac{\partial S_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk, \\
P_{\text{vib}} &= - \left(\frac{\partial F_{\text{vib}}}{\partial V} \right)_{T,N} = 0.
\end{aligned}$$

Таким чином, кожний коливальний ступінь вільності молекул дає внесок kT у внутрішню енергію газу та внесок k у теплоємність газу при сталому об'ємі. Однак коливальні ступені вільності не впливають на термічне рівняння стану та відповідні термодинамічні коефіцієнти.

Остаточно для ідеального класичного газу “пружних” двоатомних молекул маємо:

$$\begin{aligned}
U &= \frac{7}{2} NkT, \\
S &= Nk \ln V - Nk \ln N + \frac{9}{2} Nk + \frac{3}{2} Nk \ln \frac{MkT}{2\pi\hbar^2} + Nk \ln \frac{2IkT}{\sigma\hbar^2} + Nk \ln \frac{kT}{\hbar\omega}, \\
C_V &= \frac{7}{2} Nk, \quad C_P = \frac{9}{2} Nk, \\
PV &= NkT, \quad \beta_T = \frac{1}{P}, \quad \alpha_P = \frac{1}{T}.
\end{aligned}$$

Ідеальний багатоатомний газ

Завдання 30*. Знайдіть статистичний інтеграл і термодинамічні функції ідеального класичного газу нелінійних багатоатомних молекул, у яких збуджено всі поступальні, обертальні та коливальні ступені вільності.

Відповідь:

$$Z = Z_{\text{tr}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}} = \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi M k T)^{\frac{3N}{2}} \times \\ \times \frac{1}{\sigma^N (2\pi\hbar)^{3N}} \left[8\pi^2 (I_1 I_2 I_3)^{\frac{1}{2}} (2\pi k T)^{\frac{3}{2}} \right]^N \left(\prod_{\alpha=1}^{3n-6} \frac{k T}{\hbar \omega_{\alpha}} \right)^N,$$

де I_1, I_2, I_3 та ω_{α} – головні моменти інерції та нормальні частоти коливань n -атомної молекули, M – її маса, σ – множник симетрії, який дорівнює кількості фізично еквівалентних положень молекули при її поворотах як твердого тіла.

Теплоємність ідеального багатоатомного газу

Завдання 31. Сформулюйте правило класичної статистики для обчислення внутрішньої енергії та теплоємності ідеального багатоатомного газу. За його допомогою знайдіть теплоємності ідеальних n -атомних газів ($n \geq 3$), молекули яких: а) лінійні та жорсткі; б) нелінійні та жорсткі; в) лінійні та “пружні”; г) нелінійні та “пружні”.

Розв’язання. З попередніх завдань випливає, що кожному поступальному ступеню вільності молекули відповідає внесок $kT/2$ у внутрішню енергію газу та внесок $k/2$ у теплоємність газу при сталому об’ємі, кожному обертальному ступеню вільності – теж внески $kT/2$ і $k/2$ у ці величини, кожному коливальному – внески kT і k . Тому для питомої (на одну молекулу) теплоємності c_V ідеального класичного газу маємо правило

$$c_V = N_{\text{tr}} \frac{k}{2} + N_{\text{rot}} \frac{k}{2} + N_{\text{vib}} k,$$

де $N_{\text{tr}}, N_{\text{rot}}$ і N_{vib} – кількість ступенів вільності відповідно поступального, обертального та коливального рухів молекули. Задача зводиться до обчислення цих кількостей для заданих типів молекул.

а) Лінійна жорстка молекула (ротатор) має три поступальні ступені вільності, які характеризують рух центра мас молекули, та два обертальні ступені вільності, які задають орієнтацію ротатора у просторі. Для питомої теплоємності (на одну молекулу) газу маємо:

$$c_V = 3 \frac{k}{2} + 2 \frac{k}{2} = \frac{5}{2} k.$$

б) Нелінійна жорстка молекула має три поступальні та три обертальні ступені вільності; останні задають орієнтацію жорсткої конфігурації з n атомів у просторі. Тому

$$c_V = 3\frac{k}{2} + 3\frac{k}{2} = 3k.$$

в) За умови, що атоми коливаються лише вздовж осі молекули, лінійна пружна молекула має три поступальні, два обертальні та $n - 1$ коливальні ступені (коливальних ступенів) вільності. Дістаємо:

$$c_V = 3\frac{k}{2} + 2\frac{k}{2} + (n - 1)k = \left(n + \frac{3}{2}\right)k.$$

Якщо ж можливими є і поперечні коливання атомів, то кількість коливальних ступенів вільності молекули зростає до $3n - 5$. Відповідно,

$$c_V = 3\frac{k}{2} + 2\frac{k}{2} + (3n - 5)k = \left(3n - \frac{5}{2}\right)k.$$

г) Нелінійна пружна молекула має три поступальні, три обертальні та $3n - 6$ коливальні ступені (коливальних ступенів) вільності. Відповідно,

$$c_V = 3\frac{k}{2} + 3\frac{k}{2} + (3n - 6)k = 3(n - 1)k.$$

Оскільки термічне рівняння стану для ідеального класичного багатоатомного газу має вигляд $PV = NkT$ (поясніть чому!), то теплоємність при сталому тиску в усіх випадках знаходимо за формулою $c_P = c_V + k$, яка випливає із співвідношення (2.8). Також зазначимо, що випадку двоатомних газів відповідають результати а) та в) при $n = 2$.

Закон Дальтона

Завдання 32*. Знайдіть тиск суміші класичних ідеальних багатоатомних газів.

Відповідь. Справджується закон Дальтона $P = \sum_{a=1}^s P_a$, де $P_a = N_a kT/V$ – парціальний тиск газу сорту a , що містить N_a частинок; сума береться за всіма s сортами газів у суміші.

Ультррелятивістський газ

Завдання 33*. Знайдіть термодинамічні функції ідеального газу класичних ультррелятивістських частинок, що мають енергію $\varepsilon(p) = cp$, де p – величина імпульсу частинки, c – швидкість світла у вакуумі.

Відповідь. Статистичний інтеграл газу

$$Z = \frac{1}{\pi^{2N} N!} V^N \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^{3N}.$$

Внутрішня енергія $U = 3NkT$ та теплоємність при сталому об'ємі $C_V = 3Nk$ удвічі перевищують відповідні значення для нерелятивістського одноатомного газу. Ентропія

$$S = Nk \ln V - Nk \ln N + 4Nk + 3Nk \ln \frac{kT}{\pi^{2/3} \hbar c}.$$

Рівняння стану

$$PV = NkT = \frac{U}{3}.$$

Парамагнітний газ у зовнішньому полі

Завдання 34*. Ідеальний класичний газ молекул зі сталими магнітними моментами m знаходиться у статичному однорідному магнітному полі H . Обчисліть статистичний інтеграл та, за його допомогою, магнітний момент газу в полі.

Вказівка. Скориставшись явним видом функції Гамільтона для газу в полі, покажіть, що магнітний момент \mathcal{M} та вільна енергія F газу пов'язані співвідношенням

$$\mathcal{M} = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{T,V}.$$

Відповідь. Статистичний інтеграл $Z = Z_0 Z(H)$, де Z_0 – статистичний інтеграл газу при вимкненому полі,

$$Z(H) = \left[\frac{kT}{mH} \operatorname{sh} \left(\frac{mH}{kT} \right) \right]^N.$$

Магнітний момент газу

$$\mathcal{M} = Nm \mathcal{L} \left(\frac{mH}{kT} \right).$$

Система квантових осциляторів

Завдання 35. Для системи незалежних квантових осциляторів:

- обчисліть статистичну суму;
- знайдіть вільну енергію, внутрішню енергію та теплоємність;
- дослідіть низько- та високотемпературні асимптотики внутрішньої енергії та теплоємності, порівняйте останні з результатами для системи класичних осциляторів;
- побудуйте графіки температурної залежності внутрішньої енергії та теплоємності, обчислених на один осцилятор.

Розв'язання. Тут і далі називаємо частинки незалежними, якщо виконуються дві умови. По-перше, можна знехтувати як безпосередньою силовою взаємодією, так і обмінними ефектами між частинками. Останнє мож-

ливо у випадку, коли середні числа заповнення $\overline{n_k}$ одночастинкових квантових станів k у системі задовольняють нерівність $\overline{n_k} \ll 1$. Тоді вимоги симетрії до хвильової функції системи практично не змінюють кількість можливих мікростанів, а тому частинки фактично можна розглядати як розрізнявані. По-друге, реалізується фізична ситуація, коли принцип квантової тожності частинок не має значення і при обчисленні статистичної суми системи. Зокрема, така ситуація має місце для системи гармонічних осциляторів, просторові положення яких фіксовані – наприклад, у вузлах кристалічної ґратки твердого тіла. Незалежними можна вважати і внутрішні ступені вільності, які відносяться до різних молекул ідеального невідродженого газу.

а) Нехай \hat{H}_i – гамільтоніан i -того осцилятора. Розв'язуючи стаціонарне рівняння Шредингера

$$\hat{H}_i \Psi_{n_i} = E_{n_i} \Psi_{n_i},$$

знаходимо енергетичний спектр E_{n_i} та відповідні власні хвильові функції Ψ_{n_i} осцилятора. Як відомо з квантової механіки, цей спектр невідроджений і описується формулою

$$E_{n_i} = \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right), \quad (2.11)$$

де ω – частота осцилятора, n_i – квантове число, яке пробігає невід'ємні цілі значення: $n_i = 0, 1, 2, \dots$.

Гамільтоніан системи N незалежних осциляторів має вигляд

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i, \quad (2.12)$$

а її (несиметризована) хвильова функція дорівнює добутку хвильових функцій окремих осциляторів:

$$\Psi_{n_1, \dots, n_N} = \Psi_{n_1} \dots \Psi_{n_N}.$$

Оскільки

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi_{n_1, \dots, n_N} &= \left(\hat{H}_1 \Psi_{n_1} \right) \Psi_{n_2} \dots \Psi_{n_N} + \Psi_{n_1} \left(\hat{H}_2 \Psi_{n_2} \right) \dots \Psi_{n_N} + \\ &+ \Psi_{n_1} \Psi_{n_2} \dots \left(\hat{H}_N \Psi_{n_N} \right) = (E_{n_1} + E_{n_2} + \dots + E_{n_N}) \Psi_{n_1} \Psi_{n_2} \dots \Psi_{n_N} \equiv \\ &\equiv E_{n_1, \dots, n_N} \Psi_{n_1, \dots, n_N}, \end{aligned}$$

то спектр системи N незалежних осциляторів описується виразом

$$E_{n_1, \dots, n_N} = \sum_{i=1}^N E_{n_i} = \sum_{i=1}^N \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right), \quad n_1, \dots, n_N = 0, 1, 2, \dots$$

Статистична сума квантової системи обчислюється за формулою

$$Z = \sum_n e^{-E_n/kT}, \quad (2.13)$$

де підсумовування ведеться за всіма квантовими станами n системи. Для системи незалежних осциляторів індекс n означає сукупність усіх квантових чисел n_i , що характеризують стани окремих осциляторів. Маємо:

$$\begin{aligned} Z_{\text{vib}} &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-E_{n_1, \dots, n_N}/kT} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-E_{n_1}/kT} \dots e^{-E_{n_N}/kT} = \\ &= \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-E_{n_1}/kT} \right) \dots \left(\sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-E_{n_N}/kT} \right) = \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-E_{n_1}/kT} \right)^N = Z_{1\text{vib}}^N, \end{aligned}$$

де

$$Z_{1\text{vib}} = \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-E_{n_1}/kT}$$

– статистична сума, обчислена для одного осцилятора.

Таким чином, статистична сума системи незалежних квантових осциляторів зводиться до добутку статистичних сум окремих осциляторів. Така факторизація статистичної суми на добуток одночастинкових сум відбувається для довільної системи незалежних частинок.

Скориставшись формулою (2.11), записуємо $Z_{1\text{vib}}$ у вигляді

$$Z_{1\text{vib}} = \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega(n_1+\frac{1}{2})/kT} = e^{-\hbar\omega/2kT} \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-(\hbar\omega/kT)n_1}$$

та помічаємо, що остання сума дорівнює сумі нескінченної геометричної прогресії, перший член якої дорівнює одиниці, а знаменник $x \equiv e^{-\hbar\omega/kT} < 1$. Оскільки

$$\sum_{n_1=0}^{\infty} x^{n_1} = \frac{1}{1-x},$$

остаточно дістаємо:

$$Z_{1\text{vib}} = \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}}.$$

б) Знаходимо термодинамічні функції системи незалежних осциляторів. Вільна енергія

$$\begin{aligned} F_{\text{vib}} &= -kT \ln Z_{\text{vib}} = -NkT \ln Z_{1\text{vib}} = -NkT \ln \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} = \\ &= NkT \left[\frac{\hbar\omega}{2kT} + \ln \left(1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right) \right] = N \frac{\hbar\omega}{2} + NkT \ln \left(1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right). \end{aligned}$$

Внутрішня енергія

$$U_{\text{vib}} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_{\text{vib}}}{T} \right) \right]_{V,N} = -NkT^2 \left(-\frac{\hbar\omega}{2kT^2} - \frac{\hbar\omega}{kT^2} \frac{e^{-\hbar\omega/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \right) =$$

$$= N \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right).$$

Теплоємність

$$C_{V\text{vib}} = \left(\frac{\partial U_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_{V,N} = N \frac{(\hbar\omega)^2}{kT^2} \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}.$$

в) Досліджуємо поведінку U_{vib} та $C_{V\text{vib}}$ у граничних випадках низьких ($kT \ll \hbar\omega$) та високих ($kT \gg \hbar\omega$) температур.

Низькі температури: справджуються нерівності $\hbar\omega/kT \gg 1$, $e^{\hbar\omega/kT} \gg 1$, тому

$$U_{\text{vib}} \simeq N \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT} \right),$$

$$C_{V\text{vib}} \simeq N \frac{(\hbar\omega)^2}{kT^2} e^{-\hbar\omega/kT}.$$

Отже, при $T \rightarrow 0$ внутрішня енергія системи осциляторів прямує до скінченного значення, яке дорівнює сумі енергій нульових коливань осциляторів, а теплоємність спадає до нуля (у відповідності з теоремою Нернста) за законом, близьким до експоненціального.

Високі температури: тепер $\hbar\omega/kT \ll 1$, $e^{\hbar\omega/kT} = 1 + \frac{\hbar\omega}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^3 + \dots$, і для внутрішньої енергії дістаємо:

$$U_{\text{vib}} = N \left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\frac{\hbar\omega}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^3 + \dots} \right] =$$

$$= N \left[\frac{\hbar\omega}{2} + kT \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right) + \frac{1}{6} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 + \dots} \right] =$$

$$= N \left\{ \frac{\hbar\omega}{2} + kT \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right) - \frac{1}{6} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 + \dots \right] \right\} =$$

$$= NkT \left[1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 + \dots \right].$$

Аналогічні перетворення (виконайте їх самостійно) для теплоємності дають:

$$C_{V\text{vib}} = Nk \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 + \dots \right].$$

Бачимо, що з точністю до поправок порядку $(\hbar\omega/kT)^2$ для внутрішньої енергії та теплоємності дістаємо класичні значення – відповідно NkT та Nk .

Зручним кількісним параметром для визначення температурного режиму, який реалізується в системі осциляторів, виступає характеристична коливальна температура $\theta_{\text{vib}} = \hbar\omega/k$. При $T \ll \theta_{\text{vib}}$ (низькі температури) енергія теплових збуджень є набагато меншою за відстань між сусідніми коливальними рівнями осцилятора. Як наслідок, коливальні ступені вільності залишаються практично незбудженими (“замороженими”), а тому дають малий внесок у термодинамічні функції системи. При $T \gg \theta_{\text{vib}}$ (високі температури) енергія теплових збуджень настільки велика, що квантування енергії стає несуттєвим і систему можна розглядати квазікласично.

У термінах температури θ_{vib} здобуті результати мають такий вигляд:

$$U_{\text{vib}} = Nk \begin{cases} \theta_{\text{vib}} \left(\frac{1}{2} + e^{-\theta_{\text{vib}}/T} + \dots \right), & T \ll \theta_{\text{vib}}, \\ T \left[1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\theta_{\text{vib}}}{T} \right)^2 + \dots \right], & T \gg \theta_{\text{vib}}; \end{cases}$$

$$C_{V\text{vib}} = Nk \begin{cases} \left(\frac{\theta_{\text{vib}}}{T} \right)^2 e^{-\theta_{\text{vib}}/T} + \dots, & T \ll \theta_{\text{vib}}, \\ 1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\theta_{\text{vib}}}{T} \right)^2 + \dots, & T \gg \theta_{\text{vib}}. \end{cases}$$

Поведінку величин U_{vib} і $C_{V\text{vib}}$ як функцій температури показано на рис. 35.1.

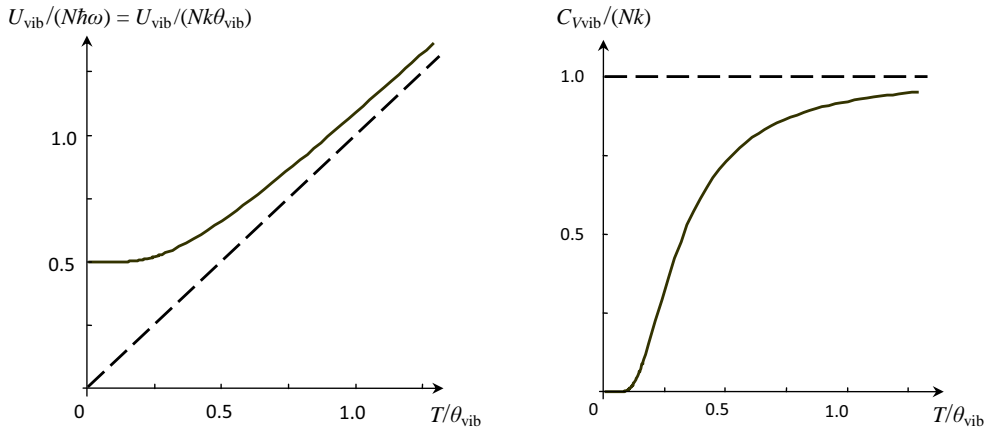


Рис. 35.1. Температурні залежності внутрішньої енергії та теплоємності системи незалежних осциляторів – квантових (суцільні лінії) і класичних (штрихові).

Система квантових ротаторів

Завдання 36. Для системи незалежних квантових ротаторів:

- обчисліть статистичну суму та дослідіть її низько- та високотемпературну асимптотики;
- дослідіть асимптотики внутрішньої енергії та теплоємності, порівняйте їх з результатами для системи класичних ротаторів;

в) побудуйте графіки температурної залежності внутрішньої енергії та теплоємності, обчислених на один ротатор.

Розв'язання. а) Гамільтоніан i -того ротатора (з моментом інерції I) має вигляд

$$\widehat{H}_i = \frac{\widehat{\mathbf{M}}_i^2}{2I},$$

де $\widehat{\mathbf{M}}_i^2$ – оператор квадрата механічного моменту ротатора. Тому: 1) хвильові функції ротатора $\Psi_{l_i m_i}$ збігаються з власними функціями оператора $\widehat{\mathbf{M}}_i^2$ (сферичними гармоніками), тобто характеризуються двома квантовими числами – орбітальним l_i , яке набуває довільних невід'ємних цілих значень $l_i = 0, 1, 2, \dots$, та магнітним m_i , яке при кожному фіксованому значенні l_i набуває $2l_i + 1$ значень $m_i = 0, \pm 1, \dots, \pm l_i$; 2) енергетичний спектр ротатора описується виразом

$$E_{l_i} = \frac{l_i(l_i + 1)\hbar^2}{2I} \quad (2.14)$$

і при кожному фіксованому значенні l_i є виродженим відносно m_i з кратністю $2l_i + 1$.

Гамільтоніан системи N незалежних ротаторів має структуру (2.12), (несиметризована) хвильова функція системи дорівнює добутку хвильових функцій окремих ротаторів, а енергія системи – сумі енергій ротаторів:

$$\begin{aligned} \Psi_{l_1 m_1, \dots, l_N m_N} &= \Psi_{l_1 m_1} \dots \Psi_{l_N m_N}, \\ E_{l_1, \dots, l_N} &= \sum_{i=1}^N E_{l_i} = \sum_{i=1}^N \frac{l_i(l_i + 1)\hbar^2}{2I}, \quad l_1, \dots, l_N = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

Статистичну суму системи незалежних ротаторів обчислюємо за формулою (2.13), розуміючи під n усю сукупність індексів l_i та m_i :

$$\begin{aligned} Z_{\text{rot}} &= \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \dots \sum_{l_N=0}^{\infty} \sum_{m_N=-l_N}^{l_N} e^{-E_{l_1, \dots, l_N}/kT} = \\ &= \left(\sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} e^{-E_{l_1}/kT} \right) \dots \left(\sum_{l_N=0}^{\infty} \sum_{m_N=-l_N}^{l_N} e^{-E_{l_N}/kT} \right) = \\ &= \left(\sum_{l_1=0}^{\infty} (2l_1 + 1) e^{-E_{l_1}/kT} \right) \dots \left(\sum_{l_N=0}^{\infty} (2l_N + 1) e^{-E_{l_N}/kT} \right) = Z_{1\text{rot}}^N, \end{aligned}$$

де, з огляду на (2.14),

$$Z_{1\text{rot}} = \sum_{l_1=0}^{\infty} (2l_1 + 1) e^{-E_{l_1}/kT} = \sum_{l_1=0}^{\infty} (2l_1 + 1) e^{-\hbar^2 l_1(l_1+1)/2IkT} \quad (2.15)$$

– статистична сума, обчислена для одного ротатора. Звернемо увагу, що підсумовування в ній ведеться не за різними квантовими станами, а за різ-

ними енергетичними рівнями ротатора; множник $(2l_1 + 1)$ дорівнює кратності виродження цих рівнів.

Сума ряду (2.15) для довільних значень температури обчислюється числовими методами. Однак у граничних випадках низьких ($kT \ll \hbar^2/2I$) та високих ($kT \gg \hbar^2/2I$) температур вона описується відносно простими виразами.

Низькі температури: маємо нерівності $\hbar^2/2IkT \gg 1$ і $e^{-\hbar^2/2IkT} \ll 1$, тому в сумі $Z_{1\text{rot}}$ можемо обмежитися кількома першими членами. Дістаємо:

$$Z_{1\text{rot}} \simeq 1 + 3e^{-\hbar^2/2IkT} + 5e^{-3\hbar^2/2IkT} = 1 + 3e^{-2\theta_{\text{rot}}/T} + 5e^{-6\theta_{\text{rot}}/T},$$

де $\theta_{\text{rot}} = \hbar^2/2Ik$ – характеристична обергальна температура.

Високі температури: тепер $\hbar^2/2IkT \ll 1$, експоненціальна функція $e^{-\hbar^2 l_1(l_1+1)/2IkT}$ під знаком суми (2.15) змінюється з l_1 майже неперервно, а значення самої суми формується достатньо широким інтервалом значень l_1 , на якому відносна зміна числа $l_1(l_1+1)$ при зростанні l_1 на одиницю є малою. Тому в (2.15) від підсумовування за змінною l_1 можна перейти до інтегрування за нею:

$$\begin{aligned} Z_{1\text{rot}} &= \sum_{l_1=0}^{\infty} (2l_1 + 1) e^{-\hbar^2 l_1(l_1+1)/2IkT} \approx \int_0^{\infty} (2l_1 + 1) e^{-\hbar^2 l_1(l_1+1)/2IkT} dl_1 = \\ &= [\text{заміна } x = l_1(l_1 + 1), \quad dx = (2l_1 + 1) dl_1] = \\ &= \int_0^{\infty} e^{-(\hbar^2/2IkT)x} dx = \frac{2IkT}{\hbar^2} = \frac{T}{\theta_{\text{rot}}}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Дістаємо (з точністю до множника симетрії σ) класичний результат (див. завдання 28).

Наступні поправки до знайденого високотемпературного значення $Z_{1\text{rot}}$ можна обчислити, скориставшись формулою підсумовування Ейлера–Маклорена, записаною для функцій, що разом з усіма своїми похідними спадають до нуля на нескінченності ($f(\infty) = f'(\infty) = f''(\infty) = \dots = 0$):

$$\sum_{l_1=0}^{\infty} f(l_1) = \int_0^{\infty} f(l_1) dl_1 + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0) - \frac{1}{30240}f^{(V)}(0) + \dots$$

Для функції $f(l_1) = (2l_1 + 1) e^{-l_1(l_1+1)\theta_{\text{rot}}/T}$ знаходимо:

$$f(0) = 1, \quad f'(0) = 2 - \frac{\theta_{\text{rot}}}{T}, \quad f'''(0) = -12\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} + 12\left(\frac{\theta_{\text{rot}}}{T}\right)^2 - \left(\frac{\theta_{\text{rot}}}{T}\right)^3;$$

більш високі похідні мають порядок не нижчий за $(\theta_{\text{rot}}/T)^2$. Обмежившись двома наступними (квантовими) поправками до класичного значення (2.16), для високотемпературної асимптотики $Z_{1\text{rot}}$ дістаємо:

$$Z_{1\text{rot}} = \frac{T}{\theta_{\text{rot}}} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{\theta_{\text{rot}}}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 + \dots \right].$$

б) Користуючись попередніми результатами, для вільної енергії системи N незалежних ротаторів знаходимо:

$$F_{\text{rot}} = -kT \ln Z_{\text{rot}} = -NkT \ln Z_{1\text{rot}} =$$

$$= -NkT \begin{cases} \ln(1 + 3e^{-2\theta_{\text{rot}}/T} + \dots), & T \ll \theta_{\text{rot}}, \\ \ln\left(\frac{T}{\theta_{\text{rot}}} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{\theta_{\text{rot}}}{T} + \dots\right), & T \gg \theta_{\text{rot}}. \end{cases}$$

Звідси для внутрішньої енергії та теплоємності системи маємо:

$$U_{\text{rot}} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_{\text{rot}}}{T} \right) \right]_{V,N} =$$

$$= Nk \begin{cases} 6\theta_{\text{rot}} e^{-2\theta_{\text{rot}}/T} + \dots, & T \ll \theta_{\text{rot}}, \\ T \left[1 - \frac{1}{3} \frac{\theta_{\text{rot}}}{T} - \frac{1}{45} \left(\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 + \dots \right], & T \gg \theta_{\text{rot}}; \end{cases}$$

$$C_{V\text{rot}} = \left(\frac{\partial U_{\text{rot}}}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \begin{cases} 12 \left(\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 e^{-2\theta_{\text{rot}}/T} + \dots, & T \ll \theta_{\text{rot}}, \\ 1 + \frac{1}{45} \left(\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 + \dots, & T \gg \theta_{\text{rot}}. \end{cases}$$

Таким чином, при $T \rightarrow 0$ внутрішня енергія та теплоємність системи незалежних квантових ротаторів спадають до нуля “експоненціально”. При високих температурах вони переходять у класичні значення відповідно NkT та Nk , тобто $kT/2$ і $k/2$ у розрахунку на один обертальний ступінь вільності (ротатор має два ступені вільності).

Температурну залежність величин U_{rot} і $C_{V\text{rot}}$ ілюструють рис. 36.1 і 36.2.

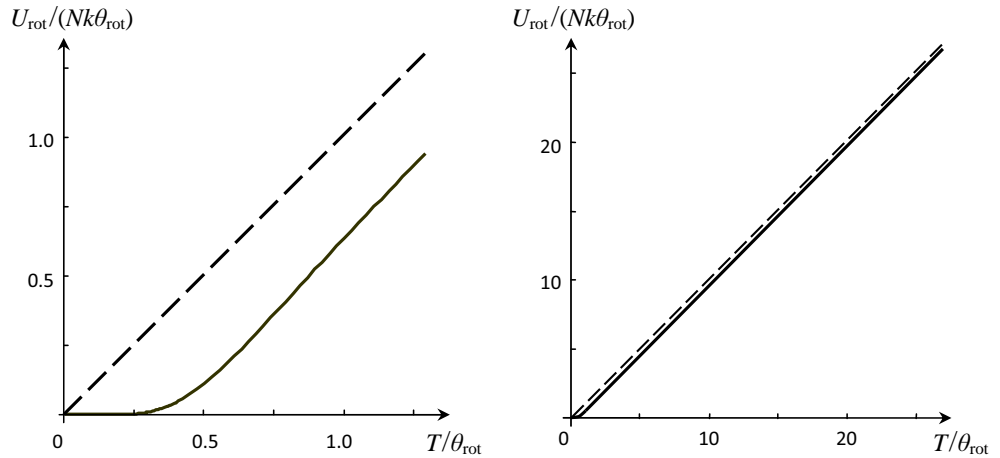


Рис. 36.1. Температурна залежність внутрішньої енергії системи незалежних ротаторів – квантових (суцільні лінії) і класичних (штрихові) – на різних температурних інтервалах.

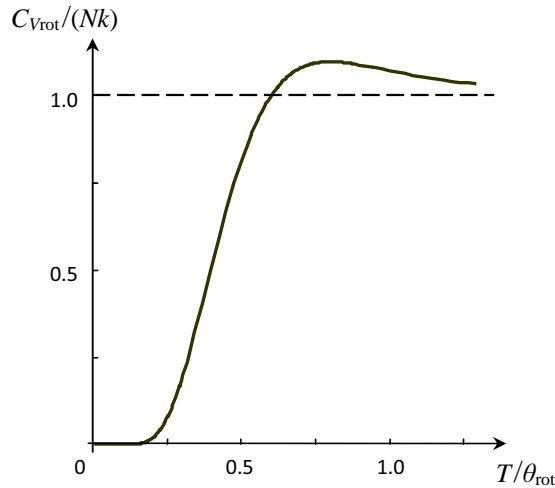


Рис. 36.2. Температурна залежність теплоємності системи незалежних ротаторів – квантових (суцільна лінія) і класичних (штрихова).

Характеристичні температури

Завдання 37. Оцініть:

- характеристичну температуру поступального руху молекули;
- характеристичні температури обертальних і коливальних рухів молекул;
- температуру, при якій стає суттєвим взаємний вплив обертальних і коливальних ступенів вільності молекул.

Розв'язання. а) Припустимо, що молекула (масою M), яка має лише поступальні ступені вільності, знаходиться в області D , що має форму куба $\{0 \leq x, y, z \leq L\}$ та обмежена твердими стінками. Координатна частина хвильової функції молекули задовольняє всередині D стаціонарне рівняння Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

та обертається в нуль на її стінках. Легко перевірити, що вона має вигляд

$$\Psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = C \sin \frac{\pi n_1 x}{L} \sin \frac{\pi n_2 y}{L} \sin \frac{\pi n_3 z}{L},$$

де $n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \dots$ – квантові числа. Значення енергії молекули в цих станах описуються виразом

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ML^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (2.17)$$

Розглянемо два сусідні рівні поступальної енергії молекули, що характеризуються квантовими числами n_1, n_2, n_3 та $n'_1 = n_1 + 1, n'_2 = n_2, n'_3 = n_3$. Відстань між цими рівнями

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ML^2} (2n_1 + 1),$$

тому спонтанні переходи між ними можуть відбуватися за умови, що енергія теплового збудження, яку отримує молекула, має величину $kT \gtrsim \Delta E$. Звідси випливає, що з точністю до коефіцієнта порядку кількох одиниць характеристична температура для поступальних ступенів вільності $\theta_{\text{tr}} = \pi^2 \hbar^2 / 2ML^2 k$. При $M = 4 \cdot 10^{-27}$ кг та $L = 1 \cdot 10^{-5}$ м дістаємо $\theta_{\text{tr}} \approx 1 \cdot 10^{-8}$ К. Із збільшенням маси M чи розміру L значення θ_{tr} стає ще меншим. Бачимо, що для реально досяжних низьких температур і макроскопічних систем справджується умова $T \gg \theta_{\text{tr}}$. Це означає, що квантуванням поступальної енергії молекул можна нехтувати і вважати їх поступальний рух квазікласичним.

На підтвердження цього висновку оцінимо статистичну суму $Z_{1\text{tr}}$ для частинки, енергетичний спектр якої описується формулою (2.17). При $T \gg \gg \theta_{\text{tr}}$ можемо скористатися формулою Ейлера–Маклорена (див. завдання 36). Дістаємо ($V = L^3$):

$$\begin{aligned} Z_{1\text{tr}} &= \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_3=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tr}}}{T}(n_1^2+n_2^2+n_3^2)} = \left(\sum_{n_1=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tr}}}{T}n_1^2} \right)^3 \simeq \\ &\simeq \left(\int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tr}}}{T}n_1^2} dn_1 \right)^3 = \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi T}{\theta_{\text{tr}}}} \right)^3 = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi M k T)^{3/2} \end{aligned}$$

– класичний результат. Статистична сума системи N таких частинок набуває вигляду статистичної суми класичного ідеального одноатомного газу (див. завдання 25)

$$Z = \frac{1}{N!} Z_{1\text{tr}}^N,$$

якщо за допомогою стандартного коефіцієнта $N!$ у знаменнику додатково врахувати їх квантовомеханічну тотожність (квантовий стан газу, який характеризується певним набором N одночастинкових енергій (2.17), не змінюється при будь-якому перерозподілі N тотожних частинок газу по цих рівнях).

б) Характеристичну температуру обертального руху молекул визначаємо за формулою $\theta_{\text{rot}} = \hbar^2 / 2Ik$, де I – момент інерції молекули. Для двоатомної молекули $I = \mu a^2$, μ – зведена маса атомів молекули, a – рівноважна відстань між ними. Узявши $\mu = 2 \cdot 10^{-27}$ кг, $a = 3 \cdot 10^{-10}$ м, $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж · с та $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, дістаємо оцінку $\theta_{\text{rot}} \approx 2$ К. Для більшості газів, за винятком легких (H_2 та його ізотопів HD і D_2), значення θ_{rot} лежать в інтервалі $1 \div 10$ К. Оскільки конденсація цих газів відбувається при більш високих температурах, заморожування обертальних ступенів вільності в них не спостерігається.

Характеристична температура коливального руху $\theta_{\text{vib}} = \hbar\omega/k = h\nu/k$, де ν – лінійна частота молекулярних коливань. Для типових значень $\nu \sim \sim 10^{13 \div 14}$ с⁻¹ дістаємо оцінку $\theta_{\text{vib}} \sim 5 \cdot 10^{2 \div 3}$ К. При кімнатних температу-

рах коливальні ступені вільності практично заморожені, а тому не дають помітний внесок у теплоємність.

Значення θ_{rot} і θ_{vib} для низки двоатомних газів наведено в таблиці 37.1.

Таблиця 37.1

Газ	H ₂	HD	D ₂	N ₂	O ₂	NO	HCl	Cl ₂
θ_{rot} , К	87,5	64	43,8	2,86	2,08	2,45	15,2	0,35
θ_{vib} , К	6320	5737	4490	3390	2278	2745	4330	814

в) Для оцінок розглянемо газ двоатомних молекул з моментом інерції $I = \mu a^2$. Нехай атоми молекули коливаються з частотою ω . Очевидно, що зміною моменту інерції молекули при цьому можна знехтувати, якщо справджується умова $|x|/a \ll 1$, де x – зміщення атомів відносно один одного при коливаннях.

Імовірність того, що при заданій температурі T зміщення x має значення в інтервалі $(x, x + dx)$, визначається розподілом Больцмана $dw(x) = Ce^{-\mu\omega^2 x^2/2kT} dx$, C – нормувальний множник. Звідси знаходимо: $\overline{x^2} = kT/\mu\omega^2$. Умова $|x|/a \sim \sqrt{\overline{x^2}}/a \ll 1$ веде до співвідношення $kT/\mu\omega^2 a^2 \ll 1$, звідки $T \ll I\omega^2/k$. Бачимо, що вплив коливань атомів молекули на її обертальний рух починає проявлятися при температурах $T' \approx I\omega^2/k$. Узявши $\mu = 1 \cdot 10^{-26}$ кг, $a = 5 \cdot 10^{-10}$ м, $\omega = 1 \cdot 10^{14}$ с⁻¹ та $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, для досить великих молекул маємо оцінку $T' \approx 2 \cdot 10^6$ К. Для невеликих молекул значення T' на один-два порядки нижчі.

Зазначимо, що при температурах порядку T' треба враховувати не лише взаємодію обертальних і коливальних ступенів вільності, але й ангармонізм коливань, а також збудження електронних ступенів вільності молекул (характеристична температура $\theta_{\text{el}} \sim 10^{4+5}$ К). За невеликим винятком (наприклад, молекули NO, O₂, CO, Cl₂), збудження основного електронного рівня веде до дисоціації молекули.

Значення характеристичної температури для внутрішньоядерних ступенів вільності $\theta_{\text{nuc}} \sim 10^{7+8}$ К.

Зауваження. 1) При аналізі енергетичних спектрів двоатомних молекул в адіабатичному наближенні параметром мализни виступає відношення маси електрона m_e до зведеної маси ядер μ . У нульовому порядку за m_e/μ рух електронів відбувається в полі нерухомих ядер і характеризується певними рівнями енергії E_i^{el} – електронними термами молекули; ці терми рознесені інтервалами ΔE_i^{el} , що взагалі не залежать від μ . Наступні порядки за m_e/μ дозволяють урахувати рух ядер при заданому електронному стані. Зокрема, коливальний рух ядер розщеплює електронні терми на коливальні рівні E_{in}^{vib} , інтервали $\Delta E_{in}^{\text{vib}}$ між якими пропорційні частотам коливань ω ядер, тобто множнику $1/\sqrt{\mu}$. Обертальний рух молекули, у свою чергу, розщеплює коливальні рівні на обертальні рівні $E_{in,J}^{\text{rot}}$, виводжені з кратністю $2J + 1$ за напрямками моменту молекули; інтервали

$\Delta E_{inJ}^{\text{rot}}$ між рівнями з різними значеннями J обернено пропорційні моменту інерції I молекули, тобто пропорційні $1/\mu$. Як результат, енергія внутрішньомолекулярних станів молекули складається з трьох частин:

$$E_{inJ} = E_i^{\text{el}} + E_{in}^{\text{vib}} + E_{inJ}^{\text{rot}},$$

де $|\Delta E_i^{\text{el}}| \gg |\Delta E_{in}^{\text{vib}}| \gg |\Delta E_{inJ}^{\text{rot}}|$. Для кожного фіксованого електронного стану i коливальне квантове число n пробігає цілі значення $0, 1, 2, \dots, n_{\text{max}}$, а для кожної фіксованої пари значень i, n квантове число J повного механічного моменту пробігає цілі значення, що лежать у межах від J_{min} до J_{max} та залежать від симетрії молекули. У переважній більшості двоатомних молекул повний спін електронів та проекція їх повного орбітального моменту на вісь молекули дорівнюють в основному електронному стані нулю. Для гомоядерних молекул такого типу значення J у цьому електронному стані є парними, якщо загальний спін ядер молекули парний, і непарними, якщо він непарний. Для гетероядерних молекул J пробігає всі цілі значення від 0 до J_{max} .

2) У найпростішому наближенні коливальний та обертальний рухи молекули вважаються незалежними від її електронного стану та між собою, а їх енергії описуються модельними виразами для, відповідно, гармонічного осцилятора та жорсткого ротатора: $E_n^{\text{vib}} = \hbar\omega (n + \frac{1}{2})$, $n_{\text{max}} \gg 1$, та $E_J^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$, $J_{\text{max}} \gg 1$. Статистична сума за внутрішньомолекулярними станами в такій моделі факторизується на добуток трьох незалежних внесків від електронної, коливальної та обертальної частин спектра.

Більш строгі моделі враховують не лише ангармонізм коливань та залежність моменту інерції молекули від відцентрованого розтягу, але і взаємний вплив коливальних та обертальних рухів, унаслідок якого з'являються додаткові коливально-обертальні рівні енергії, а незалежний розгляд коливальної й обертальної частин спектра стає неможливим. При температурах $T \gtrsim \theta_{\text{el}}$, коли суттєвими також стають збуджені електронні стани молекули, статистична сума за внутрішньомолекулярними станами має структуру

$$Z_{1\text{el-vib-rot}} = \sum_i e^{-E_i^{\text{el}}/kT} Z_{1\text{vib-rot}}^{(i)},$$

де

$$Z_{1\text{vib-rot}}^{(i)} = \sum_n \sum_J g_{inJ} e^{-(E_{in}^{\text{vib}} + E_{inJ}^{\text{rot}})/kT}$$

– коливально-обертальна частина статистичної суми молекули в i -ому електронному стані, g_{inJ} – кратність виродження, з урахуванням спіну ядер, коливально-обертального рівня i, n, J . Підсумовування в цих формулах ведеться за всіма допустимими значеннями i, n та J .

Ідеальні гази частинок з дискретним спектром

Завдання 38*. Уважаючи обертальну, коливальну та електронну частини енергетичного спектра молекули незалежними та нехтуючи ефекта-

ми, пов'язаними зі спінами ядер, дослідіть термодинамічні функції: а) ідеального двоатомного газу; б) ідеального газу багатоатомних молекул. Побудуйте графіки температурної залежності теплоємностей цих газів.

Окремо проаналізуйте, як змінюються термодинамічні функції ідеального одноатомного газу (див. завдання 25) при врахуванні внутрішньоатомних ступенів вільності.

Вказівки. Припущення задачі відносно спектра молекули справджуються для не дуже низьких і не дуже високих температур: $\theta_{\text{rot}} \ll T \ll \theta_{\text{el}}$. Тоді статистична сума ідеального двоатомного газу

$$Z \simeq Z_{\text{tr}} \left(\frac{1}{\sigma} Z_{1\text{rot}} \right)^N Z_{1\text{vib}}^N Z_{1\text{el}}^N,$$

де $Z_{1\text{el}} = g_0 e^{-\varepsilon_0/kT}$ – внесок у статистичну суму молекули від її основного електронного рівня ε_0 , g_0 – кратність виродження цього рівня. Для кожної молекули введено множник $1/\sigma$, щоб при обчисленні $Z_{1\text{rot}}$ для гомоядерної молекули від підсумовування лише за парними чи лише за непарними J перейти до підсумовування за всіма J (як для гетероядерної молекули; фактично такий перехід здійснимий при $T \gtrsim 5\theta_{\text{rot}}$), та опущено множник $(2s_1 + 1)(2s_2 + 1)$, який ураховує кратність виродження оберտальних рівнів за рахунок ядерних спінів s_1 і s_2 . Обертальний рух багатоатомних молекул унаслідок значної величини їх моментів інерції можна вважати квазікласичним.

З урахуванням електронних станів атома, а також спіну s його ядра, статистична сума ідеального одноатомного газу

$$Z \simeq Z_{\text{tr}} Z_{1\text{el}}^N (2s + 1)^N,$$

де для температур, набагато нижчих за температуру іонізації (становить від $4,5 \cdot 10^4$ К для атомів Cs до $2,8 \cdot 10^5$ К для атомів He), у сумі

$$Z_{1\text{el}} = \sum_i g_i e^{-E_i^{\text{el}}/kT}$$

достатньо обмежитися членами, що відповідають основному електронному рівню чи (якщо повний орбітальний момент і повний спін електронів атома в нормальному стані відмінні від нуля) компонентам його тонкої структури; g_i – кратність виродження цих рівнів.

Завдання 39.* Дослідіть температурні залежності теплоємностей молекулярних водню, дейтерію та дейтероводню.

Вказівка. Якщо ядра (зі спіном s кожне) двоатомної гомоядерної молекули підкоряються статистиці Фермі, то для основного електронного стану молекули ядерні кратності виродження оберտальних рівнів при парних значеннях повного спіну (парних J) дорівнюють $s(2s + 1)$, при непарних (непарних J) – $(s + 1)(2s + 1)$. Для ядер, що підкоряються статистиці Бозе, маємо відповідно $(s + 1)(2s + 1)$ та $s(2s + 1)$.

3. Термодинамічні перетворення та їх застосування

Термодинаміка ідеального класичного газу

Завдання 40. Для одного моля ідеального класичного газу, теплоємність якого не залежить від температури, методами термодинаміки знайдіть:

- а) ентропію та рівняння квазістатичного адіабатичного процесу;
- б) роботу, яку здійснює газ при ізохоричному, ізобаричному, ізотермічному та адіабатичному переходах між двома станами;
- в) кількості тепла, отримані газом у цих переходах;
- г) зміну температури газу при його розширенні у вакуум.
- д) *хімічний потенціал.

Розв'язання. Термодинамічні властивості ідеального класичного газу визначаються рівняннями

$$PV = NRT \quad (3.1)$$

та

$$U = NfRT = Nc_V T, \quad (3.2)$$

де N – кількість молів газу, R – універсальна газова стала, f – числовий коефіцієнт, пов'язаний із видом та кількістю ступенів вільності молекул газу, $c_V = fR$ – молярна теплоємність газу при сталому об'ємі. Інколи (3.1) і (3.2) називають відповідно термічним і калоричним рівняннями стану ідеального газу.

Фіксуємо в (3.1) по черзі значення змінних V , P і T , дістаємо рівняння ізохоричного, ізобаричного та ізотермічного процесів ідеального газу:

$$\frac{P}{T} = \text{const} \quad (\text{при } V = \text{const}, \text{ ізохоричний процес}); \quad (3.3)$$

$$\frac{V}{T} = \text{const} \quad (\text{при } P = \text{const}, \text{ ізобаричний процес}); \quad (3.4)$$

$$PV = \text{const} \quad (\text{при } T = \text{const}, \text{ ізотермічний процес}). \quad (3.5)$$

а) За означенням, в адіабатичному процесі обмін теплом між системою і навколишнім середовищем не відбувається. Для квазістатичного процесу елементарна кількість теплоти, яку система (у нашому випадку – газ) отримує від зовнішніх тіл при температурі T , дається формулою $\delta Q = TdS$, де dS – зміна ентропії системи внаслідок теплопідводу (замість звичного позначення диференціала d у цій формулі використовується символ δ – щоб підкреслити, що кількість теплоти є функцією процесу, тобто залежить від умов, у яких вона передається). Тому умова адіабатичності процесу $\delta Q = 0$ набирає вигляду $dS = 0$, або $S = \text{const}$.

Перейдемо до обчислення ентропії ідеального класичного газу. Нехай $s = S/N$, $u = U/N$ та $v = V/N$ – молярні ентропія, внутрішня енергія та об'єм газу. З основної термодинамічної рівності $du = Tds - Pdv$ для приросту ds маємо:

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv. \quad (3.6)$$

При інтегруванні цього співвідношення та йому подібних треба враховувати наступне.

1) Змінні u і v є природними (“своїми”) для молярної ентропії в тому розумінні, що саме як функція $s = s(u, v)$ цих змінних вона несе всю термодинамічну інформацію про систему. Тому, щоб зінтегрувати (3.6), величини $1/T$ і P/T в ньому треба виразити через змінні u і v . Для цього користуємося рівняннями (3.1) і (3.2):

$$\frac{1}{T} = \frac{c_V}{u}, \quad \frac{P}{T} = \frac{R}{v}.$$

Дістаємо:

$$ds(u, v) = \frac{c_V}{u}du + \frac{R}{v}dv. \quad (3.7)$$

2) Співвідношення виду

$$ds(u, v) = A(u, v)du + B(u, v)dv, \quad (3.8)$$

де $A(u, v)$ і $B(u, v)$ – функції u і v , є диференціальним рівнянням у частинних похідних, яке не може бути розв'язане почленним інтегруванням. Ситуація спрощується тим, що $s(u, v)$ – функція стану, а тому $ds(u, v)$ – повний диференціал. Відповідно, праву частину (3.8) теж треба подавати як повний диференціал. У нашому випадку (див. також завдання 54) це зробити просто. Оскільки, за умовою, $c_V = \text{const}$, то маємо:

$$ds(u, v) = c_V d \ln u + R d \ln v = d(c_V \ln u + R \ln v),$$

$$s(u, v) = c_V \ln u + R \ln v + \sigma,$$

де σ – стала інтегрування, яка в рамках термодинамічного підходу залишається невизначеною. Її прийнято виражати через параметри u_0 , v_0 і $s_0 = s(u_0, v_0)$ деякого довільного стану газу:

$$s(u_0, v_0) = c_V \ln u_0 + R \ln v_0 + \sigma,$$

звідки

$$\sigma = -c_V \ln u_0 - R \ln v_0 + s_0.$$

Остаточно знаходимо:

$$s(u, v) = c_V \ln \frac{u}{u_0} + R \ln \frac{v}{v_0} + s_0. \quad (3.9)$$

3) Формально такий самий результат можна одержати, якщо скористатися співвідношенням $du = c_V dT$ та переписати (3.6) у вигляді

$$ds(T, v) = \frac{c_V}{T} dT + \frac{R}{v} dv,$$

звідки

$$s(T, v) = c_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0} + \tilde{s}_0,$$

де $\tilde{s}_0 = s(T_0, v_0)$. Підставивши $T = u/c_V$, бачимо, що вираз для $s(T, v)$ переходить у вираз для $s(u, v)$. Однак треба пам'ятати, що в загальному випадку функції $s(u, v)$ та $s(T, v)$ не є повністю термодинамічно еквівалентними, навіть якщо вони й дають однакові числові значення. Справді, оскільки $T = (\partial u / \partial s)_v$, то залежність $s = s(u, v)$ дозволяє однозначно відновити залежність $s = s(T, v)$, тоді як залежність $s = s(T, v)$ фактично є диференціальним рівнянням, розв'язок якого залежить від довільних функцій інтегрування, для знаходження яких, а з ними – і залежності $s = s(u, v)$, потрібна додаткова інформація. Зокрема, при $v = \text{const}$ функція $s(T, v)$ є однаковою для всієї множини функцій, отримуваних із заданої $s(u, v)$ паралельними зсувами її графіка вздовж осі u , а тому не є однозначно пов'язаною з окремими функціями цієї множини. Це означає, що частину термодинамічної інформації про систему функцією $s(T, v)$ втрачено.

4) Щоб унеможливити себе від подібних втрат, необхідно користуватися термодинамічними потенціалами як функціями, що залежать від своїх природних змінних і пов'язані між собою перетвореннями Лежандра (див. зауваження). Зокрема, на основі функції $s(u, v)$ можна побудувати три термодинамічно еквівалентні їй функції стану (їх називають функціями Масьє), для яких природними змінними виступають пари $1/T$ і v , u і P/T та $1/T$ і P/T :

$$\begin{aligned} s_1 \left(\frac{1}{T}, v \right) &= s(u, v) - \frac{1}{T} u, & ds_1 \left(\frac{1}{T}, v \right) &= -u d \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{P}{T} dv; \\ s_2 \left(u, \frac{P}{T} \right) &= s(u, v) - \frac{P}{T} v, & ds_2 \left(u, \frac{P}{T} \right) &= \frac{1}{T} du - v d \left(\frac{P}{T} \right); \\ s_3 \left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right) &= s(u, v) - \frac{1}{T} u - \frac{P}{T} v, & ds_3 \left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right) &= -u d \left(\frac{1}{T} \right) - v d \left(\frac{P}{T} \right). \end{aligned}$$

Повернімося до розв'язування задачі а). Залишилося відшукати рівняння адіабатичного (ізоентропійного) процесу ідеального газу. З умови $s(u, v) = \text{const}$, записаної в змінних T і v , дістаємо:

$$T^{c_V} v^R = \text{const}.$$

Зрозуміло, що аналогічний результат впливає і з умови $ds(u, v) = 0$, яка перетворює (3.7) на звичайне диференціальне рівняння з розділеними змінними. Його легко зінтегрувати ($-\ln C$ – стала інтегрування):

$$-c_V \frac{du}{u} = R \frac{dv}{v}, \quad -c_V \ln u = R \ln v - \ln C, \quad u^{c_V} v^R = C, \quad T^{c_V} v^R = \text{const}.$$

З рівняння (3.1) $T = Pv/R$, тому далі маємо:

$$P^{c_V} v^{c_V+R} = \text{const.}$$

Нарешті, скориставшись співвідношенням Майєра $c_P = c_V + R$ для молярних теплоємностей ідеального класичного газу при сталих тиску й об'ємі, знаходимо рівняння адіабати у вигляді

$$Pv^\gamma = \text{const}, \quad (3.10)$$

де $\gamma = c_P/c_V$ – показник адіабати.

Рівняння адіабати (3.10) можна записати й у змінних T, v і T, P . Зробіть це самостійно.

Зауваження. Нехай $f(x, y)$ – функція двох незалежних змінних x і y , приріст якої при зміні аргументів на нескінченно малі величини dx і dy має вигляд

$$df(x, y) = A(x, y)dx + B(x, y)dy.$$

Для термодинаміки фундаментальне значення має випадок, коли $df(x, y)$ – повний диференціал (f – функція стану, така як ентропія, внутрішня енергія чи будь-який інший термодинамічний потенціал). Тоді, по-перше,

$$A = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y, \quad B = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x, \quad (3.11)$$

і, по-друге, у силу рівності змішаних похідних $\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right]_y$ справджується співвідношення Максвелла

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x} \right)_y. \quad (3.12)$$

Похідні A і B теж можуть використовуватися при описі системи як незалежні змінні. Для цього треба за допомогою перетворень Лежандра перейти від $f(x, y)$ до термодинамічно еквівалентних їй функцій

$$f_1(A, y) = f(x, y) - Ax, \quad f_2(x, B) = f(x, y) - By, \quad f_3(A, B) = f(x, y) - Ax - By,$$

де старі змінні у правих частинах виражаються через нові незалежні змінні за допомогою співвідношень (3.11), тобто є, відповідно, функціями виду $x = x(A, y)$, $y = y(x, B)$ та $x = x(A, B)$, $y = y(A, B)$. Диференціали функцій f_i мають вигляд

$$df_1(A, y) = -x dA + B dy, \quad df_2(x, B) = A dx - y dB, \quad df_3(A, B) = -x dA - y dB,$$

і до них також застосовні правила (3.11), (3.12). Маємо, наприклад,

$$x = - \left(\frac{\partial f_1}{\partial A} \right)_y, \quad B = \left(\frac{\partial f_1}{\partial y} \right)_A, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_A = - \left(\frac{\partial B}{\partial A} \right)_y$$

тощо.

б) Елементарна робота, яку система (зокрема, газ) виконує над зовнішніми тілами при розширенні при тиску P на малий об'єм dV , дається формулою $\delta A = PdV$. Як і кількість переданої теплоти, елементарна робота є функцією процесу, тобто залежить від умов, у яких вона здійснюється. Робота системи при скінченному переході між двома станами (значення змінних, що відносяться до початкового стану, позначатимемо індексом 1, кінцевого – індексом 2) визначається інтегралом (уздовж заданого шляху)

$$A_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 P dV. \quad (3.13)$$

З геометричного погляду $A_{1 \rightarrow 2}$ дорівнює площі фігури, обмеженої у площині (V, P) кривою $P = P(V)$, віссю V та вертикалями $V = V_1, V = V_2$.

Обчислимо роботу одного моля ідеального газу ($V = v$) у процесах (3.3)–(3.5) і (3.10).

Ізохоричний процес: $v = \text{const}, dv = 0$, тому $A_{1 \rightarrow 2} = 0$. В ізохоричному процесі робота газом не здійснюється. Відповідно, зміна внутрішньої енергії газу дорівнює кількості переданої йому теплоти.

Ізобаричний процес: $P = P_1 = P_2 = \text{const}$, тому

$$A_{1 \rightarrow 2} = P_1 \int_{v_1}^{v_2} dv = P_1(v_2 - v_1) = R(T_2 - T_1).$$

Ізотермічний процес: записуємо рівняння (3.5) у вигляді, що пов'язує початковий стан (P_1, v_1, T_1) та довільний проміжний стан (P, v, T_1) : $Pv = P_1v_1$, звідки $P = P_1v_1/v$. Тоді

$$A_{1 \rightarrow 2} = P_1v_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = P_1v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Адiabатичний процес: записуємо рівняння (3.10) у вигляді $Pv^\gamma = P_1v_1^\gamma$. Звідси $P = P_1v_1^\gamma/v^\gamma$, тому

$$\begin{aligned} A_{1 \rightarrow 2} &= P_1v_1^\gamma \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^\gamma} = \frac{P_1v_1^\gamma}{1-\gamma} \left(\frac{1}{v_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{v_1^{\gamma-1}} \right) = \\ &= \frac{P_1v_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\gamma-1} \right] = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \end{aligned}$$

Цю роботу газ здійснює за рахунок своєї внутрішньої енергії.

в) Оскільки елементарна кількість теплоти, яку система квазістатично отримує від зовнішніх тіл при температурі T і яка спричиняє зміну його ентропії на малу величину dS , дається формулою $\delta Q = TdS$, то кількість теплоти, яку отримує система при скінченному переході між двома станами 1 і 2, визначається інтегралом (уздовж заданого шляху)

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 T dS. \quad (3.14)$$

З геометричного погляду $Q_{1 \rightarrow 2}$ дорівнює площі фігури, обмеженої у площині (S, T) кривою $T = T(S)$, віссю S та вертикалями $S = S_1, S = S_2$.

Обчислюємо $Q_{1 \rightarrow 2}$ для одного моля ідеального газу ($S = s$) у різних процесах.

Ізохоричний процес: при $v = \text{const}$ зміна ентропії $ds = du/T = c_V dT/T$, тому

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} c_V dT = c_V(T_2 - T_1).$$

Очевидно, що цю формулу можна записати відразу ж, якщо скористатися означенням та умовою сталості c_V .

Тепер запишемо рівняння (3.1) для початкового та кінцевого станів газу ($v_2 = v_1$): $P_1 v_1 = RT_1, P_2 v_1 = RT_2$. Віднявши перше рівняння з другого, знаходимо: $T_2 - T_1 = (P_2 - P_1)v_1/R$. Отриманий раніше результат набирає вигляду

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \frac{c_V}{R}(P_2 - P_1)v_1 = \frac{v_1}{\gamma - 1}(P_2 - P_1).$$

Ізобаричний процес: при $P = \text{const}$ справджується рівність

$$T ds = du + P dv = c_V dT + P dv = c_V dT + R dT = (c_V + R) dT = c_P dT.$$

Отже,

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} c_P dT = c_P(T_2 - T_1),$$

у відповідності з означенням та умовою сталості c_P . Скориставшись рівнянням стану (3.1), можемо також записати:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \frac{c_P}{R}(v_2 - v_1)P_1 = \frac{\gamma P_1}{\gamma - 1}(v_2 - v_1).$$

Ізотермічний процес: оскільки $T = T_1 = \text{const}$, то

$$Q_{1 \rightarrow 2} = T_1 \int_{s_1}^{s_2} ds = T_1(s_2 - s_1).$$

Також можна записати

$$T ds = P dv = \frac{RT_1}{v} dv,$$

тому

$$Q_{1 \rightarrow 2} = RT_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Адіабатичний процес:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = 0.$$

г) При розширенні у вакуум газ не здійснює роботи над зовнішніми тілами й не обмінюється з ними теплом. Тому його внутрішня енергія не змінюється. Ураховуючи, що внутрішня енергія ідеального газу залежить лише від температури, робимо висновок, що температура ідеального газу при розширенні у вакуум залишається сталою.

д)* Шукаємо хімічний потенціал μ , скориставшись співвідношенням Гіббса-Дюгема

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{P}{T}\right).$$

Розглядаючи величину μ/T як функцію змінних u і v , знайдемо (індексом "0" позначено параметри деякого фіксованого стану газу):

$$\frac{\mu}{T} = -c_V \ln \frac{u}{u_0} - R \ln \frac{v}{v_0} + \left(\frac{\mu}{T}\right)_0. \quad (3.15)$$

Бачимо, зокрема, що хімічний потенціал як функція T і P має для ідеального газу структуру

$$\mu(T, P) = \chi(T) + RT \ln \frac{P}{P_0},$$

де $\chi(T)$ – функція лише температури.

Зауваження. 1) У рамках статистичного (мікроскопічного) підходу хімічний потенціал однокомпонентної системи можна обчислити за формулою

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

де тепер N – кількість частинок. Скориставшись результатами завдання 25, покажіть, що для класичного ідеального одноатомного газу

$$\mu = -kT \ln \frac{V}{N} - \frac{3}{2} kT \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2}, \quad (3.16)$$

m – маса атома.

2) Підкреслимо, що хімічний потенціал – інтенсивна величина. Але її розмірності в рамках мікроскопічного та макроскопічного підходів можуть відрізнятися. Зокрема, щоб перейти від результату (3.16) до результату (3.15), перший треба помножити на сталу Авогадро N_A .

3) Співвідношення Гіббса-Дюгема для s -компонентної системи має вигляд

$$\sum_{a=1}^s N_a d\left(\frac{\mu_a}{T}\right) = Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right),$$

де N_a і μ_a – кількість молів (частинок) і хімічний потенціал a -того компонента, U і V – внутрішня енергія й об'єм системи. Безпосередньою підстановкою переконайтеся, що для багатоконпонентної суміші класичних ідеальних одноатомних газів це рівняння справджується тотожно. Нагадаємо, що термічне рівняння стану, калоричне рівняння стану та хімічні потенціали компонентів такої суміші даються формулами

$$PV = kT \sum_{a=1}^s N_a, \quad U = \frac{3}{2}kT \sum_{a=1}^s N_a, \quad \mu_a = -kT \ln \frac{V}{N_a} - \frac{3}{2}kT \ln \frac{m_a kT}{2\pi\hbar^2}.$$

Калоричні рівняння

Завдання 41. Виходячи з основної термодинамічної рівності та співвідношень Максвелла для термодинамічних потенціалів, доведіть такі калоричні рівняння для систем з фіксованою кількістю частинок:

$$\begin{aligned} \text{а)} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P &= C_{P-P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P; & \text{б)} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P; \\ \text{в)} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \end{aligned}$$

Розв'язання. а) Диференціюємо обидві сторони основної термодинамічної рівності

$$dU = TdS - PdV \tag{3.17}$$

за температурою при сталому тиску. Дістаємо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Нехай δQ – достатньо мала кількість теплоти, яку квазістатично надають системі при певних умовах виду $X = \text{const}$, де X – деякий термодинамічний параметр або кілька таких параметрів. Якщо в результаті цього температура системи зростає на величину δT , то, за означенням, теплоємність системи при цих умовах $C_X = (\delta Q/\delta T)_X$. Зокрема, теплоємність системи при сталому тиску (і фіксованій кількості частинок)

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_{P,N}.$$

Для квазістатичних процесів $\delta Q = TdS$, тому далі можемо записати (індекс N опускаємо):

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P.$$

З огляду на це співвідношення дістаємо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

б) Спершу здиференціюємо обидві сторони (3.17) за об'ємом при сталій температурі:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P. \quad (3.18)$$

Далі скористаємося співвідношенням Максвелла для вільної енергії системи $F = U - TS$. З огляду на формулу (3.17) для інфінітезимального приросту dF маємо:

$$dF = dU - d(TS) = TdS - PdV - TdS - SdT = -SdT - PdV. \quad (3.19)$$

Оскільки $F = F(T, V)$ – функція стану, то dF – повний диференціал, а другі змішані похідні F за її змінними V і T дорівнюють одна одній:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_V.$$

Згідно з формулою (3.19)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P,$$

і умова рівності змішаних похідних набирає вигляду

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Це і є співвідношення Максвелла для вільної енергії. За його допомогою з формули (3.18) остаточно знаходимо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (3.20)$$

в) Тепер диференціюємо обидві сторони формули (3.17) за тиском при сталій температурі:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (3.21)$$

Для нескінченно малого приросту термодинамічного потенціалу Гіббса $\Phi = U - TS + PV$, який теж є функцією стану, що залежить від T і P , знаходимо: $d\Phi = -SdT + VdP$. Відповідне співвідношення Максвелла має вигляд

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Скориставшись ним у формулі (3.21), дістаємо відповідь.

Термодинаміка електромагнітного випромінювання

Завдання 42. З електродинаміки відомо, що тиск рівноважного електромагнітного випромінювання, яке падає ізотропно на довільну поверхню, $P = u/3$, де u – енергія випромінювання в одиниці об'єму. Припустивши, що u залежить лише від температури, $u = u(T)$ (Больцман, 1884 р.), знайдіть внутрішню енергію рівноважного електромагнітного випромінювання в обмеженій порожнині об'ємом V , стінки якої підтримуються при сталій температурі. Запишіть рівняння стану, рівняння ізотермічного та адіабатичного процесів для такої системи.

Розв'язання. Згідно із зробленим припущенням, внутрішня енергія рівноважного електромагнітного випромінювання в порожнині об'ємом V описується виразом $U = Vu(T)$. Тоді

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = u(T)$$

і рівняння (3.20) набирає вигляду

$$u(T) = \frac{1}{3}T \frac{du(T)}{dT} - \frac{1}{3}u(T),$$

або

$$T \frac{du(T)}{dT} = 4u(T).$$

Це є звичайне диференціальне рівняння першого порядку. Розв'язуємо його методом відокремлення змінних. Маємо:

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T}, \quad \ln u = 4 \ln T + \ln C,$$

$$u = CT^4,$$

де C – стала інтегрування (знайти її методами термодинаміки неможливо). Отримане співвідношення виражає одне з формулювань закону Стефана–Больцмана.

При температурі T тиск рівноважного електромагнітного випромінювання $P = \frac{1}{3}CT^4$. Бачимо, що рівняння стану для електромагнітного випромінювання має вигляд $PV = \frac{1}{3}U$, а рівняння ізотерми – $P = \text{const}$.

Далі скористаємося термодинамічним потенціалом $\Omega = F - \Phi = -PV$, де Φ – термодинамічний потенціал Гіббса. Оскільки $\Phi = \mu N$, де μ і N – хімічний потенціал і кількість частинок системи, то для загального випадку системи зі змінною кількістю частинок можемо записати:

$$d\Omega = dF - d\Phi = -SdT - PdV + \mu dN - Nd\mu - \mu dN = -SdT - PdV - Nd\mu,$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu}.$$

Для рівноважного електромагнітного випромінювання $\Omega = -\frac{1}{3}CVT^4$. Звідси знаходимо ентропію випромінювання: $S = \frac{4}{3}CVT^3$. Бачимо, що рівняння адіабати має вигляд $VT^3 = \text{const}$, або $PV^{4/3} = \text{const}$.

У наведеному розв'язанні неявно використовувалася та обставина, що для рівноважного електромагнітного випромінювання $\mu = 0$. Проаналізуйте самостійно, у яких місцях це було зроблено.

Співвідношення між термодинамічними похідними

Завдання 43. Нехай три змінні A, B, C пов'язані рівнянням $f(A, B, C) = 0$. Доведіть співвідношення

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A \left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B = -1, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C = \left(\frac{\partial B}{\partial A}\right)_C^{-1}.$$

На їх основі покажіть, що коефіцієнт теплового розширення α_P , ізотермічна стисливість β_T і коефіцієнт термічного тиску γ_V простої термодинамічної системи пов'язані рівністю $\alpha_P/\beta_T\gamma_V = P$.

Розв'язання. Розв'язуємо задачу за допомогою звичайних правил диференціювання. Запишемо повний диференціал функції f :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial A}\right)_{B,C} dA + \left(\frac{\partial f}{\partial B}\right)_{A,C} dB + \left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)_{A,B} dC = 0.$$

Далі в цьому виразі по черзі фіксуємо $C = \text{const}$, $B = \text{const}$, $A = \text{const}$. При $C = \text{const}$ маємо:

$$(df)_C = \left(\frac{\partial f}{\partial A}\right)_{B,C} dA + \left(\frac{\partial f}{\partial B}\right)_{A,C} dB = 0, \quad (3.22)$$

звідки

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C = -\left(\frac{\partial f}{\partial B}\right)_{A,C} / \left(\frac{\partial f}{\partial A}\right)_{B,C}. \quad (3.23)$$

Аналогічно отримуємо:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B = -\left(\frac{\partial f}{\partial A}\right)_{B,C} / \left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)_{A,B},$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A = -\left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)_{A,B} / \left(\frac{\partial f}{\partial B}\right)_{A,C}.$$

Помноживши ці частинні похідні, дістаємо перше співвідношення:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A \left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial B}\right)_{A,C} \left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)_{A,B} \left(\frac{\partial f}{\partial A}\right)_{B,C}}{\left(\frac{\partial f}{\partial A}\right)_{B,C} \left(\frac{\partial f}{\partial B}\right)_{A,C} \left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)_{A,B}} = -1.$$

Тепер звернемо увагу, що з рівності (3.22) можемо також записати:

$$\left(\frac{\partial B}{\partial A}\right)_C = -\left(\frac{\partial f}{\partial A}\right)_{B,C} / \left(\frac{\partial f}{\partial B}\right)_{A,C}. \quad (3.24)$$

Порівнюючи праві частини рівностей (3.23) і (3.24), дістаємо друге шукане співвідношення:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C = \left(\frac{\partial B}{\partial A}\right)_C^{-1}.$$

Об'єм V , температура T і тиск P простої термодинамічної системи пов'язані рівнянням стану $f(V, T, P) = 0$. Тому маємо співвідношення

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1.$$

Термодинамічні похідні в ньому безпосередньо пов'язані з такими термічними параметрами системи як коефіцієнт теплового розширення α_P , коефіцієнт термічного тиску γ_V та ізотермічна стисливість β_T . Справді, за означенням,

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \gamma_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad \beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,$$

звідки

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= V\alpha_P, & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^{-1} = \frac{1}{P\gamma_V}, \\ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T^{-1} = -\frac{1}{V\beta_T}. \end{aligned}$$

Дістаємо:

$$\begin{aligned} V\alpha_P \frac{1}{P\gamma_V} \left(-\frac{1}{V\beta_T}\right) &= -1, \\ \frac{\alpha_P}{\beta_T\gamma_V} &= P. \end{aligned}$$

На завершення наведемо ще одне корисне термодинамічне співвідношення для випадку, коли A і B можна розглядати як функції змінної D :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C = \left(\frac{\partial A}{\partial D}\right)_C / \left(\frac{\partial B}{\partial D}\right)_C.$$

Доведіть його самостійно.

Метод якобіанів

Завдання 44. Користуючись методом якобіанів, доведіть такі співвідношення:

$$\begin{aligned} \text{а) } \beta_S &= \frac{C_V}{C_P} \beta_T; & \text{б) } C_P - C_V &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T; \\ \text{в) } \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S &= \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P; & \text{г) } \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V,T} &= -\frac{V^2}{N^2} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N}. \end{aligned}$$

Розв'язання. а) За означенням,

$$\beta_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S, \quad \beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

З огляду на властивості якобіанів, для похідної в першій формулі можемо записати:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S &= \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} = \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{C_V}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \end{aligned}$$

Тут ми скористалися загальним правилом: щоб виключити ентропію з виразів виду $\partial(X, S)$ (X – змінна V або P), до них треба підвести вирази виду $\partial(X, T)$. Тоді відповідні похідні виражаються через теплоємності (калоричні коефіцієнти) системи

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P.$$

Отже,

$$\beta_S = \frac{C_V}{C_P} \beta_T.$$

б) Для системи з фіксованою кількістю частинок приріст вільної енергії $F = F(T, V) = U - TS$, пов'язаний із нескінченно малими квазістатичними змінами температури й об'єму, дається формулою

$$dF = -SdT - PdV.$$

Оскільки вільна енергія – функція стану системи, то величина dF – повний диференціал, а тому справджується співвідношення Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (3.25)$$

яке можна переписати у вигляді умови калібрування (див. зауваження)

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1. \quad (3.26)$$

Формули (3.25) і (3.26) дозволяють скористатися властивостями якобіанів, щоб розв'язати завдання б) і в).

Для теплоємності C_P маємо:

$$\begin{aligned} C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} = \\ &= T \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V & \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \end{vmatrix} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \\ &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \end{aligned}$$

Скориставшись (3.25) та розкривши квадратні дужки, далі дістаємо:

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = C_V - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Оскільки

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, V)} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T,$$

то остаточно знаходимо:

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (3.27)$$

Для термодинамічно стійкої системи завжди $(\partial P / \partial V)_T < 0$, а отже, згідно з (3.27), $C_P > C_V$.

в) З огляду на (3.26) маємо:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S &= \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, S)} = \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P^{-1} = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \end{aligned}$$

г) Розглянемо систему зі змінною кількістю частинок N . Приріст її вільної енергії $F = F(T, V, N)$, пов'язаний з нескінченно малими квазістатичними змінами T , V і N , дається формулою

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN.$$

Оскільки $F(T, V, N)$ – функція стану системи, то величина dF – повний диференціал. Фіксуємо по черзі незалежні змінні T , V і N , знаходимо три співвідношення Максвелла:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (\text{при } T = \text{const}), \quad (3.28)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (\text{при } V = \text{const}), \quad (3.29)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (\text{при } N = \text{const}). \quad (3.30)$$

Співвідношення (3.30) еквівалентне співвідношенню (3.25) і вже було використане в завданнях а)–в). Тепер нам знадобиться співвідношення (3.28). Перепишемо його за допомогою якобіанів у вигляді

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(N, V)} = -\frac{\partial(\mu, N)}{\partial(V, N)} \quad (\text{при } T = \text{const}).$$

Звідси дістаємо умову калібрування

$$\frac{\partial(\mu, N)}{\partial(P, V)} = 1 \quad (\text{при } T = \text{const}). \quad (3.31)$$

Тепер згадаємо, що хімічний потенціал є функцією лише інтенсивних змінних T і P , приріст якої при їх малих квазістатичних змінах

$$d\mu = -sdT + vdP. \quad (3.32)$$

Звідси випливає, що результат диференціювання μ за однією із змінних T , P (при фіксованій другій) не залежить від того, значення якої з екстенсивних змінних – N чи V – при цьому теж фіксується. Зокрема, при фіксованій температурі з (3.32) маємо:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,V} = v = \frac{V}{N}. \quad (3.33)$$

Скориставшись методом якобіанів, умовою калібрування (3.31) та формулами (3.33), при $T = \text{const}$ знаходимо:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T} &= \frac{\partial(\mu, V)}{\partial(N, V)} = \frac{\partial(\mu, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(N, V)} = \frac{\partial(\mu, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(\mu, N)}{\partial(N, V)} = \\ &= \frac{\partial(\mu, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(\mu, N)}{\partial(P, N)} \frac{\partial(P, N)}{\partial(N, V)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N} \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = \\ &= -\frac{V^2}{N^2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}. \end{aligned}$$

Зауваження. Якобіаном $\partial(u, v)/\partial(x, y)$ переходу від однієї пари (вибраних у якості) незалежних змінних u і v до іншої пари незалежних змінних x і y називається визначник

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y.$$

Для термодинамічних перетворень основне значення мають такі властивості якобіанів.

1) При перестановці змінних усередині однієї пари – (u, v) чи (x, y) – значення якобіана змінює свій знак на протилежний:

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

2) Якщо пари (u, v) і (x, y) мають спільну змінну, то якобіан зводиться до частинної похідної (з відповідним знаком) верхньої з двох різних змінних за нижньою при сталому значенні спільної змінної. Зокрема, при $v = y$ маємо:

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y.$$

Для однакових пар змінних якобіан дорівнює одиниці:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(u, v)} = 1.$$

3) Нехай (r, t) – ще одна пара незалежних змінних. Справджується теорема множення якобіанів:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(r, t)} \frac{\partial(r, t)}{\partial(x, y)}.$$

Ця теорема легко поширюється на більшу кількість пар змінних. Читаючи відповідні рівності у зворотному напрямі, бачимо, що якобіанами можна формально маніпулювати як звичайними дробами, чисельниками яких виступають верхні, а знаменниками – нижні частини якобіанів (у якобіані $\partial(u, v)/\partial(x, y)$ – відповідно $\partial(u, v)$ і $\partial(x, y)$):

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(r, t)} \frac{\partial(r, t)}{\partial(p, q)} \frac{\partial(p, q)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(r, t)} \frac{\partial(r, t)}{\partial(p, q)} \frac{\partial(p, q)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(p, q)} \frac{\partial(p, q)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)},$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = 1 \bigg/ \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}$$

тощо.

Скористайтеся цими правилами, щоб розв'язати завдання 43 методом якобіанів.

4) Для конкретної термодинамічної системи значення якобіанів змінних, що її описують, обмежені загальними умовами калібрування, які еквівалентні співвідношенням Максвелла для термодинамічних потенціалів цієї системи. Наприклад, з основної термодинамічної рівності

$$dU = TdS - PdV$$

для внутрішньої енергії системи зі сталою кількістю частинок маємо співвідношення Максвелла

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V.$$

Переписавши його за допомогою якобіанів у вигляді

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = -\frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)},$$

приходимо до умови калібрування (3.26) для простої системи.

Переконайтеся, що аналогічна умова впливає й із співвідношень Максвелла для теплової функції $W = U + PV$ і термодинамічного потенціалу Гіббса $\Phi = U - TS + PV$ такої системи.

Термодинаміка гумового джгута

Завдання 45. Експеримент показує: якщо силу натягу гумового джгута підтримувати сталою, то при охолодженні джгут видовжується. Доведіть, що джгут нагріватиметься, якщо його розтягувати адіабатично.

Розв'язання. При квазістатичному розтягуванні зовнішньою силою F на малу довжину dl джгут виконує над зовнішніми тілами елементарну роботу $\delta A = -Fdl$ (він діє на них із силою, рівною прикладеній силі за величиною, але протилежною їй за напрямом). Тому основна термодинамічна рівність для джгута має вигляд

$$dU = TdS + Fdl.$$

Оскільки dU – повний диференціал, справджується співвідношення Максвелла

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_l.$$

Записавши його мовою якобіанів як

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(l, S)} = \frac{\partial(F, l)}{\partial(S, l)},$$

після незначних перетворень дістаємо умову калібрування

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(l, F)} = 1. \quad (3.34)$$

За умовою задачі, для джгута справджується нерівність $(\partial l / \partial T)_F < 0$. На основі цього факту треба показати, що $(\partial T / \partial F)_S > 0$. Скориставшись, крім заданої нерівності, властивостями якобіанів, умовою $C_F > 0$ (термодинамічної стійкості джгута) та умовою (3.34), одержуємо:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial F}\right)_S &= \frac{\partial(T, S)}{\partial(F, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(l, F)} \frac{\partial(l, F)}{\partial(F, S)} = \frac{\partial(l, F)}{\partial(F, S)} = \frac{\partial(l, F)}{\partial(T, F)} \frac{\partial(T, F)}{\partial(F, S)} = \\ &= - \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_F = - \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F \frac{T}{C_F} > 0. \end{aligned}$$

Розподіл температури в атмосфері

Завдання 46. Однією з причин спаду температури атмосфери з висотою є адіабатичне розширення та, як результат, охолодження теплого повітря, що піднімається вгору внаслідок перепаду тиску. На місце теплого повітря опускається холодне, яке при цьому адіабатично стискується та нагрівається. Розглядаючи атмосферу як ідеальний газ та вважаючи поле тяжіння однорідним, оцініть зміну температури атмосфери з висотою, спричинену вказаним механізмом.

Розв'язання. Припустивши, що перемішування шарів повітря відбувається квазістатично, можемо скористатися термодинамічними співвідношеннями. Умова адіабатичності процесу має вигляд

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV = 0. \quad (3.35)$$

Щоб знайти зв'язок між відносними змінами температури й тиску, перейдемо в (3.35) до змінних T і P . Для ідеального газу з рівняннями стану $PV = NRT$ і $U = Nc_V T$ (N – кількість молів газу, c_V – його молярна теплоємність при сталому об'ємі) маємо:

$$V = \frac{NRT}{P}, \quad dV = \frac{NR}{P}dT - \frac{NRT}{P^2}dP, \quad dU = Nc_V dT.$$

Умова (3.35) набирає вигляду

$$N(c_V + R) \frac{dT}{T} - NR \frac{dP}{P} = 0.$$

Звідси, згадавши співвідношення Майєра для ідеального газу ($c_P - c_V = R$, де c_P – молярна теплоємність при сталому тиску) та позначивши $\gamma \equiv c_P / c_V$, дістаємо:

$$\frac{dT}{T} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{dP}{P}. \quad (3.36)$$

Тепер припустимо, що тиск в атмосфері спадає з висотою h значно швидше, ніж температура. Тоді для оцінки dP/P можна скористатися барометричною формулою. Маємо:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{mg}{kT}dh = -\frac{\mu g}{RT}dh, \quad (3.37)$$

де від маси молекули m ми перейшли до молярної маси μ . Підставивши праву частину рівності (3.37) у праву частину рівності (3.36), остаточно знаходимо:

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{\mu g}{R}. \quad (3.38)$$

Узявши $\mu \approx 2,9 \cdot 10^{-2}$ кг/моль, $g = 9,8$ м/с², $R = 8,31$ Дж/(К · моль), $\gamma \approx 1,4$, для швидкості зміни температури повітря в атмосфері з висотою дістаємо оцінку $dT/dh \approx -9.8$ К/км.

Швидкість звуку в газі

Завдання 47. Оцініть швидкість поширення звуку в атмосфері при кімнатній температурі.

Розв'язання. Нехтуючи зовнішніми полями, ефектами в'язкості та ефектами, пов'язаними зі змінами температури, подамо рівняння гідродинаміки газу (рідини) у вигляді

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (3.39)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla P, \quad (3.40)$$

$$P = P(\rho), \quad (3.41)$$

де $\rho = \rho(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ та $P = P(\mathbf{r}, t)$ – значення відповідно густини, швидкості та тиску газу (рідини) в точці \mathbf{r} у момент часу t . У стані рівноваги ці величини мають сталі значення $\rho = \rho_0$, $\mathbf{v} = 0$ та $P = P_0 = P(\rho_0)$.

Уявімо тепер, що в деякий момент часу систему слабо збурено, тобто в ній створено мале відхилення хоча б однієї з перелічених величин (скажімо, густини) від рівноважного значення. Це відхилення далі генерує відхилення решти величин від своїх рівноважних значень та, як результат, поширення початкового збурення в інші точки системи, тобто появу в системі звукових хвиль. Аналізуємо їх у рамках моделі (3.39)–(3.41).

Нехай миттєві локальні значення густини, швидкості та тиску в збуреній системі дорівнюють відповідно $\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0 + \delta\rho(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ та $P(\mathbf{r}, t) = P_0 + \delta P(\mathbf{r}, t)$. Підставивши ці значення в рівняння (3.39)–(3.41), дістаємо:

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} + \nabla [(\rho_0 + \delta \rho) \mathbf{v}] = 0, \quad (3.42)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho_0 + \delta \rho} \nabla \delta P, \quad (3.43)$$

$$P_0 + \delta P = P(\rho_0 + \delta \rho). \quad (3.44)$$

Оскільки відхилення $\delta \rho$, \mathbf{v} та δP малі, систему (3.42)–(3.44) можна значно спростити, розвинувши всі величини в ній за цими відхиленнями та залишивши в отриманих виразах лише ті члени, які є лінійними за $\delta \rho$, \mathbf{v} та δP . Така наближена процедура називається лінеаризацією системи (3.42)–(3.44).

Зокрема, лінеаризоване рівняння (3.44) набирає вигляду

$$P_0 + \delta P = P(\rho_0) + \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_0 \delta \rho + \dots,$$

звідки

$$\delta P \approx \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_0 \delta \rho,$$

де нижній індекс “0” вказує, що похідна обчислюється для рівноважного (термодинамічного) стану системи. Відповідно, треба уточнити, значення яких термодинамічних величин при цьому фіксуються. Оскільки швидкість поширення звукових хвиль у газах (рідинах) набагато перевищує швидкість передачі тепла, прийнято вважати, що еволюція малих збурень у них відбувається адіабатично – за характерний час поширення звуку в малому об’ємі газу (рідини) обмін теплом між цим об’ємом та рештою газу (рідини) практично не відбувається. Отже,

$$\delta P \approx c^2 \delta \rho, \quad (3.45)$$

де ми позначили

$$c^2 \equiv \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S. \quad (3.46)$$

Легко бачити, що величина c^2 має розмірність квадрата швидкості: $[c^2] = [P]/[\rho] = (\text{Н/м}^2)/(\text{кг/м}^3) = \text{м}^2/\text{с}^2$. Покажемо, що c – це і є шукана швидкість поширення звуку в газі (рідині).

Справді, з урахуванням формули (3.45) лінеаризовані рівняння (3.42) і (3.43) набирають вигляду

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} + \rho_0 \nabla \mathbf{v} = 0, \quad (3.47)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\frac{c^2}{\rho_0} \nabla \delta \rho. \quad (3.48)$$

Застосувавши операцію ∇ до обох частин (3.48) та підставивши в отримане рівняння вираз для $\nabla \mathbf{v}$ із (3.47), знаходимо:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \nabla \mathbf{v} &= -\frac{c^2}{\rho_0} \Delta \delta \rho, \\ \frac{\partial^2 \delta \rho}{\partial t^2} &= c^2 \Delta \delta \rho.\end{aligned}\tag{3.49}$$

Бачимо, що малі збурення густини (а також тиску і швидкості) задовольняють хвильове рівняння (3.49). Це означає, що вони поширюються в газі (рідині) зі швидкістю c .

Оскільки

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S &= -\frac{V}{\rho_0} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{\rho_0 \beta_S}, \\ \beta_S &= \frac{c_V}{c_P} \beta_T,\end{aligned}$$

остаточно можемо записати ($\gamma \equiv c_P/c_V$, індекс "0" опускаємо):

$$c = \frac{1}{\sqrt{\rho \beta_S}} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho \beta_T}}.\tag{3.50}$$

Зокрема, для ідеального газу з рівнянням стану

$$PV = \frac{m}{\mu} RT$$

маємо:

$$\rho = \frac{\mu P}{RT}, \quad \beta_T = \frac{1}{P}, \quad c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}.$$

При кімнатній температурі $T = 293$ К та нормальному атмосферному тиску для повітря $\mu \approx 2,9 \cdot 10^{-2}$ кг/моль, $\gamma \approx 1,4$. Узявши $R = 8,31$ Дж/(К · моль), дістаємо оцінку $c \approx 340$ м/с.

4. Слабконейдеальні системи

Термодинамічна теорія збурень

Завдання 48. Знайдіть першу поправку до коливальної теплоємності класичного ідеального двоатомного газу, спричинену малою ангармонічною добавкою $V(x) = \alpha x^3 + \gamma x^4$ до потенціальної енергії взаємодії атомів у кожній молекулі; тут x – зміщення атомів молекули відносно один одного при коливаннях, α і γ – параметри ангармонізму.

Розв'язання. Подамо функцію Гамільтона газу у вигляді

$$H = H_0 + H_1,$$

де H_0 – функція Гамільтона газу без урахування ангармонічності коливань атомів у молекулах, H_1 – внесок, зумовлений ангармонічністю коливань. Оскільки газ ідеальний, то

$$H_0 = \sum_{i=1}^N (T_i + U_i),$$
$$H_1 = \sum_{i=1}^N V(x_i), \quad (4.1)$$

де T_i – повна кінетична енергія поступального, обертового та коливального рухів i -тої молекули, $U_i \equiv U(x_i) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 x_i^2$ – потенціальна енергія взаємодії атомів цієї молекули між собою в гармонічному наближенні (μ – зведена маса атомів, ω – частота гармонічних коливань). Впливом коливань атомів на обертання молекул нехтуємо.

Розглядаючи H_1 як мале збурення до функції Гамільтона H_0 , вільну енергію газу F можемо наближено обчислити за допомогою термодинамічної теорії збурень. Маємо:

$$F = F_0 + \overline{H_1} - \frac{1}{2kT} \overline{(H_1 - \overline{H_1})^2} + \dots \quad (4.2)$$

Тут F_0 – вільна енергія незбуреної системи (газу з функцією Гамільтона H_0), наступні виписані доданки – поправки відповідно першого та другого порядків до вільної енергії, спричинені збуренням H_1 ; риси над величинам означають середні значення цих величин за статистичним розподілом Гіббса $\rho \sim e^{-H_0/kT}$ для незбуреної системи. Зокрема,

$$\overline{H_1} = \frac{\int d\Gamma H_1 e^{-H_0/kT}}{\int d\Gamma e^{-H_0/kT}}, \quad (4.3)$$

де інтеграли беруться по всьому фазовому простору системи. Із структури функції H_0 випливає, що змінні x_i є незалежними як від решти змінних (імпульсів поступального, обертального та коливального рухів, координат поступального руху, кутових змінних), що описують механічний стан молекул газу, так і між собою (унаслідок незалежності коливань окремих молекул). З огляду на цей факт та залежність функції H_1 лише від змінних x_i формулу (4.3) можна суттєво спростити. Дістаємо (межі інтегрування поки що явно не вказуємо):

$$\overline{H_1} = \frac{\int dx_1 \dots \int dx_N H_1 e^{-\sum_{j=1}^N U(x_j)/kT}}{\int dx_1 \dots \int dx_N e^{-\sum_{j=1}^N U(x_j)/kT}} = \frac{\int dx_1 \dots \int dx_N H_1 \prod_{j=1}^N e^{-U(x_j)/kT}}{\int dx_1 \dots \int dx_N \prod_{j=1}^N e^{-U(x_j)/kT}}.$$

Більше того, унаслідок адитивного характеру функції H_1 (див. (4.1)) вираз для $\overline{H_1}$ розпадається на суму N дробів, у яких многократні інтеграли в чисельниках і знаменниках факторизуються на добутки однократних інтегралів. Скоротивши ці дроби, отримуємо суму N однакових за величиною доданків, кожний з яких дорівнює відношенню двох однократних інтегралів:

$$\begin{aligned} \overline{H_1} &= \frac{\int dx_1 \dots \int dx_N \sum_{i=1}^N V(x_i) \prod_{j=1}^N e^{-U(x_j)/kT}}{\int dx_1 \dots \int dx_N \prod_{j=1}^N e^{-U(x_j)/kT}} = \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{\int dx_1 \dots \int dx_N V(x_i) \prod_{j=1}^N e^{-U(x_j)/kT}}{\int dx_1 \dots \int dx_N \prod_{j=1}^N e^{-U(x_j)/kT}} = \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{\int dx_1 e^{-U(x_1)/kT} \dots \int dx_i V(x_i) e^{-U(x_i)/kT} \dots \int dx_N e^{-U(x_N)/kT}}{\int dx_1 e^{-U(x_1)/kT} \dots \int dx_i e^{-U(x_i)/kT} \dots \int dx_N e^{-U(x_N)/kT}} = \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{\int dx_i V(x_i) e^{-U(x_i)/kT}}{\int dx_i e^{-U(x_i)/kT}} = N \frac{\int dx V(x) e^{-U(x)/kT}}{\int dx e^{-U(x)/kT}}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Отже, залишається обчислити однократні інтеграли в останньому дробі в (4.4). Скориставшись явним виглядом функцій $U(x)$ і $V(x)$ та перейшов-

ши до інтегралів з нескінченними межами (це можна зробити, бо підінтегральні вирази швидко спадають), знаходимо:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\mu\omega^2 x^2/2kT} = \sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{\mu\omega^2} \right)^{1/2},$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx (\alpha x^3 + \gamma x^4) e^{-\mu\omega^2 x^2/2kT} = \gamma \int_{-\infty}^{\infty} dx x^4 e^{-\mu\omega^2 x^2/2kT} = \gamma \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2kT}{\mu\omega^2} \right)^{5/2},$$

$$\overline{H_1} = 3N\gamma \left(\frac{kT}{\mu\omega^2} \right)^2. \quad (4.5)$$

Вираз (4.5) описує першу ненульову поправку до вільної енергії класичного ідеального двоатомного газу, спричинену ангармонічністю коливань атомів у молекулах. Відповідний внесок у теплоємність

$$\Delta C_V = -T \left(\frac{\partial^2 \overline{H_1}}{\partial T^2} \right)_{V,N} = -6N\gamma \left(\frac{k}{\mu\omega^2} \right)^2 T.$$

Обчисливши наступний після $\overline{H_1}$ доданок у формулі (4.2), знайдемо поправки другого порядку до вільної енергії та теплоємності газу. Зробіть це самостійно.

Віріальне рівняння стану

Завдання 49. Виведіть рівняння стану слабконеідеального класичного газу, частинки якого взаємодіють за допомогою короткосяжного парного потенціалу.

Розв'язання. Для простоти розглядаємо газ як одноатомний. Це означає, що частинки газу мають лише поступальні ступені вільності. Уважаємо, що парна взаємодія між ними носить центральний характер. Статистичний інтеграл такого газу

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_N \int d\mathbf{p}_1 \dots \int d\mathbf{p}_N e^{-\left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\right)/kT}, \quad (4.6)$$

де повна потенціальна енергія взаємодії частинок

$$U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|).$$

Тут $\varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ – потенціальна енергія (потенціал) взаємодії частинок з номерами i та j .

Інтегрування за імпульсами в (4.6) можна виконати незалежно від інтегрування за координатами. Маємо:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_N e^{-U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/kT} \times \\ &\quad \times \int d\mathbf{p}_1 \dots \int d\mathbf{p}_N e^{-\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2/2mkT} = \\ &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_N e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq N} \varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)/kT}. \end{aligned}$$

Якби частинки не взаємодіяли ($\varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = 0$), інтеграли за координатами дали б об'єм V^N конфігураційного простору газу, а статистичний інтеграл Z дорівнював би “ідеальногазовому” значенню

$$Z_0 = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2} V^N.$$

За допомогою останнього для неідеального газу можемо записати:

$$\begin{aligned} Z &= Z_0 \frac{1}{V^N} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_N e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq N} \varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)/kT} = \\ &= Z_0 \frac{1}{V^N} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_N \prod_{1 \leq i < j \leq N} e^{-\varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)/kT}, \end{aligned}$$

де враховано, що експонента з показником у вигляді скінченної суми (неоператорних) виразів дорівнює добутку експонент з показниками, що дорівнюють цим виразам.

Для подальшого аналізу зручно скористатися функцією Майєра, що визначається співвідношенням

$$f_{ij} \equiv f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = e^{-\varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)/kT} - 1.$$

Поведінку цієї функції для короткосяжних потенціалів типу потенціалу Леннарда-Джонса

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right]$$

демонструє рис. 49.1. Унаслідок короткосяжності потенціалу $\varphi(r)$ функція Майєра $f(r)$ фактично дорівнює нулю, коли відстань r між двома атомами перевищує характерний радіус дії міжатомних сил $r_0 \sim (2 \div 3)d$, де $d \approx a$ – діаметр атома (a – параметр потенціалу; другий параметр ε визначає глибину потенціальної ями). В області $r < d$ домінує відштовхування між атомами, значення $\varphi(r)$ різко зростає і тому $f(r) \simeq -1$. У проміжній області $d < r < r_0$ функція $f(r)$ зростає, проходить через нуль при $r = a$, досягає скінченного максимуму в точці $r = \sqrt[6]{2} a$ (точка мінімуму потенціалу) і далі монотонно спадає до нуля.

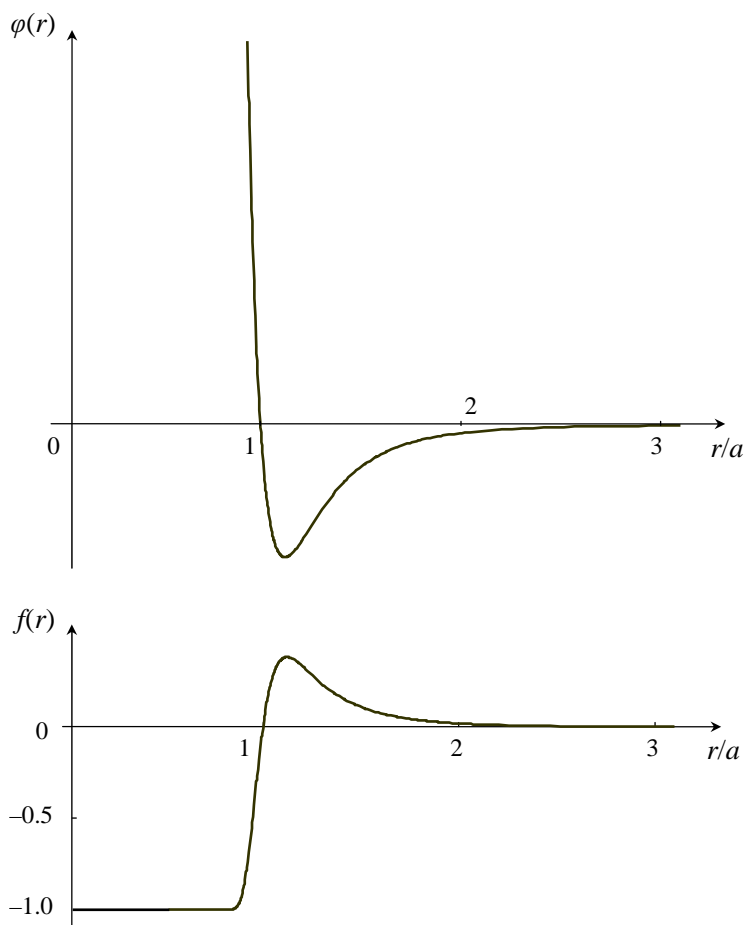


Рис. 49.1. Потенціал Леннарда–Джонса та відповідна функція Майєра для аргонподібних газів при кімнатній температурі.

За допомогою функції Майєра статистичний інтеграл Z записується у вигляді

$$Z = Z_0 \frac{1}{V^N} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_N \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + f_{ij}).$$

Розкриваючи добуток докладно, підінтегральний вираз у цій формулі можемо подати у вигляді ряду (“групового розкладу”) за степенями функцій f_{ij} . Дістаємо:

$$Z = Z_0 \frac{1}{V^N} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_N \left[1 + \sum_{1 \leq i < j \leq N} f_{ij} + \sum_{1 \leq i < j \leq k < l \leq N} f_{ij} f_{kl} + \dots \right]. \quad (4.7)$$

Проаналізуємо зміст окремих членів цього ряду та оцінимо величини їх внесків.

Перший член (одиниця) відповідає внеску в Z від неваємодіючих частинок (наближення ідеального газу). Як уже зазначалося, значення многократного інтеграла від цього доданка формується всім конфігураційним простором газу й дорівнює V^N .

Кожний окремих доданок f_{ij} у другому члені (першій подвійній сумі) відповідає внеску в Z від взаємодії пари частинок з номерами i та j . Щоб уточнити це твердження, зазначимо, що відповідний многократний інтеграл від f_{ij} формується тією областю конфігураційного простору, у якій координати частинок i та j задовольняють співвідношення $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \lesssim r_0$. Це відповідає ситуації, коли частинки i та j зближуються настільки, що можна говорити про їх “зіткнення”, при цьому всі інші частинки між собою не взаємодіють. Інтеграл від суми всіх доданків виду f_{ij} визначає загальний внесок Z_1 таких “одиначних” парних взаємодій. Оскільки загальна кількість цих доданків дорівнює кількості комбінацій $C_N^2 = \frac{N!}{(N-2)!2!} = \frac{N(N-1)}{2}$, якими дві частинки можна вибрати із заданої групи N частинок, а значення визначеного інтеграла не залежить від позначень змінних інтегрування, то можемо записати:

$$\begin{aligned} Z_1 &= Z_0 \frac{1}{V^N} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_N \sum_{1 \leq i < j \leq N} f_{ij} = Z_0 \frac{1}{V^N} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_N \times \\ &\times \underbrace{(f_{12} + f_{13} + \dots + f_{1N} + f_{23} + f_{24} + \dots + f_{2N} + \dots + f_{N-1,N})}_{N(N-1)/2 \text{ доданків}} = \\ &= Z_0 \frac{1}{V^N} \frac{N(N-1)}{2} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_N f_{12} = \\ &= Z_0 \frac{1}{V^N} \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int_V d\mathbf{r}_1 \int_V d\mathbf{r}_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|). \end{aligned}$$

Перейшовши в останньому подвійному інтегралі від інтегрування за змінними \mathbf{r}_1 і \mathbf{r}_2 до інтегрування за змінними \mathbf{r}_1 і $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, з огляду на короткосяжний характер потенціалу взаємодії (і, відповідно, функції Майєра) знаходимо:

$$Z_1 = Z_0 \frac{N(N-1)}{2V^2} \int_V d\mathbf{r}_1 \int_V d\mathbf{r} f(|\mathbf{r}|) = Z_0 \frac{N(N-1)}{2V} \beta(T),$$

де введено так званий перший незвідний інтеграл

$$\beta(T) \equiv \int_V d\mathbf{r} f(|\mathbf{r}|)$$

і враховано, що для макроскопічної системи ($V \rightarrow \infty$) він залежить лише від температури.

Третій член (дві подвійні суми) у підінтегральному виразі формули (4.7) описує внески в Z двох типів: від двох одночасних парних зіткнень у групі

з чотирьох частинок (усі індекси підсумовування i, j, k та l різні), або від попарних зіткнень двох частинок із третьою у групі з трьох частинок ($i \neq j = k \neq l$). Природно припустити, що для слабконеідеального (достатньо розрідженого) газу ймовірність цих процесів є значно меншою за ймовірність раніше розглянутих “одиначних” парних взаємодій, а тому їх внесками можна знехтувати. Аналогічне твердження стосується і внесків від взаємодій усередині груп з більшою кількістю частинок, які описуються подальшими членами в підінтегральному виразі формули (4.7).

Таким чином, величина Z_1 дає першу поправку до “ідеальногазового” значення Z_0 статистичного інтеграла, пов’язану з неідеальністю газу:

$$Z = Z_0 + Z_1 + \dots = Z_0 \left[1 + \frac{N(N-1)}{2V} \beta(T) + \dots \right]. \quad (4.8)$$

З огляду на її мализну, вільну енергію й тиск слабконеідеального класичного газу можемо подати у вигляді

$$\begin{aligned} F = -kT \ln Z &= F_0 - kT \ln \left[1 + \frac{N(N-1)}{2V} \beta(T) + \dots \right] \simeq \\ &\simeq F_0 - kT \frac{N(N-1)}{2V} \beta(T) + \dots, \\ P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} &= P_0 - kT \frac{N(N-1)}{2V^2} \beta(T) + \dots, \end{aligned}$$

де $F_0 = -kT \ln Z_0$ та $P_0 = -(\partial F_0 / \partial V)_{N,T} = NkT/V$ – вільна енергія й тиск ідеального газу. Перейшовши у формулі для P до термодинамічної границі $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V \rightarrow n$, отримуємо віріальне рівняння стану

$$P = nkT [1 + B(T)n + \dots], \quad (4.9)$$

де

$$B(T) = -\frac{1}{2} \beta(T) = -2\pi \int_0^\infty dr r^2 f(r) = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left[1 - e^{-\varphi(r)/kT} \right] \quad (4.10)$$

– другий віріальний коефіцієнт.

На завершення зауважимо, що опущені нами члени в підінтегральному виразі формули (4.7) ведуть до появи в рівнянні (4.9) поправок більш високих порядків за густиною. Тому в загальному випадку віріальне рівняння стану має зміст ряду за степенями густини:

$$P = nkT [1 + B(T)n + C(T)n^2 + D(T)n^3 + \dots],$$

де $C(T)$ – третій віріальний коефіцієнт, $D(T)$ – четвертий, тощо. Подібні ряди можна отримати і для інших термодинамічних функцій, але всі вони збігаються відносно швидко лише для достатньо розріджених газів. Із зростанням густини збіжність віріальних рядів погіршується, що значно обмежує їх область застосовності. При значеннях густини, типових для густих газів і рідин, віріальні розклади взагалі стають розбіжними.

Завдання 50. Обчисліть другий віріальний коефіцієнт для двокомпонентної суміші слабконеідеальних газів з короткосяжними парними потенціалами міжчастинкової взаємодії.

Розв'язання. Нехай потенціал парної взаємодії між частинками сортів a та b ($a, b = 1, 2$), розташованих на відстані r одна від одної, дорівнює $\varphi_{ab}(r)$, кількість частинок сорту a становить N_a , суміш займає об'єм V . Статистичний інтеграл такої суміші

$$Z = \frac{1}{N_1!N_2!(2\pi\hbar)^{3(N_1+N_2)}} \times \\ \times \int d\Gamma^{(1)} \int d\Gamma^{(2)} e^{-\left(\sum_{1 \leq i \leq N_1} \frac{\mathbf{p}_i^{(1)2}}{2m_1} + \sum_{1 \leq j \leq N_2} \frac{\mathbf{p}_j^{(2)2}}{2m_2} + U_{N_1+N_2}(\mathbf{r}_1^{(1)}, \dots, \mathbf{r}_{N_1}^{(1)}, \mathbf{r}_1^{(2)}, \dots, \mathbf{r}_{N_2}^{(2)})\right) / kT},$$

де

$$d\Gamma^{(1)} = d\mathbf{r}_1^{(1)} d\mathbf{r}_2^{(1)} \dots d\mathbf{r}_{N_1}^{(1)} d\mathbf{p}_1^{(1)} d\mathbf{p}_2^{(1)} \dots d\mathbf{p}_{N_1}^{(1)}$$

– елемент фазового простору частинок сорту 1,

$$d\Gamma^{(2)} = d\mathbf{r}_1^{(2)} d\mathbf{r}_2^{(2)} \dots d\mathbf{r}_{N_2}^{(2)} d\mathbf{p}_1^{(2)} d\mathbf{p}_2^{(2)} \dots d\mathbf{p}_{N_2}^{(2)}$$

– елемент фазового простору частинок сорту 2,

$$U_{N_1+N_2}(\mathbf{r}_1^{(1)}, \dots, \mathbf{r}_{N_1}^{(1)}, \mathbf{r}_1^{(2)}, \dots, \mathbf{r}_{N_2}^{(2)}) = \sum_{1 \leq i < m \leq N_1} \varphi_{11}(|\mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_m^{(1)}|) + \\ + \sum_{1 \leq j < n \leq N_2} \varphi_{22}(|\mathbf{r}_j^{(2)} - \mathbf{r}_n^{(2)}|) + \sum_{1 \leq i \leq N_1, 1 \leq j \leq N_2} \varphi_{12}(|\mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_j^{(2)}|)$$

– повна потенціальна енергія взаємодії частинок суміші, яка дорівнює сумі повної потенціальної енергії взаємодії частинок сорту 1 між собою, повної потенціальної енергії взаємодії частинок сорту 2 між собою і повної потенціальної енергії взаємодії між частинками різних сортів.

Зінтегрувавши за імпульсами $\mathbf{p}_1^{(1)}, \mathbf{p}_2^{(1)}, \dots, \mathbf{p}_{N_1}^{(1)}$ та $\mathbf{p}_1^{(2)}, \mathbf{p}_2^{(2)}, \dots, \mathbf{p}_{N_2}^{(2)}$, дістаємо:

$$Z = \frac{1}{N_1!N_2!(2\pi\hbar)^{3(N_1+N_2)}} (2\pi m_1 kT)^{3N_1/2} (2\pi m_2 kT)^{3N_2/2} \times \\ \times \int_V d\mathbf{r}_1^{(1)} \dots \int_V d\mathbf{r}_{N_1}^{(1)} \int_V d\mathbf{r}_1^{(2)} \dots \int_V d\mathbf{r}_{N_2}^{(2)} e^{-U_{N_1+N_2}(\mathbf{r}_1^{(1)}, \dots, \mathbf{r}_{N_1}^{(1)}, \mathbf{r}_1^{(2)}, \dots, \mathbf{r}_{N_2}^{(2)}) / kT} = \\ = Z_0 \frac{1}{V^{N_1+N_2}} \int_V d\mathbf{r}_1^{(1)} \dots \int_V d\mathbf{r}_{N_1}^{(1)} \times \\ \times \int_V d\mathbf{r}_1^{(2)} \dots \int_V d\mathbf{r}_{N_2}^{(2)} e^{-U_{N_1+N_2}(\mathbf{r}_1^{(1)}, \dots, \mathbf{r}_{N_1}^{(1)}, \mathbf{r}_1^{(2)}, \dots, \mathbf{r}_{N_2}^{(2)}) / kT},$$

де Z_0 – статистична сума двокомпонентної суміші ідеальних газів.

Тепер уведемо три функції Майєра

$$f_{ab} = f_{ba} = e^{-\varphi_{ab}/kT} - 1, \quad a, b = 1, 2.$$

З огляду на структуру енергії $U_{N_1+N_2}(\mathbf{r}_1^{(1)}, \dots, \mathbf{r}_{N_1}^{(1)}, \mathbf{r}_1^{(2)}, \dots, \mathbf{r}_{N_2}^{(2)})$ підінтегральний вираз у Z перетворюємо наступним чином:

$$\begin{aligned} & e^{-\sum_{1 \leq i < m \leq N_1} \varphi_{11}(|\mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_m^{(1)}|)/kT} e^{-\sum_{1 \leq j < n \leq N_2} \varphi_{22}(|\mathbf{r}_j^{(2)} - \mathbf{r}_n^{(2)}|)/kT} \times \\ & \times e^{-\sum_{1 \leq i \leq N_1, 1 \leq j \leq N_2} \varphi_{12}(|\mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_j^{(2)}|)/kT} = \\ & = \prod_{1 \leq i < m \leq N_1} e^{-\varphi_{11}(|\mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_m^{(1)}|)/kT} \prod_{1 \leq j < n \leq N_2} e^{-\varphi_{22}(|\mathbf{r}_j^{(2)} - \mathbf{r}_n^{(2)}|)/kT} \times \\ & \times \prod_{1 \leq i \leq N_1, 1 \leq j \leq N_2} e^{-\varphi_{12}(|\mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_j^{(2)}|)/kT} = \\ & = \prod_{1 \leq i < m \leq 1} \left[1 + f_{11}(|\mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_m^{(1)}|) \right] \prod_{1 \leq j < n \leq 1} \left[1 + f_{22}(|\mathbf{r}_j^{(2)} - \mathbf{r}_n^{(2)}|) \right] \times \\ & \times \prod_{1 \leq i \leq N_1, 1 \leq j \leq N_2} \left[1 + f_{12}(|\mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_j^{(2)}|) \right]. \end{aligned}$$

Розкриємо ці добутки, виписуючи в явному вигляді лише члени, лінійні за функціями Майєра. Для статистичного інтеграла Z дістаємо:

$$\begin{aligned} Z &= Z_0 \frac{1}{V^{N_1+N_2}} \int_V d\mathbf{r}_1^{(1)} \dots \int_V d\mathbf{r}_{N_1}^{(1)} \times \\ & \times \int_V d\mathbf{r}_1^{(2)} \dots \int_V d\mathbf{r}_{N_2}^{(2)} \left[1 + \sum_{1 \leq i < m \leq N_1} f_{11}(|\mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_m^{(1)}|) + \right. \\ & \left. + \sum_{1 \leq j < n \leq N_2} f_{22}(|\mathbf{r}_j^{(2)} - \mathbf{r}_n^{(2)}|) + \sum_{1 \leq i \leq N_1, 1 \leq j \leq N_2} f_{12}(|\mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_j^{(2)}|) + \dots \right]. \end{aligned}$$

Оскільки загальна кількість доданків у першій сумі в квадратних дужках дорівнює $N_1(N_1 - 1)/2$, у другій — $N_2(N_2 - 1)/2$, і в третій — N_1N_2 , далі маємо:

$$\begin{aligned} Z &= Z_0 \frac{1}{V^{N_1+N_2}} \int_V d\mathbf{r}_1^{(1)} \dots \int_V d\mathbf{r}_{N_1}^{(1)} \times \\ & \times \int_V d\mathbf{r}_1^{(2)} \dots \int_V d\mathbf{r}_{N_2}^{(2)} \left[1 + \frac{N_1(N_1 - 1)}{2} f_{11}(|\mathbf{r}_1^{(1)} - \mathbf{r}_2^{(1)}|) + \right. \\ & \left. + \frac{N_2(N_2 - 1)}{2} f_{22}(|\mathbf{r}_1^{(2)} - \mathbf{r}_2^{(2)}|) + N_1N_2 f_{12}(|\mathbf{r}_1^{(1)} - \mathbf{r}_1^{(2)}|) + \dots \right] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= Z_0 \frac{1}{V^{N_1+N_2}} \left[V^{N_1+N_2} + \frac{N_1(N_1-1)}{2} V^{N_1-2+N_2} \int_V d\mathbf{r}_1^{(1)} \times \right. \\
&\quad \times \int_V d\mathbf{r}_2^{(1)} f_{11}(|\mathbf{r}_1^{(1)} - \mathbf{r}_2^{(1)}|) + \\
&\quad + \frac{N_2(N_2-1)}{2} V^{N_1+N_2-2} \int_V d\mathbf{r}_1^{(2)} \int_V d\mathbf{r}_2^{(2)} f_{22}(|\mathbf{r}_1^{(2)} - \mathbf{r}_2^{(2)}|) + \\
&\quad \left. + N_1 N_2 V^{N_1-1+N_2-1} \int_V d\mathbf{r}_1^{(1)} \int_V d\mathbf{r}_1^{(2)} f_{12}(|\mathbf{r}_1^{(1)} - \mathbf{r}_1^{(2)}|) + \dots \right].
\end{aligned}$$

Тепер скористаємося короткосяжністю парних потенціалів $\varphi_{ab}(r)$ та введемо трійку перших незвідних інтегралів для двокомпонентної газової суміші:

$$\beta_{ab}(T) = \beta_{ba}(T) \equiv \int_V d\mathbf{r} f_{ab}(|\mathbf{r}|).$$

Перейшовши в подвійних інтегралах до відповідних змінних інтегрування, для статистичної суми двокомпонентної суміші слабконеідеальних газів остаточно дістаємо:

$$Z = Z_0 \left[1 + \frac{N_1(N_1-1)}{2V} \beta_{11}(T) + \frac{N_2(N_2-1)}{2V} \beta_{22}(T) + \frac{N_1 N_2}{V} \beta_{12}(T) + \dots \right]. \quad (4.11)$$

Зокрема, якщо частинки сортів 1 і 2 однакові, то $\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{12} \equiv \beta$ і вираз (4.11) переходить у вираз (4.8) для слабконеідеального однокомпонентного газу, що містить $N = N_1 + N_2$ частинок.

Вільна енергія та тиск слабконеідеального двокомпонентного газу дорівнюють:

$$\begin{aligned}
F &= -kT \ln Z \simeq \\
&\simeq F_0 - kT \left[\frac{N_1(N_1-1)}{2V} \beta_{11}(T) + \frac{N_2(N_2-1)}{2V} \beta_{22}(T) + \frac{N_1 N_2}{V} \beta_{12}(T) + \dots \right], \\
P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N_1, N_2, T} = \\
&= P_0 - kT \left[\frac{N_1(N_1-1)}{2V^2} \beta_{11}(T) + \frac{N_2(N_2-1)}{2V^2} \beta_{22}(T) + \frac{N_1 N_2}{V^2} \beta_{12}(T) + \dots \right],
\end{aligned}$$

де $P_0 = (N_1 + N_2)kT/V$ – тиск суміші ідеальних газів (закон Дальтона). Перейшовши до термодинамічної границі $N_a \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N_a/V \rightarrow n_a$ та ввівши загальну концентрацію частинок $n = n_1 + n_2$, для тиску суміші дістаємо віріальне рівняння стану (4.9) з другим віріальним коефіцієнтом

$$B(n_1, n_2, T) = -\frac{1}{2n^2} \left[n_1^2 \beta_{11}(T) + 2n_1 n_2 \beta_{12}(T) + n_2^2 \beta_{22}(T) \right].$$

Останній насправді є функцією лише двох незалежних змінних. Це легко побачити, якщо перейти до відносної концентрації x одного з компонентів газу, скажімо, першого: $x = n_1/n$. Тоді другий віріальний коефіцієнт набирає вигляду

$$B(x, T) = -\frac{1}{2} [x^2\beta_{11}(T) + 2x(1-x)\beta_{12}(T) + (1-x)^2\beta_{22}(T)].$$

Рівняння Ван-дер-Ваальса

Завдання 51. Слабконеідеальний газ можна моделювати як сукупність твердих або майже твердих кульок діаметром d , що дуже сильно відштовхуються при зближенні до відстаней $r < d$ між їх центрами, але слабо притягуються, коли ці відстані $r > d$. Покажіть, що якщо притягувальна частина потенціалу взаємодії кульок є короткосяжною, то віріальне рівняння стану такого газу можна подати у вигляді рівняння Ван-дер-Ваальса.

Розв'язання. З огляду на перелічені властивості потенціалу взаємодії $\varphi(r)$ припустимо, що справджуються наступні співвідношення:

- 1) якщо $r < d$, то $\varphi(r)/kT \gg 1$ і, відповідно, $e^{-\varphi(r)/kT} \ll 1$;
- 2) якщо $r > d$, то $|\varphi(r)|/kT \ll 1$ і, як наслідок, $1 - e^{-\varphi(r)/kT} = 1 - e^{|\varphi(r)|/kT} \simeq -|\varphi(r)|/kT$;
- 3) $\int_d^\infty dr r^2 |\varphi(r)| < \infty$ (згідно з умовою короткосяжності $\varphi(r)$).

Тоді для другого віріального коефіцієнта (4.10) дістаємо:

$$\begin{aligned} B(T) &= 2\pi \int_0^\infty dr r^2 [1 - e^{-\varphi(r)/kT}] = \\ &= 2\pi \int_0^d dr r^2 [1 - e^{-\varphi(r)/kT}] + 2\pi \int_d^\infty dr r^2 [1 - e^{-\varphi(r)/kT}] \simeq \\ &\simeq 2\pi \int_0^d dr r^2 - \frac{2\pi}{kT} \int_d^\infty dr r^2 |\varphi(r)| = b - \frac{a}{kT}, \end{aligned} \quad (4.12)$$

де a та b – додатні сталі, які обчислюються за формулами

$$a = 2\pi \int_d^\infty dr r^2 |\varphi(r)|, \quad b = 2\pi \int_0^d dr r^2 = \frac{2\pi}{3} d^3. \quad (4.13)$$

Скориставшись результатом (4.12), з віріального рівняння (4.9) маємо:

$$P \simeq nkT \left(1 + nb - \frac{an}{kT} \right) = nkT(1 + nb) - an^2,$$

звідки

$$(P + an^2) = nkT(1 + nb).$$

З тією ж самою точністю можемо записати:

$$(P + an^2) \simeq \frac{nkT}{1 - nb}, \quad (P + an^2)(1 - nb) = nkT,$$

тобто отримуємо рівняння стану Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + a\frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT.$$

З (4.13) і подальших формул випливає, що: 1) параметр a в рівнянні Ван-дер-Ваальса пов'язаний із взаємним притяганням частинок газу, яке ефективно веде до зменшення тиску в системі в порівнянні з тиском ідеального газу; 2) параметр b враховує ефект зростання тиску, спричинений зменшенням – унаслідок взаємної непроникуваності (відштовхування) частинок – об'єму, доступного для їх руху. Звернемо увагу, що $b = 4v_0$, де v_0 – індивідуальний об'єм частинки-кульки.

Зауваження. Для потенціалів типу Леннарда–Джонса умова 1) при $T \rightarrow \infty$ порушується. У цьому граничному випадку експонента під знаком інтеграла (4.10) близька до одиниці і, отже, $B(T) \rightarrow 0$. Беручи до уваги цей результат та формулу (4.12) для обмежених значень T , бачимо, що поведінка другого віріального коефіцієнта в широкому інтервалі температур має вигляд, зображений на рис. 51.1. Температура T_B , при якій $B(T) = 0$, називається температурою Бойля. При цій температурі внески відштовхувальної та притягувальної частин потенціалу $\varphi(r)$ урівноважуються. Якщо при цьому віріальні поправки більш високих порядків нехтовно малі, то газ веде себе як ідеальний. Очевидно, що поведінка газу наближається до ідеальногазової і у граничному випадку $T \rightarrow \infty$.

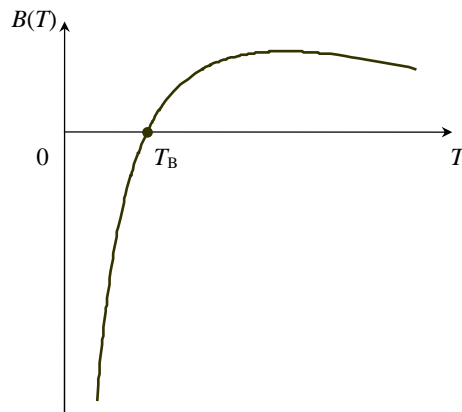


Рис. 51.1. Температурна залежність другого віріального коефіцієнта для газу з парним міжчастинковим потенціалом типу Леннарда–Джонса; T_B – температура Бойля.

Завдання 52. Обчисліть другий віріальний коефіцієнт та параметри рівняння стану Ван-дер-Ваальса для слабконеідеального газу з короткосяжним парним міжчастинковим потенціалом, що описується таким спрощеним модельним виразом ($U_0 \geq 0$):

$$\text{а) } \varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r < d, \\ -U_0, & d \leq r \leq r_0, \\ 0, & r > r_0; \end{cases} \quad \text{б) } \varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r < d, \\ -U_0 \left(\frac{d}{r}\right)^6, & r \geq d. \end{cases}$$

Розв'язання. а) Спершу користуємося формулою (4.10). Ураховуючи кускову неперервність потенціалу $\varphi(r)$, розбиваємо інтеграл (4.10) на три інтеграли по ділянках, що збігаються з областями визначення гілок функції $\varphi(r)$. Маємо:

$$\begin{aligned} B(T) &= 2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \left[1 - e^{-\varphi(r)/kT} \right] = \\ &= 2\pi \left[\int_0^d dr r^2 + \int_d^{r_0} dr r^2 \left(1 - e^{U_0/kT} \right) + \int_{r_0}^{\infty} dr r^2 0 \right] = \\ &= \frac{2\pi}{3} d^3 + \frac{2\pi}{3} \left(1 - e^{U_0/kT} \right) (r_0^3 - d^3). \end{aligned}$$

Параметри рівняння стану Ван-дер-Ваальса обчислюємо за допомогою формул (4.13), додатково припустивши, що виконується умова $0 \leq U_0 \ll kT$. Знаходимо:

$$\begin{aligned} a &= 2\pi \int_d^{\infty} dr r^2 |\varphi(r)| = 2\pi \left[\int_d^{r_0} dr r^2 U_0 + \int_{r_0}^{\infty} dr r^2 0 \right] = \frac{2\pi}{3} U_0 (r_0^3 - d^3), \\ b &= 2\pi \int_0^d dr r^2 = \frac{2\pi}{3} d^3. \end{aligned}$$

Зазначимо, що при $0 \leq U_0 \ll kT$ другий віріальний коефіцієнт має структуру

$$B(T) \simeq \frac{2\pi}{3} d^3 - \frac{2\pi}{3} \frac{U_0}{kT} (r_0^3 - d^3) = b - \frac{a}{kT},$$

як і слід було очікувати.

Випадок б) розгляньте самостійно.

Термодинаміка газу Ван-дер-Ваальса

Завдання 53. Покажіть, що молярна теплоємність c_V газу Ван-дер-Ваальса не залежить від об'єму, а є функцією лише температури: $c_V = c_V(T)$.

Розв'язання. Скористаємося наступним калоричним рівнянням, записаним для внутрішньої енергії u та об'єму v одного моля довільної речовини:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P.$$

Рівняння стану для одного моля газу Ван-дер-Ваальса має вигляд

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (4.14)$$

де a і b – відповідні сталі. Тоді

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{RT}{v-b} - \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right) = \frac{a}{v^2}.$$

Бачимо, що внутрішня енергія газу Ван-дер-Ваальса як функція T і v має структуру

$$u(T, v) = f(T) - \frac{a}{v}, \quad (4.15)$$

де $f(T)$ – функція лише температури. Теплоємність цього газу

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = f'(T)$$

– теж функція лише температури.

Завдання 54. Далеко від критичної точки і для не дуже широких температурних інтервалів ізохорну теплоємність газу Ван-дер-Ваальса можна вважати незалежною від температури, тобто сталою величиною. Для одного моля такого газу методами термодинаміки знайдіть:

- а) внутрішню енергію, ентропію та рівняння квазістатичного адіабатичного процесу;
- б) зміну температури газу при його розширенні у вакуум;
- в)* роботу, яку здійснює газ при ізохоричному, ізобаричному, ізотермічному та адіабатичному переходах між двома станами;
- г)* кількості тепла, отримані газом у цих переходах.

Розв'язання. а) Почнемо з виразу (4.15). У граничному випадку $v \rightarrow \infty$, коли взаємодією між частинками газу можна знехтувати, він повинен переходити у вираз для внутрішньої енергії ідеального газу. Знаходимо: $f(T) = c_V T$ і, отже,

$$u(T, v) = c_V T - \frac{a}{v}. \quad (4.16)$$

З огляду на (4.14) і (4.16) можемо записати:

$$\frac{1}{T} = \frac{c_V}{u + \frac{a}{v}},$$

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{1}{T} \frac{a}{v^2} = \frac{R}{v-b} - \frac{c_V}{u + \frac{a}{v}} \frac{a}{v^2}.$$

Для молярної ентропії s як функції змінних u і v маємо:

$$ds(u, v) = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv = \frac{c_V}{u + \frac{a}{v}} du + \left[\frac{R}{v-b} - \frac{c_V}{u + \frac{a}{v}} \frac{a}{v^2} \right] dv =$$

$$= \left[\frac{c_V}{u + \frac{a}{v}} du - \frac{c_V}{u + \frac{a}{v}} \frac{a}{v^2} dv \right] + \frac{R}{v-b} dv = c_V d \ln \left(u + \frac{a}{v} \right) + R d \ln (v-b) =$$

$$= d \left[c_V \ln \left(u + \frac{a}{v} \right) + R \ln (v-b) \right],$$

звідки

$$s(u, v) = R \ln \left[\left(u + \frac{a}{v} \right)^{c_V/R} (v-b) \right] + \text{const.} \quad (4.17)$$

У рамках термодинамічного підходу стала інтегрування в (4.17) виражається через параметри u_0 , v_0 і $s_0 = s(u_0, v_0)$ деякого вибраного стану:

$$s_0 = R \ln \left[\left(u_0 + \frac{a}{v_0} \right)^{c_V/R} (v_0 - b) \right] + \text{const.}$$

Маємо:

$$s(u, v) = R \ln \left[\left(u + \frac{a}{v} \right)^{c_V/R} (v-b) / \left(u_0 + \frac{a}{v_0} \right)^{c_V/R} (v_0 - b) \right] + s_0. \quad (4.18)$$

Звідси знаходимо і внутрішню енергію газу Ван-дер-Ваальса як функцію змінних s і v :

$$u(s, v) = \left(u_0 + \frac{a}{v_0} \right) \left(\frac{v-b}{v_0-b} \right)^{-R/c_V} e^{(s-s_0)/c_V} - \frac{a}{v}. \quad (4.19)$$

Рівняння адіабатичного процесу одержуємо з умови $s = \text{const.}$ У змінних T , v маємо:

$$T^{c_V/R} (v-b) = \text{const.} \quad (4.20)$$

Звернемо увагу, що на відміну від ідеального газу для газу Ван-дер-Ваальса $c_P - c_V \neq R$ (див. завдання 55).

б) При розширенні у вакуум газ не виконує ані роботи, ані втрачає чи одержує тепло. Це означає, що його внутрішня енергія в цьому процесі зберігається. Для будь-яких його двох послідовних станів 1 і 2 можемо записати:

$$u_1 = u_2, \quad c_V T_1 - \frac{a}{v_1} = c_V T_2 - \frac{a}{v_2},$$

звідки

$$\Delta T \equiv T_2 - T_1 = \frac{a}{c_V} \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right).$$

Оскільки $c_V > 0$ і $a > 0$, то при розширенні ($v_2 > v_1$) газу Ван-дер-Ваальса його температура спадає: $\Delta T < 0$. Це пояснюється тим, що при розширенні газу його частинки витрачають частину своєї кінетичної енергії на роботу проти сил взаємного притягання. У випадку ідеального газу, коли таке притягання відсутнє ($a = 0$), $\Delta T = 0$.

Завдання 55. Знайдіть різницю $c_P - c_V$ молярних теплоємностей для газу Ван-дер-Ваальса.

Розв'язання. Виходимо із співвідношення

$$c_P - c_V = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T,$$

похідні в якому знаходимо за допомогою рівняння (4.14).

Диференціюючи обидві частини (4.14) за T при сталому P , дістаємо рівність

$$\frac{R}{v-b} - \frac{RT}{(v-b)^2} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + \frac{2a}{v^3} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = 0,$$

звідки

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{\frac{R}{v-b}}{\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}} = \frac{R}{\frac{RT}{v-b} - \frac{2a}{v^3}(v-b)} = \frac{R}{P - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}},$$

де ми врахували, що

$$\frac{RT}{v-b} = P + \frac{a}{v^2}.$$

Другу бажану похідну знаходимо, диференціюючи обидві частини (4.14) за v при сталій T :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T &= -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = -\frac{1}{v-b} \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{2a}{v^3}(v-b) \right] = \\ &= -\frac{1}{v-b} \left(P - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3} \right). \end{aligned}$$

Остаточно маємо:

$$c_P - c_V = \frac{R^2 T}{(v-b) \left(P - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3} \right)} = R \frac{1 + \frac{a}{Pv^2}}{1 - \frac{a}{Pv^2} + \frac{2ab}{Pv^3}}.$$

Для достатньо розрідженого газу, коли поправки на неідеальність малі,

$$c_P - c_V \approx R \left(1 + \frac{2a}{Pv^2} \right) \approx R \left(1 + \frac{2a}{RTv} \right).$$

Ефект Джоуля–Томсона

Завдання 56. Обчисліть коефіцієнт Джоуля–Томсона для таких систем:

- а) ідеальний газ;
- б) слабконейдеальний газ із віріальним рівнянням стану

$$P = nkT + n^2kTB(T); \quad (4.21)$$

в) газ Ван-дер-Ваальса. У цьому випадку проаналізуйте та зобразіть графічно залежність температури інверсії від тиску.

Розв'язання. Температура газу може змінюватися при його необоротному адіабатичному пропусканні через пористу перегородку з області з більшим тиском в область з меншим тиском (див. рис. 56.1). Це явище називається ефектом Джоуля–Томсона.

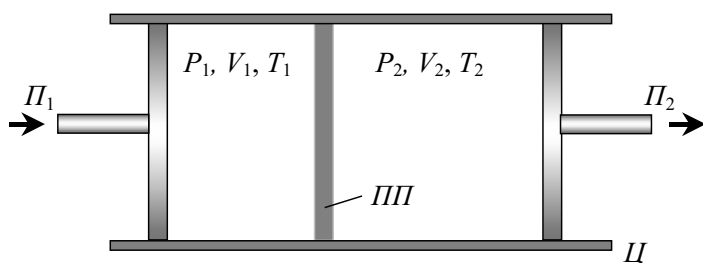


Рис. 56.1. Схематичне зображення процесу Джоуля–Томсона. У теплоізолюваному циліндрі Ц газ повільно і стаціонарно протискають крізь пористу перегородку ПП з області з більшим тиском P_1 в область з меншим тиском P_2 . Сталі значення тиску в областях підтримуються за допомогою рухомих поршнів P_1 і P_2 . Унаслідок неідеальності газу його температура в цьому процесі може змінюватися.

Кількісною характеристикою ефекту виступає (диференціальний) коефіцієнт Джоуля–Томсона

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_W = \frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right], \quad (4.22)$$

де W – теплова функція газу. Якщо температура газу у процесі спадає ($\Delta T < 0$ при $\Delta P < 0$), то $\mu > 0$, а ефект називається додатним. У супротивному випадку, коли температура зростає і $\mu < 0$, маємо від'ємний ефект Джоуля–Томсона. Точки, де $\mu = 0$, називаються точками інверсії.

З огляду на вираз (4.22) задача зводиться до обчислення похідної у квадратних дужках.

а) Для ідеального газу

$$V = \frac{NkT}{P}, \quad T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V,$$

тому $\mu = 0$. Отже, температура ідеального газу у процесі Джоуля–Томсона не змінюється, тобто для такого газу ефект відсутній.

б) Підставивши $n = N/V$ та згадавши, що віріальний коефіцієнт $B(T)$ залежить лише від температури, диференціюємо обидві частини рівняння (4.21) за T при сталих P і N . Маємо:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{N}{V} kT + \frac{N^2}{V^2} kTB(T) \right] = \\ &= \frac{N}{V} k + \frac{N^2}{V^2} kB(T) + \frac{N^2}{V^2} kTB'(T) - \left[\frac{N}{V^2} kT + 2 \frac{N^2}{V^3} kTB(T) \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \end{aligned}$$

де $B'(T) \equiv dB(T)/dT$. Звідси

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{V + NB(T) + NTB'(T)}{1 + 2 \frac{N}{V} B(T)}.$$

Для коефіцієнта (4.22) дістаємо:

$$\mu = \frac{1}{c_P} \frac{TB'(T) - B(T)}{1 + 2nB(T)}, \quad (4.23)$$

де $c_P = C_P/N$. Оскільки поправка на неідеальність газу мала, $|nB(T)| \ll 1$, то знак ефекту збігається зі знаком чисельника у правій частині формули (4.23). Температура інверсії, при якій цей знак змінюється на протилежний, визначається із співвідношення $\mu = 0$, тобто є розв'язком рівняння $TB'(T) = B(T)$.

в) Запишемо рівняння Ван-дер-Ваальса у вигляді

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2} \quad (4.24)$$

та здиференціюємо обидві його частини за температурою при сталих P і N . Дістаємо:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{Nk}{V - Nb} - \left[\frac{NkT}{(V - Nb)^2} - 2a \frac{N^2}{V^3} \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= \frac{\frac{Nk}{V - Nb}}{\frac{NkT}{(V - Nb)^2} - 2a \frac{N^2}{V^3}} = \frac{k(V - Nb)}{kT - 2a \frac{N}{V^3} (V - Nb)^2}. \end{aligned}$$

Далі маємо:

$$\mu = \frac{1}{c_P} \left[\frac{kT(V - Nb)}{kT - 2a \frac{N}{V^3} (V - Nb)^2} - V \right] = \frac{1}{c_P} \frac{\frac{2a}{V^2} (V - Nb)^2 - kTb}{kT - 2a \frac{N}{V^3} (V - Nb)^2}. \quad (4.25)$$

Тепер покажемо, що знак μ збігається зі знаком чисельника у правій частині виразу (4.25). Для цього скористаємося загальною умовою стійкості термодинамічної системи

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

та рівнянням (4.24). Знаходимо ($N = \text{const}$):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{NkT}{(V - Nb)^2} + 2a\frac{N^2}{V^3} = -\frac{NkT - 2a\frac{N^2}{V^3}(V - Nb)^2}{(V - Nb)^2} < 0.$$

Отже, має справджуватися нерівність

$$kT - 2a\frac{N}{V^3}(V - Nb)^2 > 0,$$

що й доводить попереднє твердження відносно знака μ .

Температуру інверсії T_i газу Ван-дер-Ваальса шукаємо з умови $\mu = 0$, яка дає рівняння

$$\frac{2a}{V^2}(V - Nb)^2 - kT_i b = 0. \quad (4.26)$$

Залежність T_i від тиску отримаємо, виключивши змінну V з рівнянь (4.26) і (4.24) (при $T = T_i$). Для цього введемо нову змінну $x = (V - Nb)/V$, у термінах якої, з огляду на рівняння (4.26),

$$V = Nb\frac{1}{1 - x}, \quad V - Nb = Nb\frac{x}{1 - x}, \quad kT_i = \frac{2a}{b}x^2.$$

Після підстановки цих виразів у рівняння (4.24) воно набирає вигляду

$$P = \frac{2a}{b^2}x(1 - x) - \frac{a}{b^2}(1 - x)^2,$$

або

$$3x^2 - 4x + \left(1 + \frac{b^2}{a}P\right) = 0.$$

Розв'язки останнього даються формулою

$$x = \frac{2}{3} \left(1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - 3\frac{b^2}{a}P}\right).$$

Звідси для температури інверсії дістаємо:

$$T_i = \frac{2a}{kb}x^2 = \frac{8a}{9kb} \left(1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - 3\frac{b^2}{a}P}\right)^2.$$

Перейшовши, для зручності, від параметрів a і b до критичної температури $T_c = 8a/27kb$ і критичного тиску $P_c = a/27b^2$ газу Ван-дер-Ваальса, остаточно маємо:

$$T_i = 3T_c \left(1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{P}{9P_c}}\right)^2. \quad (4.27)$$

Формула (4.27) визначає криву інверсії у площині (T, P) . Вона має куполовидну форму (рис. 56.2), при цьому додатному ефекту Джоуля–Томсона відповідає область під куполом. При заданому значенні тиску $P = P' < 9P_c$ теоретично існують верхня T_i^B і нижня T_i^H температури інверсії, де ефект змінює свій знак. Їх, відповідно, максимальне та мінімальне значення дорівнюють $27T_c/4$ та $3T_c/4$. Для більшості газів T_i^B достатньо висока, тому при

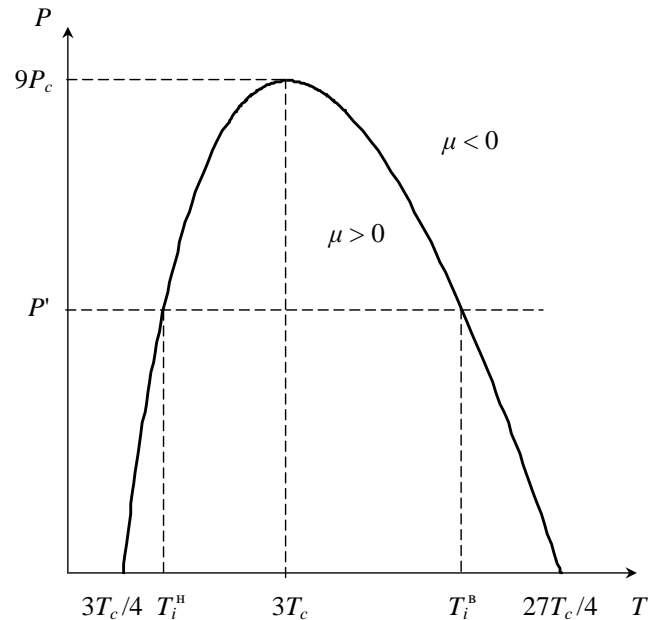


Рис. 56.2. Крива інверсії для газу Ван-дер-Ваальса у площині (T, P) . Заданому значенню тиску $P' < 9P_c$ відповідають верхня T_i^B та нижня T_i^H температури інверсії.

кімнатних температурах ефект додатний (очікується, наприклад, що при пропусканні кисню зі стану з $T_1 = 273$ К і $P_1 = 250$ атм у стан з $P_2 = 1$ атм його температура знизиться на 75 К). Виняток складають гелій, водень і неон, які при кімнатних температурах у процесі Джоуля–Томсона нагріваються. Щоб ці гази можна було охолоджувати за допомогою цього процесу, їх треба спершу охолодити до температури $T < T_i^B$. Зауважимо також, що при не дуже високому робочому тиску більшість газів конденсується в рідину ще до того, як їх температура спаде до T_i^H .

Теоретичні оцінки (на основі рівняння Ван-дер-Ваальса) та експериментальні дані для максимального значення T_i^B для низки газів наведено в таблиці 56.1. Експериментальні значення коефіцієнта μ для частини цих газів при кімнатних температурах і типових значеннях тиску наведено в таблиці 56.2.

Таблиця 56.1

Газ	P_c , атм	T_c , К	$\max T_i^B$, К, теор	$\max T_i^B$, К, експ
He	2, 24	5, 19	35	43
H ₂	12, 8	33, 2	224	202
Ne	27, 2	44, 4	300	260
N ₂	33, 5	126, 2	852	623
O ₂	49, 8	154, 6	1044	761
Ar	48, 1	150, 8	1018	794
CO ₂	72, 8	304, 2	2053	1500

Таблиця 56.2

Газ	P , атм	μ , К/атм
He	< 200	-0, 068
N ₂	1 ÷ 100	0, 222 ÷ 0, 140
O ₂	1 ÷ 100	0, 222 ÷ 0, 140
Ar	1 ÷ 100	0, 371 ÷ 0, 264
CO ₂	1 ÷ 100	1, 105 ÷ 0, 070

Зауваження. У процесі Джоуля–Томсона зберігається теплова функція (ентальпія) газу $W = U + PV$. Справді, щоб квазістатично перевести газ із стану 1, у якому він займає об'єм V_1 та має тиск P_1 , у стан 2, де його об'єм V_2 і тиск P_2 , над ним треба виконати роботу $A' = P_1V_1 - P_2V_2$. Нехай внутрішня енергія газу при цьому змінюється на деяку величину $\Delta U = U_2 - U_1$. Оскільки процес адіабатичний (передане газу тепло $Q = 0$), то перше начало термодинаміки ($Q = \Delta U - A'$) набуває вигляду

$$U_2 - U_1 - (P_1V_1 - P_2V_2) = 0.$$

Звідси бачимо, що

$$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2 = \text{const.}$$

Відповідно, кількісним параметром, що характеризує зміну температури газу у процесі Джоуля–Томсона, виступає похідна $(\partial T / \partial P)_W$. Згадавши, що $dW = TdS + VdP$, методом якобіанів знаходимо:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W &= \frac{\partial(T, W)}{\partial(P, W)} = \frac{\partial(T, W)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, W)} = - \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T / \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P = \\ &= -\frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \right]. \end{aligned}$$

I, нарешті, скориставшись співвідношенням Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

для термодинамічного потенціалу Гіббса $\Phi = U - TS + PV$ ($d\Phi = -SdT + +VdP$), дістаємо формулу (4.22).

Екранування зарядів у плазмі

Завдання 57. Знайдіть потенціал електричного поля поблизу точкового заряду, умовно виділеного в ідеальній плазмі.

Розв'язання. Нехай плазма займає об'єм V і складається із заряджених частинок s сортів (електронів і йонів), при цьому частинки сорту a мають заряди $Z_a e$, а їх кількість дорівнює N_a . Тут Z_a – додатні або від'ємні цілі числа, e – величина елементарного заряду. Оскільки повний заряд частинок плазми дорівнює нулю, то

$$\sum_{a=1}^s Z_a e N_a = 0.$$

Поділивши обидві частини цієї рівності на eV , приходимо до умови електронейтральності плазми у вигляді

$$\sum_{a=1}^s Z_a n_a^{(0)} = 0, \quad (4.28)$$

де $n_a^{(0)} = N_a/V$. Величини $n_a^{(0)}$ мають зміст парціальних концентрацій частинок при їх рівномірному розподілі по об'єму плазми.

Розглянемо тепер довільну частинку плазми; для зручності, позначимо її заряд через q . Унаслідок притягання до неї частинок із зарядами протилежного знака та відштовхування частинок із зарядами того самого знака відбувається перерозподіл частинок плазми – навколо виділеної частинки формується область, у якій частинки всіх сортів розподілені нерівномірно, з деякими концентраціями n_a , відмінними від $n_a^{(0)}$. Уважаючи ці розподіли в середньому сферично-симетричними та вибираючи сферичну систему координат з початком у виділеній частинці, можемо записати: $n_a = n_a(r)$, де r – відстань від частинки до заданої точки простору. Відповідно, в області навколо виділеної частинки густина електричного заряду $\rho_a = \rho_a(r)$ частинок сорту a та загальна густина заряду $\rho = \rho(r)$ частинок усіх сортів описуються виразами $\rho_a(r) = Z_a e n_a(r)$ та $\rho(r) = \sum_{a=1}^s Z_a e n_a(r)$, а рівняння Пуассона для потенціалу $\varphi = \varphi(r)$ електричного поля має вигляд

$$\Delta\varphi(r) = -4\pi\rho(r) = -4\pi e \sum_{a=1}^s Z_a n_a(r), \quad r \neq 0. \quad (4.29)$$

Щоб замкнути це рівняння, скористаємося методом Дебая–Хюккеля (1923 р.). Ідея полягає в тому, що у процесі встановлення теплової рівноваги в плазмі потенціал поля і заряди “підлаштовуються” один під одного таким чином, щоб їх розподіли стали взаємно узгодженими. Як результат, у стані теплової рівноваги заряди в полі $\varphi(r)$ розподілені так, що створюване ними поле і є полем $\varphi(r)$. Знаходячись у ньому, кожний заряд $Z_a e$ має потенціальну енергію $Z_a e \varphi(r)$, а тому ймовірність $dw_a(r)$ знайти цей заряд у малій області об’ємом dV на відстані r від заряду q визначається розподілом Больцмана: $dw_a(r) \sim e^{-Z_a e \varphi(r)/kT} dV$. Помноживши обидві частини цієї рівності на N_a , поділивши їх на dV та врахувавши, що при відсутності взаємодії (тобто при $\varphi(r) \rightarrow 0$) частинки мають розподілятися по об’єму плазми рівномірно, знаходимо концентрацію зарядів сорту a як функцію потенціалу $\varphi(r)$:

$$n_a(r) = n_a^{(0)} e^{-Z_a e \varphi(r)/kT}.$$

Підставивши цей вираз у (4.29), дістаємо замкнене рівняння для потенціалу $\varphi(r)$:

$$\Delta \varphi(r) = -4\pi e \sum_{a=1}^s Z_a n_a^{(0)} e^{-Z_a e \varphi(r)/kT}, \quad r \neq 0. \quad (4.30)$$

Рівняння (4.30) суттєво нелінійне, тому в загальному випадку його розв’язати не вдається. Ситуація значно спрощується для ідеальної плазми, у якій, за означенням, середня енергія кулонівської взаємодії частинок є значно меншою за їх середню кінетичну енергію. При виконанні цієї умови експоненту у правій частині (4.30) можна розвинути в ряд за степенями $Z_a e \varphi(r)/kT$. Обмежившись лінійними членами та скориставшись умовою електронейтральності (4.28), можемо записати:

$$\begin{aligned} \sum_{a=1}^s Z_a n_a^{(0)} e^{-Z_a e \varphi(r)/kT} &\simeq \sum_{a=1}^s Z_a n_a^{(0)} - \left(\sum_{a=1}^s Z_a^2 n_a^{(0)} \right) \frac{e \varphi(r)}{kT} = \\ &= -\frac{e}{kT} \left(\sum_{a=1}^s Z_a^2 n_a^{(0)} \right) \varphi(r). \end{aligned}$$

Як наслідок, для ідеальної плазми дістаємо з (4.30) рівняння

$$\Delta \varphi - \kappa^2 \varphi = 0, \quad (4.31)$$

де

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{kT} \left(\sum_{a=1}^s Z_a^2 n_a^{(0)} \right). \quad (4.32)$$

Згадавши явний вираз для радіальної частини лапласіана у сферичній системі координат, перепишемо (4.31) у вигляді (штрих означає диференціювання за змінною r)

$$\frac{1}{r^2} (r^2 \varphi')' - \kappa^2 \varphi = 0$$

та скористаємося підстановкою $\varphi = \chi/r$, де $\chi = \chi(r)$ – поки що невідома функція. Оскільки

$$\varphi' = \frac{\chi'}{r} - \frac{\chi}{r^2},$$

$$(r^2\varphi') = (r\chi' - \chi)' = r\chi'',$$

для функції $\chi(r)$ дістаємо рівняння

$$\chi'' - \kappa^2\chi = 0,$$

загальний розв'язок якого

$$\chi(r) = Ae^{-\kappa r} + Be^{\kappa r},$$

де A і B – сталі інтегрування. Відповідно,

$$\varphi(r) = \frac{A}{r} e^{-\kappa r} + \frac{B}{r} e^{\kappa r}.$$

З умови обмеженості потенціалу $\varphi(r)$ при $r \rightarrow \infty$ випливає, що $B = 0$. З другого боку, у безпосередньому околі заряду q , тобто при $r \rightarrow 0$, потенціал $\varphi(r)$ повинен переходити в кулонівський потенціал q/r цього заряду; звідси $A = q$. Остаточно маємо:

$$\varphi(r) = \frac{q}{r} e^{-\kappa r} = \frac{q}{r} e^{-r/r_D}, \quad (4.33)$$

де, з огляду на (4.32),

$$r_D = \sqrt{\frac{kT}{4\pi e^2 \left(\sum_{a=1}^s Z_a^2 n_a^{(0)} \right)}}. \quad (4.34)$$

Таким чином, у плазмі потенціал поля поблизу будь-якої частинки із зарядом q змінюється від чисто кулонівського потенціалу q/r поля самої частинки до потенціалу (4.33) поля, що створюється частинкою разом з її оточенням. Це поле спадає за експоненціальним законом, тобто значно швидше за кулонівське поле частинки; характерна відстань r_D , на якій воно зменшується в e разів, називається радіусом Дебая. Фактично поле окремої частинки щезає вже на відстанях порядку кількох r_D від неї (див. рис. 57.1). Кажуть, що електричне поле частинки у плазмі екранується. Причиною екранування є перерозподіл частинок плазми поблизу виділеної, унаслідок якого їх загальний заряд має протилежний знак, а тому їх поле послаблює поле частинки.

Щоб продемонструвати сказане, обчислимо радіальний розподіл та загальну кількість заряду частинок в області навколо заряду q . Оскільки густина загального заряду в цій області

$$\rho(r) = -\frac{1}{4\pi} \Delta\varphi(r) \simeq -\frac{\kappa^2}{4\pi} \varphi(r) = -q \frac{\kappa^2}{4\pi r} e^{-\kappa r},$$

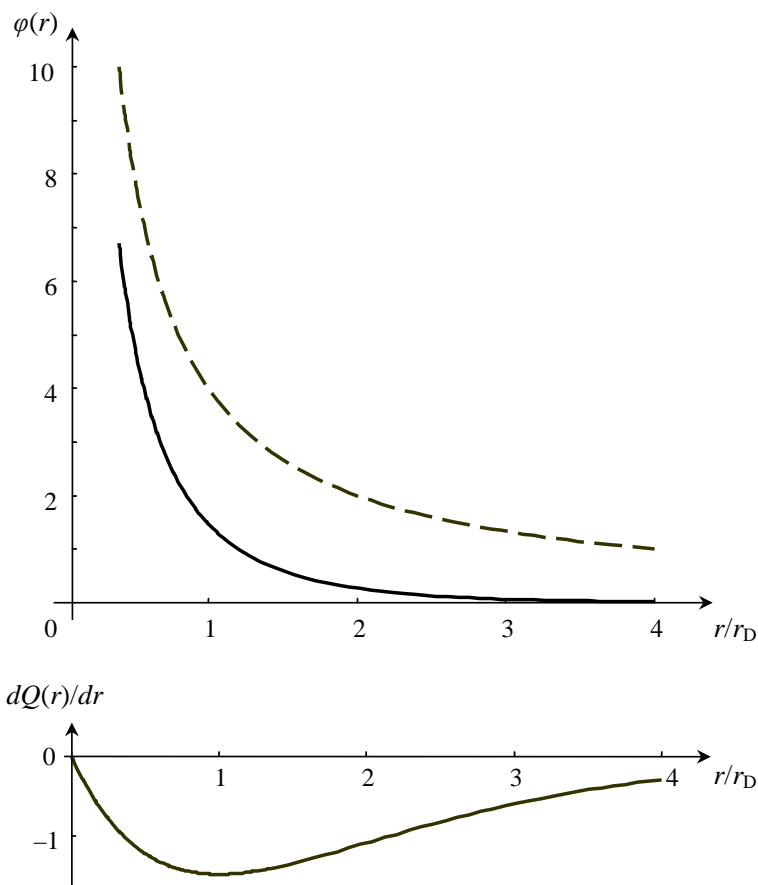


Рис. 57.1. Поведінка потенціалу електричного поля у плазмі в околі точкового заряду $q > 0$ та радіальної густини загального заряду частинок, що його оточують (суцільні криві). Для порівняння також показано поведінку поля заряду q у вакуумі (штрихова лінія). Указані величини подано в однакових умовних одиницях.

то загальна кількість заряду, що знаходиться в малому околі об'ємом $dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\alpha$ точки з координатами (r, θ, α) , дається виразом

$$dQ(r, \theta, \alpha) = \rho(r)dV = -q \frac{\kappa^2}{4\pi} e^{-\kappa r} r dr \sin \theta d\theta d\alpha.$$

Зінтегрувавши його за кутовими змінними, знайдемо загальну кількість заряду $dQ(r)$, що знаходиться у сферичному шарі $(r, r + dr)$ з центром у виділеній частинці:

$$dQ(r) = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\alpha \left(-q \frac{\kappa^2}{4\pi} e^{-\kappa r} r dr \right) = -q \kappa^2 e^{-\kappa r} r dr.$$

Графік радіальної густини $dQ(r)/dr$ загального заряду частинок плазми як функції відстані r до виділеного заряду зображено на рис. 57.1. Площа під графіком дорівнює загальному заряду Q частинок в області навколо цього заряду:

$$Q = \int_0^{\infty} (-q\kappa^2 e^{-\kappa r}) r dr = -q.$$

З останніх результатів також випливає, що внаслідок існуючого розподілу зарядів у плазмі умова її (квазі)нейтральності виконується лише для областей, лінійні розміри яких у кілька разів перевищують r_D .

Завдання 58*. Плазма складається з двох сортів частинок – електронів із зарядом $-e$ та йонів із зарядом ze . У наближенні гарячої розрідженої плазми знайдіть: а) радіус Дебая; б) концентрації електронів n_e та йонів n_i в електронно-йонній хмаринці навколо довільно вибраного йона; в) кількості надлишкових (відносно їх середніх кількостей) електронів ΔN_e та йонів ΔN_i у хмаринці; г) середні кількості електронів \bar{N}_e та йонів \bar{N}_i у хмаринці.

Вказівка. У гарячій розрідженій плазмі енергія кулонівської взаємодії частинок набагато менша за їх кінетичну енергію, тому можна застосувати описану вище процедуру лінеаризації рівняння (4.30).

Відповіді:

$$\text{а) } r_D = \sqrt{\frac{kT}{4\pi e^2 (z+1) n_e^{(0)}}};$$

$$\text{б) } n_e(r) = n_e^{(0)} \left(1 + \frac{ze^2}{kTr} e^{-r/r_D} \right), \quad n_i(r) = \frac{n_e^{(0)}}{z} \left(1 - \frac{z^2 e^2}{kTr} e^{-r/r_D} \right);$$

$$\text{в) } \Delta N_e = \frac{z}{z+1}, \quad \Delta N_i = -\frac{z}{z+1};$$

г) оцінки знизу для сферичної області радіусом r_D : $\bar{N}_{e\min} \simeq n_e^{(0)} \frac{4\pi}{3} r_D^3$, $\bar{N}_{i\min} \simeq n_i^{(0)} \frac{4\pi}{3} r_D^3$. Фактичний розмір хмаринки $r \approx (2 \div 3)r_D$, тому з точністю до числового коефіцієнта порядку одиниці

$$\bar{N}_e \approx \left[\frac{kT}{e^2 (z+1) n_e^{(0)1/3}} \right]^{3/2} \gg 1, \quad \bar{N}_i \approx \frac{1}{z} \left[\frac{kT}{e^2 (z+1) n_e^{(0)1/3}} \right]^{3/2} \gg 1.$$

Екранування йонів в електроліті

Завдання 59. Оцініть величину радіуса екранування йонів у розчині 1 г солі NaCl в 1 л води при кімнатній температурі.

Розв'язання. При заданих кількостях солі й води можна вважати, що сіль повністю дисоціює на йони Na^+ та Cl^- із зарядами відповідно $+e$ ($Z_{\text{Na}^+} = +1$) та $-e$ ($Z_{\text{Cl}^-} = -1$). Оскільки молярна маса NaCl становить $\mu = 58,44$ г/моль, то загальна кількість іонів кожного сорту в розчині $N_{\text{Na}^+} = N_{\text{Cl}^-} = 1/\mu \cdot N_A \simeq 1,03 \cdot 10^{22}$, а їх середні концентрації $n_{\text{Na}^+}^{(0)} = n_{\text{Cl}^-}^{(0)} \equiv n^{(0)} \simeq 1,03 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$.

Також у розчині присутні йони H^+ та OH^- . Їх ми, однак, до уваги не братимемо, оскільки їх концентрації в порівнянні з $n^{(0)}$ нехтовно малі (для нейтрального розчину – приблизно $6 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$).

Поведінка йонів в електроліті значною мірою схожа на поведінку заряджених частинок у плазмі, тому для оцінок можемо скористатися методом самоузгодженого поля, розглянутим у завданні 57. Потрібно лише додатково врахувати той факт, що взаємодія між іонами відбувається в середовищі розчинника, який має певну діелектричну проникність ε (для води при кімнатній температурі $\varepsilon \approx 81$). У цьому випадку рівняння Пуассона для потенціалу поля в околі довільно вибраного йона Na^+ чи Cl^- набуває вигляду

$$\begin{aligned} \Delta\varphi(r) &= -\frac{4\pi\rho(r)}{\varepsilon} = -\frac{4\pi en^{(0)}}{\varepsilon} \sum_{Z_a=-1,+1} Z_a e^{-Z_a e\varphi(r)/kT} = \\ &= \frac{8\pi en^{(0)}}{\varepsilon} \operatorname{sh} \frac{e\varphi(r)}{kT}, \quad r \neq 0. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Енергія кулонівської взаємодії двох однозарядних іонів в електроліті має порядок $e^2/\varepsilon r$, де в нашому випадку відстань між іонами $r \sim (2n^{(0)})^{-1/3}$. Вона є набагато меншою за характерне значення kT кінетичної енергії йона, якщо концентрація $n^{(0)}$ задовольняє нерівність $n^{(0)} \ll (\varepsilon kT/e^2)^3/2$. При $T = 293$ К ця нерівність набуває вигляду $n^{(0)} \ll 1,4 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$, тобто для умов задачі справджується. Це дозволяє лінеаризувати рівняння (4.35) у той самий спосіб, що був використаний при розв'язуванні завдання 57. У результаті дістаємо рівняння (4.31) та його розв'язок (4.33), де тепер радіус екранування Дебая

$$r_D = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{8\pi e^2 n^{(0)}}}$$

або, у системі СІ,

$$r_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{2e^2 n^{(0)}}}.$$

Числові оцінки дають: $r_D \simeq 2,3 \cdot 10^{-7}$ см = $2,3 \cdot 10^{-9}$ м.

Термодинамічні функції ідеальної плазми

Завдання 60. Знайдіть внутрішню енергію, вільну енергію, тиск, ентропію та теплоємність ідеальної плазми.

Розв'язання. Оскільки потенціал кулонівської взаємодії $\varphi(r) = q_a q_b / r$ двох точкових зарядів $q_a = Z_a e$ і $q_b = Z_b e$ далекосяжний, скористатися методом віріальних розкладів для плазми неможливо – відповідні інтеграли є для неї розбіжними. Це легко бачити на прикладі другого віріального коефіцієнта $B(T) = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 [1 - e^{-\varphi(r)/kT}]$. Для кулонівського потенціалу порушується умова $\int_d^\infty dr r^2 |\varphi(r)| < \infty$ ($d > 0$), тому інтеграл $B(T)$ є розбіжним в області великих значень r , де $1 - e^{-\varphi(r)/kT} \simeq \varphi(r)/kT$.

Щоб обчислити термодинамічні функції ідеальної плазми, скористаємося наступними міркуваннями. При повному нехтуванні взаємодією між зарядженими частинками плазма повинна вести себе як ідеальний газ цих частинок, що має деяку внутрішню енергію $U_0 = U_0(T)$. Перша поправка до U_0 , спричинена їх взаємодією, дорівнює енергії електричної взаємодії частинок плазми і визначається відомою з електродинаміки формулою

$$U_{\text{cor}} = \frac{1}{2} \sum_i q_i \varphi_i, \quad (4.36)$$

де підсумовування ведеться за всіма зарядами q_i , а φ_i – потенціал поля, створюваного в точці розташування заряду q_i всіма іншими зарядами. Тепер згадаємо, що потенціал поля в околі довільно вибраної частинки плазми із зарядом q визначається формулою (4.33). У безпосередньому околі частинки (тобто при $r \rightarrow 0$) він має вигляд

$$\varphi(r) \simeq \frac{q}{r} - q\kappa + O(r).$$

Перший доданок у правій частині цієї формули дорівнює кулонівському потенціалу самого заряду q ; другий, очевидно, можна інтерпретувати як потенціал поля, що створюється всіма іншими зарядами плазми в точці розташування заряду q . Тому при наявності кількох сортів частинок із зарядами $q_a = Z_a e$ та кількостями $N_a = n_a^{(0)} V$ ($a = 1, 2, \dots, s$) формула (4.36) набирає вигляду (див. також (4.32))

$$\begin{aligned} U_{\text{cor}} &= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^s N_a Z_a e (-Z_a e \kappa) = -\frac{1}{2} V \sum_{a=1}^s \left(n_a^{(0)} Z_a^2 e^2 \right) \kappa = \\ &= -\frac{1}{8\pi} kTV \kappa^3 = -\sqrt{\frac{\pi}{kTV}} e^3 \left(\sum_{a=1}^s N_a Z_a^2 \right)^{3/2}. \end{aligned}$$

Зазначимо, що потенціальна енергія U_{cor} електричної взаємодії частинок плазми відмінна від нуля внаслідок нерівномірного розподілу (скорельованості) їх положень у просторі; з цієї причини її називають кореляційною. Від'ємне значення U_{cor} вказує на те, що електрична взаємодія частинок веде до зменшення внутрішньої енергії плазми в порівнянні зі значенням внутрішньої енергії $U_0(T)$ ідеального газу, утвореного з тих самих частинок, що й плазма, при тій самій температурі.

Отже, з урахуванням кореляційної поправки U_{cor} внутрішня енергія ідеальної плазми має структуру

$$U \simeq U_0(T) - \frac{A}{T^{1/2}V^{1/2}},$$

де

$$A = \sqrt{\frac{\pi}{k}} e^3 \left(\sum_{a=1}^s N_a Z_a^2 \right)^{3/2}$$

– додатна стала.

Вільну енергію плазми знаходимо, скориставшись термодинамічним співвідношенням

$$U = -T^2 \left(\frac{\partial F}{\partial T} \frac{1}{T} \right)_{V, N_a}.$$

Маємо:

$$\begin{aligned} \frac{F}{T} &= \int \left(-\frac{U}{T^2} \right) dT + \psi(V) \simeq \int \left(-\frac{U_0}{T^2} \right) dT + \int \frac{A}{T^{5/2}V^{1/2}} dT + \psi(V) = \\ &= \chi(T) - \frac{2A}{3T^{3/2}V^{1/2}} + \psi(V), \end{aligned}$$

де $\chi(T)$ та $\psi(V)$ – функції лише, відповідно, температури та об'єму. Бачимо, що вільна енергія плазми має структуру

$$F \simeq T [\chi(T) + \psi(V)] - \frac{2A}{3T^{1/2}V^{1/2}}.$$

При $T \rightarrow \infty$ та (або) $V \rightarrow \infty$ відносна роль взаємодії зарядів у плазмі стає нехтовно малою, і знайдений вираз для F має переходити у вираз для вільної енергії $F_0 = F_0(T, V)$ ідеального газу, утвореного частинками плазми. Звідси випливає, що з точністю до членів вищих порядків за $1/(TV)^{1/2}$ вільна енергія високотемпературної розрідженої (ідеальної) плазми описується виразом

$$F \simeq F_0 - \frac{2A}{3T^{1/2}V^{1/2}} = F_0 - \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\pi}{kTV}} e^3 \left(\sum_{a=1}^s N_a Z_a^2 \right)^{3/2}.$$

Диференціюючи F за V і T , знаходимо тиск та ентропію плазми:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_a} \simeq P_0 - \frac{A}{3T^{1/2}V^{3/2}} = \sum_{a=1}^s \frac{N_a k T}{V} - \frac{A}{3T^{1/2}V^{3/2}},$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_a} \simeq S_0 - \frac{A}{3T^{3/2}V^{1/2}}.$$

Теплоємність плазми при сталому об'ємі

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N_a} \simeq C_{V0} + \frac{A}{2T^{3/2}V^{1/2}}.$$

Теплоємність плазми при сталому тиску знаходимо з термодинамічного співвідношення між C_P і C_V :

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, N_a}^2 / \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, N_a} \simeq \\ &\simeq -T \left(\sum_{a=1}^s \frac{N_a k}{V} + \frac{A}{6T^{3/2}V^{3/2}} \right)^2 / \left(- \sum_{a=1}^s \frac{N_a k T}{V^2} + \frac{A}{2T^{1/2}V^{5/2}} \right) = \\ &= \left(\sum_{a=1}^s N_a k + \frac{A}{6T^{3/2}V^{1/2}} \right)^2 / \left(\sum_{a=1}^s N_a k - \frac{A}{2T^{3/2}V^{1/2}} \right) \simeq \\ &\simeq \sum_{a=1}^s N_a k + \frac{5A}{6T^{3/2}V^{1/2}}. \end{aligned}$$

Із здобутих результатів випливає, що внаслідок взаємодії між зарядженими частинками значення тиску у плазмі зменшується, а теплоємності – зростає, якщо порівнювати їх з відповідними значеннями для ідеального газу.

5. Фазові переходи та критичні явища

Рівновага фаз

Завдання 61. Знайдіть залежність тиску насиченої пари від температури вздовж кривих співіснування рідина–пара і тверде тіло–пара.

Розв'язання. Уважаючи, що молярний об'єм пари v_g деякої речовини значно перевищує молярні об'єми рідкої та твердої фаз цієї ж речовини, запишемо рівняння Клапейрона–Клаузіуса у вигляді

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{Tv_g},$$

де Q – прихована теплота переходу (обчислена на один моль) речовини з рідкої або твердої фази в газову фазу. У наближенні ідеального газу $v_g = RT/P$, тож це рівняння набирає вигляду

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{RT^2}P. \quad (5.1)$$

Припустимо далі, що Q – стала величина, яка не залежить ані від температури, ані від об'єму. Тоді рівняння (5.1) можна зінтегрувати методом відокремлення змінних. Дістаємо:

$$\frac{dP}{P} = \frac{Q}{R} \frac{dT}{T^2},$$

$$\ln P - \ln P_0 = -\frac{Q}{RT},$$

де P_0 – стала інтегрування. Бачимо, що в запропонованій моделі тиск насиченої пари речовини вздовж кривої співіснування з рідкою або твердою фазами описується виразом

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right).$$

Зауваження. Умови рівноваги двох фаз включають умову теплової рівноваги $T_1 = T_2$, умову механічної рівноваги $P_1 = P_2$ та умову матеріальної рівноваги $\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$ (μ_i – хімічні потенціали фаз). З останньої рівності випливає, що рівновага двох фаз реалізується вздовж певної кривої $P = P(T)$. Диференціальне рівняння цієї кривої отримуємо, диференціюючи за температурою обидві частини рівності для хімічних потенціалів. Маємо:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT}.$$

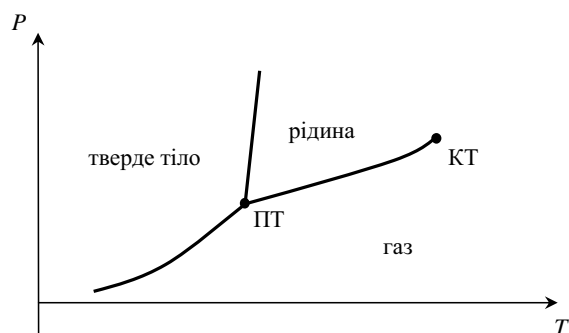


Рис. 61.1. Типова фазова діаграма для однокомпонентної речовини у площині (T, P) : суцільні лінії – криві співіснування фаз, ПТ – потрійна точка, КТ – критична точка.

Похідні в цій формулі виражаються через молярні (або віднесені до однієї частинки) ентропії s_i та об'єми v_i фаз за формулами

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_P = -s_i, \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = v_i.$$

Дістаємо

$$-s_1 + v_1 \frac{dP}{dT} = -s_2 + v_2 \frac{dP}{dT},$$

звідки

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

– рівняння Клапейрона–Клаузіуса. Увівши приховану теплоту переходу $Q = T(s_2 - s_1)$, можемо також записати:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(v_2 - v_1)}.$$

Завдання 62. Тверда фаза та газ деякої речовини знаходяться в рівновазі. Скориставшись моделлю твердого тіла як системи одновимірних гармонічних осциляторів та моделлю ідеального газу, знайдіть залежність тиску газу над твердою фазою від температури, а також низькотемпературне та високотемпературне значення теплоти сублимації.

Розв'язання. Умова фазової рівноваги між твердою (s) і газовою (g) фазами речовини при заданих температурі і тиску має вигляд

$$\mu_s(T, P) = \mu_g(T, P).$$

За означенням, хімічний потенціал системи

$$\mu = \frac{\Phi}{N} = \frac{F + PV}{N} = f + Pv,$$

де Φ і N – термодинамічний потенціал і кількість частинок системи, F і V – її вільна енергія та об'єм, f і v – їх значення, віднесені до однієї частинки. Тому умову рівноваги можна переписати у вигляді

$$f_s + Pv_s = f_g + Pv_g,$$

або, ураховуючи нерівність $v_s \ll v_g$, як

$$f_s = f_g + Pv_g. \quad (5.2)$$

Величини, що входять у це співвідношення, обчислюємо за допомогою наступних модельних уявлень.

Розглядаємо тверде тіло як сукупність N_s однакових атомів, що здійснюють незалежні одновимірні гармонічні коливання з частотою ω навколо своїх положень рівноваги. Енергію кожного окремого атома моделюємо у вигляді $\varepsilon_n = \varepsilon_0 + n\hbar\omega$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Тут $\varepsilon_0 = -|\varepsilon_0| < 0$ – енергія основного стану атома; уважаємо, що вона включає енергію нульових коливань атома та енергію взаємодії атома з іншими атомами в стані рівноваги. Повна енергія системи $E_{n_1 \dots n_{N_s}} = N_s \varepsilon_0 + \hbar\omega(n_1 + n_2 + \dots + n_{N_s})$, де число n_i характеризує стан i -го атома.

Статистична сума і вільна енергія твердої фази в такій моделі мають вигляд:

$$\begin{aligned} Z_s &= \sum_{n_1, n_2, \dots, n_{N_s}=0}^{\infty} e^{-E_{n_1 \dots n_{N_s}}/kT} = \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{N_s}=0}^{\infty} e^{-N_s \varepsilon_0/kT} e^{-\hbar\omega n_1/kT} e^{-\hbar\omega n_2/kT} \dots e^{-\hbar\omega n_{N_s}/kT} = \\ &= e^{-N_s \varepsilon_0/kT} \left(\sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega n_i/kT} \right)^{N_s} = e^{-N_s \varepsilon_0/kT} \frac{1}{(1 - e^{-\hbar\omega/kT})^{N_s}}, \\ F_s &= -kT \ln Z = -kT N_s \ln \frac{e^{-\varepsilon_0/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}}. \end{aligned}$$

Звідси

$$f_s = -kT \ln \frac{e^{-\varepsilon_0/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}}. \quad (5.3)$$

Газ розглядаємо як ідеальний. Його статистичний інтеграл та вільна енергія дорівнюють:

$$\begin{aligned} Z_g &= \frac{1}{N_g!} \frac{V_g^{N_g}}{(2\pi\hbar)^{3N_g}} \left(\int d\mathbf{p} e^{-\mathbf{p}^2/2mkT} \right)^{N_g} = \frac{1}{N_g!} \frac{V_g^{N_g}}{(2\pi\hbar)^{3N_g}} (2\pi mkT)^{3N_g/2}, \\ F_g &= -kT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3N_g/2} V_g^{N_g}}{N_g! (2\pi\hbar)^{3N_g}} = kT \ln N_g! - N_g kT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V_g}{(2\pi\hbar)^3}. \end{aligned}$$

Скориставшись формулою Стірлінга $\ln N_g! \approx N_g(\ln N_g - 1)$ (при $N_g \gg 1$) та врахувавши рівняння стану ідеального газу $Pv_g = kT$ (воно впливає з отриманого виразу для F_g : $P = -(\partial F_g/\partial V_g)_{T, N_g}$), далі дістаємо:

$$\begin{aligned} F_g &= N_g kT \ln N_g - N_g kT - N_g kT \ln \frac{(2\pi m kT)^{3/2} V_g}{(2\pi\hbar)^3} = \\ &= -N_g kT - N_g kT \ln \frac{(2\pi m kT)^{3/2} v_g}{(2\pi\hbar)^3} = -N_g kT - N_g kT \ln \frac{(2\pi m kT)^{3/2} kT}{(2\pi\hbar)^3 P}, \end{aligned}$$

тобто

$$f_g = -Pv_g - kT \ln \frac{(2\pi m kT)^{3/2} kT}{(2\pi\hbar)^3 P}. \quad (5.4)$$

Підставивши (5.3) і (5.4) в (5.2), одержуємо рівняння

$$-kT \ln \frac{e^{-\varepsilon_0/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} = -kT \ln \frac{(2\pi m kT)^{3/2} kT}{(2\pi\hbar)^3 P},$$

звідки для тиску вздовж кривої співіснування тверде тіло–газ знаходимо:

$$P(T) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} (kT)^{5/2} e^{\varepsilon_0/kT} \left(1 - e^{-\hbar\omega/kT}\right). \quad (5.5)$$

У випадку низьких температур ($\hbar\omega \gg kT$) вираз (5.5) набирає вигляду

$$P(T) \simeq \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} (kT)^{5/2} e^{\varepsilon_0/kT}.$$

Звідси

$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{5P}{2T} - \frac{\varepsilon_0 P}{kT^2} = \frac{P}{kT^2} \left(|\varepsilon_0| + \frac{5}{2}kT\right).$$

Порівнюючи цей результат з (5.1), знаходимо низькотемпературне значення теплоти сублімації, обчисленої на одну частинку:

$$Q = |\varepsilon_0| + \frac{5}{2}kT.$$

Для високих температур ($\hbar\omega \ll kT$), скориставшись формулою $1 - e^{-\hbar\omega/kT} \simeq \hbar\omega/kT$, маємо:

$$P(T) \simeq \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \hbar\omega (kT)^{3/2} e^{\varepsilon_0/kT}.$$

Знайшовши похідну dP/dT від цього виразу та порівнявши її з (5.1), дістанемо високотемпературне значення теплоти сублімації (на одну частинку):

$$Q = |\varepsilon_0| + \frac{3}{2}kT.$$

Для довільних значень температури

$$Q = \frac{kT^2}{P} \left(\frac{dP}{dT}\right) = |\varepsilon_0| + \frac{5}{2}kT - \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Критична точка

Завдання 63. Знайдіть параметри критичної точки для:

а) рівняння стану Дітерічі

$$P = \frac{NRT}{V - N\beta} \exp\left(-\frac{N\alpha}{RTV}\right), \quad (5.6)$$

де α і β – параметри газу, N – кількість молів, R – універсальна газова стала;

б)* рівняння стану Ван-дер-Ваальса.

Розв'язання. Параметри критичної точки визначаються умовами

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (5.7)$$

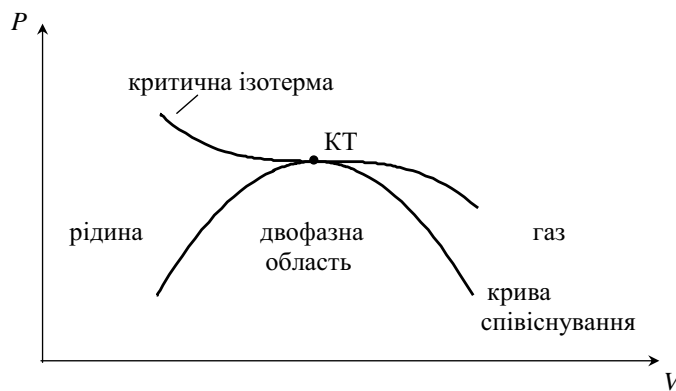


Рис. 63.1. Окіл критичної точки на фазовій діаграмі у площині (V, P) .

а) Для рівняння (5.6) перша умова дає:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= -\frac{NRT}{(V - N\beta)^2} \exp\left(-\frac{N\alpha}{RTV}\right) + \frac{NRT}{V - N\beta} \cdot \frac{N\alpha}{RTV^2} \exp\left(-\frac{N\alpha}{RTV}\right) = \\ &= \frac{NRT}{V - N\beta} \exp\left(-\frac{N\alpha}{RTV}\right) \left[-\frac{1}{V - N\beta} + \frac{N\alpha}{RTV^2}\right] = 0, \end{aligned}$$

звідки

$$-\frac{1}{V - N\beta} + \frac{N\alpha}{RTV^2} = 0. \quad (5.8)$$

Похідна $(\partial^2 P / \partial V^2)_T$ дорівнює сумі двох добутків – похідної за V від виразу перед квадратними дужками в $(\partial P / \partial V)_T$ на вираз у них і виразу перед квадратними дужками в $(\partial P / \partial V)_T$ на похідну за V від виразу в

цих дужках. У критичній точці, згідно з (5.8), вираз у квадратних дужках дорівнює нулю. Ураховуючи також, що множник перед квадратними дужками не дорівнює нулю, з другої умови (5.7) дістаємо:

$$\frac{1}{(V - N\beta)^2} - \frac{2N\alpha}{RTV^3} = 0. \quad (5.9)$$

Тепер розв'язуємо систему (5.8) і (5.9). Для цього з (5.8) знаходимо дріб $1/(V - N\beta)$ та підставляємо результат у (5.9). Після простих перетворень отримуємо співвідношення $V_c = N\alpha/2RT_c$. Підставивши його в (5.8), дістаємо, що $T_c = \alpha/4R\beta$, а, отже, $V_c = 2N\beta$. Ці значення далі підставляємо в рівняння (5.6) та знаходимо $P_c = \alpha/4e^2\beta^2$.

б)* Для рівняння стану Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2a}{V^2},$$

де a і b – параметри газу, аналогічним способом дістаємо: $P_c = a/27b^2$, $V_c = 3Nb$, $T_c = 8a/27Rb$.

Критична точка в моделі Ван-дер-Ваальса

Завдання 64. Для моделі газу Ван-дер-Ваальса знайдіть:

- рівняння критичної ізотерми, критичний індекс δ і критичну амплітуду D_0 ;
- рівняння критичної ізохори;
- температурну залежність ізотермічної стисливості на критичній ізохорі в однофазній області, критичний індекс γ і критичну амплітуду Γ ;
- форму кривої співіснування фаз в околі критичної точки, критичний індекс β і критичну амплітуду B_0 ;
- стрибок теплоємності при переході через критичну точку вздовж критичної ізохори, критичний індекс теплоємності α ;
- * температурну залежність ізотермічної стисливості вздовж кривої співіснування фаз.

Розв'язання. В околі критичної точки (КТ) для опису термодинамічного стану системи використовуються безрозмірні змінні

$$\pi = \frac{P - P_c}{P_c}, \quad \tau = \frac{T - T_c}{T_c}, \quad \omega = \frac{V - V_c}{V_c}, \quad (5.10)$$

які характеризують ступінь близькості до КТ. У цих змінних рівняння Ван-дер-Ваальса має вигляд

$$\pi = \frac{8\tau}{3\omega + 2} - \frac{3\omega^3}{(3\omega + 2)(\omega + 1)^2}. \quad (5.11)$$

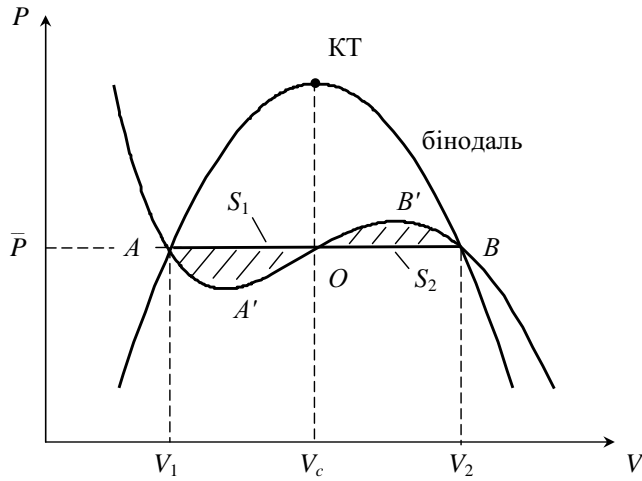


Рис. 64.1. Фазова діаграма для моделі Ван-дер-Ваальса в околі критичної точки.

а) Для критичної ізотерми $T = T_c$ маємо $\tau = 0$ і, отже,

$$\pi = -\frac{3\omega^3}{(3\omega + 2)(\omega + 1)^2}.$$

При $\omega \ll 1$ це рівняння набуває вигляду

$$\pi \simeq -\frac{3}{2}\omega^3. \quad (5.12)$$

Перейшовши від ω до нової безрозмірної змінної $\Delta\tilde{\rho} = (\rho - \rho_c)/\rho_c$, яка є мірою віддаленості густини ρ від критичного значення ρ_c , у цьому ж наближенні можемо записати:

$$\omega = \frac{V - V_c}{V_c} = \frac{\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_c}}{\frac{1}{\rho_c}} = \frac{\rho_c - \rho}{\rho} \simeq -\frac{\rho - \rho_c}{\rho_c} = -\Delta\tilde{\rho},$$

$$\pi = \frac{3}{2}(\Delta\tilde{\rho})^3. \quad (5.13)$$

Величини D_0 та δ визначаються співвідношенням

$$\pi = D_0 \text{sign}(\Delta\tilde{\rho}) |\Delta\tilde{\rho}|^\delta.$$

Порівнюючи його з формулою (5.13), знаходимо:

$$D_0 = \frac{3}{2}, \quad \delta = 3. \quad (5.14)$$

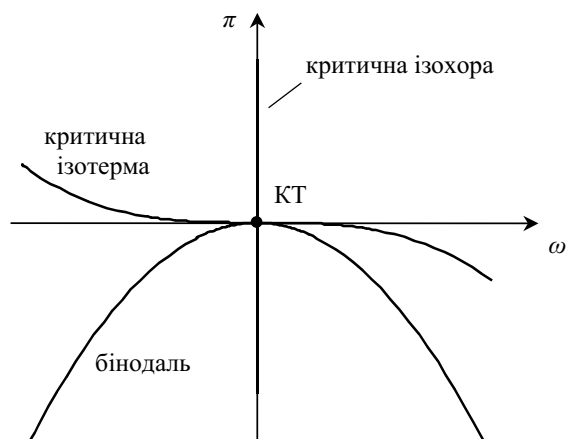


Рис. 64.2. Фазова діаграма та окремі термодинамічні шляхи у площині (ω, π) .

б) Для критичної ізохори $V = V_c$ маємо $\omega = 0$, тому

$$\pi = 4\tau. \quad (5.15)$$

в) За означенням, ізотермічна стисливість системи

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}.$$

В околі КТ це означення зручно переписати через змінні (5.10). Оскільки $V = V_c(1 + \omega)$, $dV = V_c d\omega$, $P = P_c(1 + \pi)$, $dP = P_c d\pi$, то

$$\beta_T = -\frac{1}{P_c(1 + \omega)} \left(\frac{\partial \omega}{\partial \pi} \right)_{\tau,N}.$$

Похідну в цій формулі обчислюємо, скориставшись термодинамічною рівністю

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial \pi} \right)_{\tau,N} = \left(\frac{\partial \pi}{\partial \omega} \right)_{\tau,N}^{-1}$$

та здиференціювавши обидві сторони рівняння стану (5.11) за змінною ω при сталому значенні змінної τ . Дістаємо:

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \omega} \right)_{\tau,N} = -3 \frac{8\tau}{(3\omega + 2)^2} - \frac{d}{d\omega} \left[\frac{3\omega^3}{(3\omega + 2)(1 + \omega)^2} \right] = -6\tau + O(|\tau\omega|, \omega^2),$$

де ми виписали явно лише головний внесок у шукану похідну в області $|\tau| \ll 1$ і $|\omega| \ll 1$. Зокрема, при $\omega = 0$ знаходимо:

$$\beta_T = \frac{1}{6P_c\tau}, \quad \omega = 0, \tau > 0. \quad (5.16)$$

Вираз (5.16) описує поведінку ізотермічної стисливості газу Ван-дер-Ваальса при наближенні до КТ з однофазної області вздовж критичної ізохори. Його зручно подати у вигляді

$$P_c \beta_T = \Gamma \tau^{-\gamma}, \quad \omega = 0, \quad \tau > 0, \quad (5.17)$$

де права частина не залежить від індивідуальних параметрів газу, тобто є універсальною для всіх газів, що описуються рівнянням Ван-дер-Ваальса. Схожі співвідношення використовуються і для опису критичної поведінки сприйнятливості інших конденсованих систем.

Параметри Γ і γ називаються відповідно критичною амплітудою та критичним індексом ізотермічної стисливості. Як впливає з (5.16), для моделі Ван-дер-Ваальса $\Gamma = 1/6$ і $\gamma = 1$.

г) Форму кривої співіснування фаз знаходимо за допомогою правила Максвелла. При $|\omega| \ll 1$, $|\pi| \ll 1$ з формули (5.11) (ураховуючи, що $\tau < 0$, тому $\tau = -|\tau|$) дістаємо:

$$\pi \simeq -4|\tau| + 6|\tau|\omega - \frac{3}{2}\omega^3 + \dots \quad (5.18)$$

Ми зберігаємо в цьому розкладі всі члени найнижчих порядків за $|\tau|$, які відтворюють критичну ізохору, критичну ізотерму та асимптотичну форму кривої співіснування (отримавши кінцевий результат (5.25) та повернувшись до розкладу (5.18), можемо переконатися, що в останньому справді утримано всі головні члени, порядок яких не перевищує $|\tau|^{3/2}$).

У двофазній області маємо два рівняння типу (5.18) – для газу і рідини. Об'єму V_1 відповідає значення $\omega_1 = (V_1 - V_c)/V_c < 0$, об'єму V_2 – значення $\omega_2 = (V_2 - V_c)/V_c > 0$. Тому при $\tau < 0$ тиск рідини

$$\pi_1 = -4|\tau| + 6|\tau|\omega_1 - \frac{3}{2}\omega_1^3, \quad (5.19)$$

тиск газу

$$\pi_2 = -4|\tau| + 6|\tau|\omega_2 - \frac{3}{2}\omega_2^3. \quad (5.20)$$

Відрізок реальної ізотерми, що лежить у двофазній області, горизонтальний, тобто значення тиску на ньому сталі. Прирівнявши $\pi_1 = \pi_2$, дістаємо одне рівняння для знаходження ω_1 і ω_2 як функцій τ . Потрібно мати ще одне рівняння – ним виступає правило Максвелла, згідно з яким площі фігур $AA'O$ і $OB'B$ (див. рис. 64.1) дорівнюють одна одній: $S_1 = S_2$. Звідси випливає, що площа під кривою $AA'OB'B$ дорівнює площі прямокутника під відрізком AB , тобто

$$\int_{V_1}^{V_2} P dV = \bar{P}(V_2 - V_1),$$

де $\bar{P} = P_1 = P_2$ – значення тиску на ізотермі-ізобарі.

Переходимо до змінних π і ω :

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} P_c(1 + \pi) d[V_c(1 + \omega)] = P_c(1 + \bar{\pi}) [V_c(1 + \omega_2) - V_c(1 + \omega_1)],$$

$$(\omega_2 - \omega_1) + \int_{\omega_1}^{\omega_2} \pi d\omega = (\omega_2 - \omega_1) + \bar{\pi}(\omega_2 - \omega_1),$$

тобто

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} \pi d\omega = \bar{\pi}(\omega_2 - \omega_1) \quad (5.21)$$

– правило Максвелла в координатах π , ω . Тут π – змінний тиск, який дається рівнянням Ван-дер-Ваальса, $\bar{\pi}$ – сталий тиск уздовж горизонтальної ділянки ізотерми.

Підставимо (5.18) у (5.21) та обчислимо інтеграл. Маємо:

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega \left(-4|\tau| + 6|\tau|\omega - \frac{3}{2}\omega^3 \right) = \bar{\pi}(\omega_2 - \omega_1),$$

$$-4|\tau|(\omega_2 - \omega_1) + 3|\tau|(\omega_2^2 - \omega_1^2) - \frac{3}{8}(\omega_2^4 - \omega_1^4) = \bar{\pi}(\omega_2 - \omega_1).$$

Скоротивши на $(\omega_2 - \omega_1)$, дістаємо:

$$-4|\tau| + 3|\tau|(\omega_1 + \omega_2) - \frac{3}{8}(\omega_1 + \omega_2)(\omega_1^2 + \omega_2^2) = \bar{\pi}.$$

Оскільки замість $\bar{\pi}$ можна взяти як π_1 , так і π_2 , можемо записати, скориставшись формулами (5.19) і (5.20), два такі рівняння:

$$\begin{aligned} -4|\tau| + 3|\tau|(\omega_1 + \omega_2) - \frac{3}{8}(\omega_1 + \omega_2)(\omega_1^2 + \omega_2^2) &= -4|\tau| + 6|\tau|\omega_1 - \frac{3}{2}\omega_1^3, \\ -4|\tau| + 3|\tau|(\omega_1 + \omega_2) - \frac{3}{8}(\omega_1 + \omega_2)(\omega_1^2 + \omega_2^2) &= -4|\tau| + 6|\tau|\omega_2 - \frac{3}{2}\omega_2^3. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Додамо ці рівняння та спростимо здобутий результат за допомогою формули

$$(a^3 + b^3) = (a + b)(a^2 - ab + b^2).$$

Маємо:

$$\begin{aligned} 6|\tau|(\omega_1 + \omega_2) - \frac{3}{4}(\omega_1 + \omega_2)(\omega_1^2 + \omega_2^2) &= 6|\tau|(\omega_1 + \omega_2) - \frac{3}{2}(\omega_1^3 + \omega_2^3), \\ -(\omega_1 + \omega_2)(\omega_1^2 + \omega_2^2) + 2(\omega_1^3 + \omega_2^3) &= 0, \\ (\omega_1 + \omega_2)(-\omega_1^2 - \omega_2^2 + 2\omega_1^2 - 2\omega_1\omega_2 + 2\omega_2^2) &= 0, \\ (\omega_1 + \omega_2)(\omega_1 - \omega_2)^2 &= 0. \end{aligned} \quad (5.23)$$

З рівняння (5.23) знаходимо, що $\omega_1 = \omega_2$ (цей результат не має фізичного змісту) або

$$\omega_1 = -\omega_2. \quad (5.24)$$

Підставляємо останній результат у (5.22). Дістаємо:

$$0 = 6|\tau|\omega_2 - \frac{3}{2}\omega_2^3, \quad \omega_2^2 = 4|\tau|,$$

звідки

$$\omega_2 = 2\sqrt{|\tau|}, \quad \omega_1 = -2\sqrt{|\tau|}. \quad (5.25)$$

Критична амплітуда і критичний індекс для рівняння бінодалі означаються співвідношенням

$$\Delta\tilde{\rho} = \pm B_0|\tau|^\beta. \quad (5.26)$$

Записуючи (5.25) у вигляді (5.26), знаходимо:

$$B_0 = 2, \quad \beta = \frac{1}{2}. \quad (5.27)$$

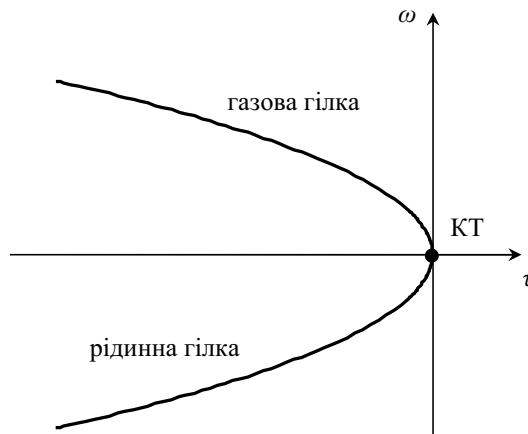


Рис. 64.3. Крива співіснування фаз (бінодаль) у координатах (τ, ω) .

д) Теплоємність

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (5.28)$$

де враховано, що при $V = \text{const}$ з першого начала термодинаміки $\delta Q = dU$.

Внутрішня енергія одного моля газу Ван-дер-Ваальса

$$U = U_0 - \frac{a}{V}, \quad (5.29)$$

де $U_0 = U_0(T)$ – “ідеальногазовий” внесок. Аналізуємо U та її температурну похідну у двох областях: однофазній (при $\tau > 0$) та двофазній (при $\tau < 0$).

В однофазній області

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_0}{\partial T}\right)_V = C_V^{(0)}, \quad \tau > 0,$$

тобто теплоємність газу Ван-дер-Ваальса збігається з теплоємністю ідеального газу.

У двофазній області маємо газ та рідину. Згідно з правилом важеля, при заданому загальному об'ємі системи V частка рідини становить $x = (V_2 - V)/(V_2 - V_1)$, частка пари $(1-x) = (V - V_1)/(V_2 - V_1)$. Тому повна внутрішня енергія двофазної системи

$$U = x \left(U_0 - \frac{a}{V_1} \right) + (1-x) \left(U_0 - \frac{a}{V_2} \right).$$

Знайдемо x для критичної ізохори $V = V_c$. Ураховуючи (5.25), маємо:

$$x = \frac{V_2 - V_c}{V_2 - V_1}, \quad (1-x) = \frac{V_c - V_1}{V_2 - V_1}, \quad \frac{x}{1-x} = -\frac{\omega_2}{\omega_1} = 1, \quad x = 1-x, \quad x = \frac{1}{2}.$$

Тому

$$\begin{aligned} U &= U_0 - \frac{a}{2V_c} \left(\frac{1}{1+\omega_1} + \frac{1}{1+\omega_2} \right) = U_0 - \frac{a}{2V_c} \left(\frac{1}{1-\omega_2} + \frac{1}{1+\omega_2} \right) = \\ &= U_0 - \frac{a}{V_c} \frac{1}{1-\omega_2^2}, \end{aligned}$$

тобто

$$U = U_0 - \frac{a}{V_c} \frac{1}{1+4\tau}. \quad (5.30)$$

Звідси

$$\begin{aligned} C_V(\tau < 0) &= C_V^{(0)} - \frac{a}{V_c} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{1+4\tau} \right) = C_V^{(0)} - \frac{a}{V_c T_c} \frac{d}{d\tau} \frac{1}{(1+4\tau)} = \\ &= C_V^{(0)} + \frac{4a}{V_c T_c} \frac{1}{(1+4\tau)^2}. \end{aligned}$$

Оскільки для одного моля

$$\frac{4a}{V_c T_c} = \frac{4a}{3b \cdot (8a/27Rb)} = \frac{9}{2}R,$$

то можемо записати ($\tau \rightarrow 0$):

$$C_V(\tau < 0) = C_V^{(0)} + \frac{9}{2}R.$$

Отже, теплоємність газу Ван-дер-Ваальса має на критичній ізохорі стрибок: для одного моля

$$C_V(\tau > 0) - C_V(\tau < 0) = -\frac{9}{2}R. \quad (5.31)$$

Відповідно, критичний індекс теплоємності

$$\alpha = 0.$$

Модель Вейса

Завдання 65. Згідно з гіпотезою Вейса (1907 р.), додатково до зовнішнього магнітного поля \mathcal{H} на магнітні моменти атомів феромагнетика діє внутрішнє “молекулярне” поле H' , спричинене частковою орієнтацією моментів унаслідок взаємодії між собою і пропорційне намагніченості феромагнетика M : $H' = \gamma M$, де γ – стала.

а) Покажіть, що намагніченість феромагнетика в цій моделі визначається трансцендентним рівнянням

$$M = M_0 \mathcal{L} \left(\frac{\gamma m M}{kT} + \frac{m \mathcal{H}}{kT} \right), \quad (5.32)$$

де

$$\mathcal{L}(x) = \operatorname{cth}(x) - \frac{1}{x}$$

– функція Ланжевена, M_0 – намагніченість насичення феромагнетика, яку він має у граничному випадку, коли всі його магнітні моменти, кожний величиною m , напрямлені паралельно.

б) Доведіть, що рівняння (5.32) передбачає існування при $\mathcal{H} = 0$ і температурах $T < T_c = \gamma m M_0 / 3k$ стану з ненульовою спонтанною намагніченістю, тобто фазового переходу парамагнетик–феромагнетик при температурі (Кюрі) T_c .

в) Знайдіть критичні індекси β і δ , які описують поведінку безрозмірного параметра порядку $\eta = M/M_0$ як функції, відповідно, температури в нульовому магнітному полі та магнітного поля у критичній точці.

Розв'язання. а) На магнітні моменти атомів феромагнетика діє ефективне магнітне поле $H = \mathcal{H} + \gamma M$. Далі залишається скористатися результатами завдання 23 (чи 34), замінивши в них зовнішнє поле на ефективне.

б) Аналізуємо трансцендентне рівняння

$$\eta = \mathcal{L} \left(\frac{\gamma m M_0}{kT} \eta \right).$$

Тангенс кута нахилу дотичної до графіка правої частини в точці $\eta = 0$ дорівнює $\gamma m M_0 / 3kT$. Якщо він перевищує одиницю, рівняння має нетривіальний розв'язок $\eta \neq 0$. У супротивному випадку існує лише тривіальний розв'язок $\eta = 0$.

Проілюструйте сказане графічно.

в) Перепишемо рівняння (5.32) у вигляді

$$\eta = \mathcal{L} \left(\frac{3T_c}{T} \eta + \frac{m \mathcal{H}}{kT} \right). \quad (5.33)$$

При наближенні до КТ параметр порядку $\eta \rightarrow 0$, тобто є малим. Щоб знайти β і δ , треба розвинути $\mathcal{L}(x)$ у ряд за малою змінною x , обмежившись при цьому кількома першими ненульовими членами. Оскільки при $x \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \text{cth}x &= \frac{\text{ch}x}{\text{sh}x} = \frac{1 + \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{24} + \dots}{x + \frac{x^3}{6} + \frac{x^5}{120} + \dots} = \frac{1}{x} \frac{1 + \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{24} + \dots}{1 + \frac{x^2}{6} + \frac{x^4}{120} + \dots} = \\ &= \frac{1}{x} \left(1 + \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{24} + \dots \right) \left(1 - \frac{x^2}{6} - \frac{x^4}{120} + \frac{x^4}{36} + \dots \right) = \\ &= \frac{1}{x} \left(1 - \frac{x^2}{6} - \frac{x^4}{120} + \frac{x^4}{36} + \frac{x^2}{2} - \frac{x^4}{12} + \frac{x^4}{24} + \dots \right) = \frac{1}{x} \left(1 + \frac{x^2}{3} - \frac{x^4}{45} + \dots \right), \end{aligned}$$

для $\mathcal{L}(x)$ при $x \rightarrow 0$ дістаємо:

$$\mathcal{L}(x) = \frac{1}{3}x - \frac{1}{45}x^3 + \dots \quad (5.34)$$

Знайдемо критичний індекс β . При $\mathcal{H} = 0$ і $\eta \rightarrow 0$ за допомогою (5.33) і (5.34) маємо:

$$\eta = \mathcal{L}\left(\frac{3T_c}{T}\eta\right) = \frac{1}{3}\left(\frac{3T_c}{T}\eta\right) - \frac{1}{45}\left(\frac{3T_c}{T}\eta\right)^3 + \dots = \frac{T_c}{T}\eta - \frac{3}{5}\left(\frac{T_c}{T}\right)^3\eta^3 + \dots,$$

звідки

$$\begin{aligned} \frac{3}{5}\left(\frac{T_c}{T}\right)^3\eta^2 &\simeq \left(\frac{T_c}{T} - 1\right), \\ \eta^2 &\simeq \frac{5T^3}{3T_c^3} \frac{T_c - T}{T} = \frac{5T^2}{3T_c^2} \frac{T_c - T}{T_c} = \frac{5T^2}{3T_c^2} |\tau|, \\ \eta &\simeq \sqrt{\frac{5}{3}} |\tau|^{1/2}, \quad \beta = \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (5.35)$$

Тепер знаходимо критичний індекс δ . При $T = T_c$ і $\mathcal{H} \rightarrow 0$ з (5.33) і (5.34) дістаємо

$$\eta = \frac{1}{3}\left(3\eta + \frac{m\mathcal{H}}{kT_c}\right) - \frac{1}{45}\left(3\eta + \frac{m\mathcal{H}}{kT_c}\right)^3 + \dots,$$

звідки

$$\begin{aligned} \eta &= \eta + \frac{m}{3kT_c}\mathcal{H} - \frac{3}{5}\eta^3 + \dots, \\ \mathcal{H} &\simeq \frac{9kT_c}{5m}\eta^3, \quad \eta \simeq \left(\frac{5m}{9kT_c}\right)^{1/3} \mathcal{H}^{1/3}, \quad \delta = 3. \end{aligned} \quad (5.36)$$

Модель Ізінга

Завдання 66*. У наближенні Брегга–Вільямса для моделі Ізінга конфігураційні частини енергії та ентропії феромагнетика мають вигляд

$$E = -\frac{1}{2}N J z \eta^2, \quad (5.37)$$

$$S = -Nk \left[\frac{1+\eta}{2} \ln \frac{1+\eta}{2} + \frac{1-\eta}{2} \ln \frac{1-\eta}{2} \right], \quad (5.38)$$

де N – загальна кількість спінів у вузлах кристалічної ґратки, z – кількість найближчих сусідів, $J > 0$ – обмінний інтеграл, $\eta = M/M_0$ – параметр дальнього порядку. Виходячи з цих виразів:

- а) знайдіть рівняння стану феромагнетика;
- б) покажіть, що при температурах $T < T_c = Jz/k$ він має ненульову спонтанну намагніченість;
- в) визначте температурну залежність η в околі T_c при наближенні до неї знизу;
- г) дослідіть температурну поведінку конфігураційної частини теплоємності феромагнетика в околі T_c ;
- д) запишіть наближений вираз для вільної енергії феромагнетика з точністю до членів четвертого порядку за η .

Розв'язання. а) Частка вільної енергії феромагнетика, яка пов'язана з орієнтацією спінів, $F = E - TS$. Оскільки кількість спінів та об'єм феромагнетика в моделі фіксовані, то умова термодинамічної рівноваги має вигляд $(\partial F/\partial \eta)_T = 0$. Вона дає рівняння

$$\frac{Jz}{kT} \eta = \frac{1}{2} \ln \frac{1+\eta}{1-\eta},$$

яке зручно подати у вигляді

$$\eta = \text{th} \left(\frac{Jz}{kT} \eta \right). \quad (5.39)$$

б) Перепишемо рівняння стану (5.39) у безрозмірному вигляді $ax = \text{th} x$, де $a \equiv kT/Jz$, $x \equiv Jz\eta/kT$. Ураховуючи, що тангенс кута нахилу дотичної до функції $\text{th} x$ у точці $x = 0$ дорівнює одиниці, бачимо (див. рис. 66.1), що при $a > 1$ воно не має жодних розв'язків, крім тривіального. Нетривіальний розв'язок, який відповідає певному (при заданій температурі T) значенню $\eta \neq 0$, з'являється при $a < 1$, тобто при $T < Jz/k \equiv T_c$ (T_c – температура Кюрі).

в) При наближенні до T_c з області більш низьких температур $\eta \rightarrow 0$, тобто є малим параметром. Розвиваючи праву частину рівняння (5.39) у ряд за ним та обмежуючись першими двома членами, дістаємо:

$$\eta \simeq \sqrt{3} |\tau|^{1/2}, \quad \tau = \frac{T - T_c}{T_c}.$$

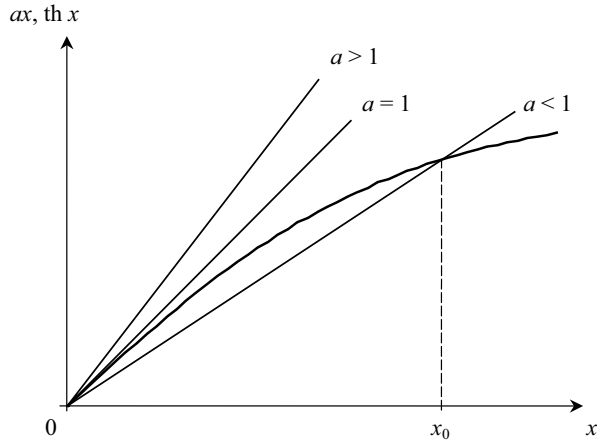


Рис. 66.1. Графічний аналіз рівняння $ax = \text{th } x$. При заданому значенні a нетривіальний розв'язок x_0 існує лише за умови, що $a < 1$.

г) Маємо:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} = -NJz \eta \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_N.$$

З (5.39) при фіксованому N знаходимо:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial T} &= \frac{1}{\text{ch}^2 \left(\frac{T_c}{T} \eta \right)} \left(-\frac{T_c}{T^2} \eta + \frac{T_c}{T} \frac{\partial \eta}{\partial T} \right), \\ \frac{\partial \eta}{\partial T} \left[1 - \frac{T_c}{T} \frac{1}{\text{ch}^2 \left(\frac{T_c}{T} \eta \right)} \right] &= -\frac{T_c}{T^2} \frac{\eta}{\text{ch}^2 \left(\frac{T_c}{T} \eta \right)}, \\ \eta \frac{\partial \eta}{\partial T} &= -\frac{T_c}{T^2} \frac{\eta^2}{\text{ch}^2 \left(\frac{T_c}{T} \eta \right) - \frac{T_c}{T}}. \end{aligned}$$

Отже,

$$C_V = NJz \frac{T_c}{T^2} \frac{\eta^2}{\text{ch}^2 \left(\frac{T_c}{T} \eta \right) - \frac{T_c}{T}} = Nk \frac{\phi^2}{\text{ch}^2 \phi - \phi / \text{th } \phi}, \quad \phi \equiv \frac{T_c}{T} \eta. \quad (5.40)$$

Дослідимо поведінку теплоємності (5.40) при різних значеннях температури.

1) При $T \rightarrow 0$ маємо: $\phi \rightarrow \infty$, $\text{ch}^2 \phi \simeq e^{2\phi}/4$ і $\phi / \text{th } \phi \rightarrow \phi$. Відповідно,

$$C_V \simeq 4Nk\phi^2 e^{-2\phi} = 4Nk \left(\frac{T_c}{T} \eta \right)^2 e^{-\frac{2T_c}{T} \eta} \rightarrow 0.$$

2) При $T \rightarrow T_c - 0$ (наближаємося до точки Кюрі знизу) $\phi \rightarrow 0$, тому для знаменника дроби (5.40) дістаємо:

$$\text{ch}^2 \phi - \frac{\phi}{\text{th } \phi} = 1 + \phi^2 + \dots - \frac{\phi}{\phi - \frac{1}{3}\phi^3 + \dots} = 1 + \phi^2 + \dots - \left(1 + \frac{1}{3}\phi^2 + \dots \right) \simeq \frac{2}{3}\phi^2.$$

У цьому граничному випадку

$$C_V \simeq \frac{3}{2}Nk.$$

3) При $T > T_c$ маємо $\eta = 0$ і

$$C_V = 0.$$

Особливості температурної поведінки C_V демонструє рис. 66.2. Вона відповідає фазовому переходу другого роду.

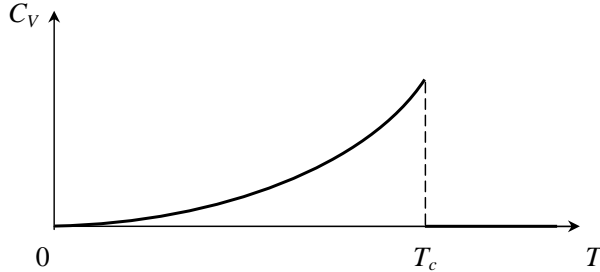


Рис. 66.2. Температурна поведінка конфігураційної частини теплоємності ізінговського феромагнетика в наближенні Брегга–Вільямса.

д) Розвинувши F у ряд за степенями η , знаходимо, що вільна енергія феромагнетика в околі точки Кюрі має структуру

$$F \simeq F_0 + \frac{1}{2}Nk(T - T_c)\eta^2 + \frac{1}{12}NkT\eta^4,$$

де F_0 – величина, практично нечутлива до точки Кюрі (і яка включає внески неспінових ступенів вільності).

При наявності зовнішнього магнітного поля \mathcal{H} до правих частин E і F треба додати вираз $-M_0\eta\mathcal{H}$ (потенціальну енергію спінів у полі). Дослідіть самостійно, як поле \mathcal{H} впливає на розглянутий фазовий перехід.

Зауваження Вирази (5.37) і (5.38) отримуємо наступним чином.

У моделі Ізінга магнетик розглядається як кристалічна ґратка, в усіх N вузлах якої знаходяться магнітні моменти – “спіни” s_i ($i = 1, 2, \dots, N$), які можуть бути напрямлені лише вгору (позначимо їх кількість через N_\uparrow) або вниз (N_\downarrow , $N_\uparrow + N_\downarrow = N$), набуваючи значень відповідно $+1$ та -1 . Взаємодія між спінами має обмінну природу й описується “гамільтоніаном”

$$H = - \sum_{i < j} J_{ij} s_i s_j, \quad (5.41)$$

де J_{ij} – інтеграл обмінної взаємодії між спінами s_i та s_j , розташованими у вузлах з номерами i та j . При наявності зовнішнього магнітного поля h (у відповідних одиницях) до правої частини формули (5.41) додають член виду $-h \sum_i s_i$.

Підхід Бреґга–Вільямса до аналізу моделі (5.41) базується на двох основних припущеннях: 1) вважають, що кожний спін взаємодіє лише з найближчими сусідами (кількістю z); 2) нехтують, що насправді неправильно, кореляціями між орієнтаціями сусідніх спінів (тобто ближнім порядком). Тоді статистичне середнє добутку будь-яких двох змінних s_i та s_j , що відповідають різним вузлам $i \neq j$, зводиться до добутку їх середніх: $\langle s_i s_j \rangle = \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle$. Це означає перехід до наближення середнього поля, коли вважається, що спіни створюють у системі деяке однорідне ефективне поле, яке ці ж спіни й упорядковує по всій системі. Кількісною характеристикою упорядкування виступає величина $\langle s_i \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i = (N_\uparrow - N_\downarrow) / N = M / M_0 \equiv \eta$ – параметр дальнього порядку.

Конфігураційна (пов'язана з орієнтаціями спінів) енергія системи обчислюється як середнє значення гамільтоніана Ізінга (5.41). З огляду на вказані наближення

$$E = \left\langle - \sum'_{i<j} J s_i s_j \right\rangle = -J \sum'_{i<j} \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle = -\frac{1}{2} J N z \eta^2,$$

де враховано, що підсумовування ведеться за найближчими сусідами, а загальна кількість пар сусідніх спінів дорівнює $Nz/2$. Для простоти, енергію обмінної взаємодії $J > 0$ вважаємо однаковою для всіх таких пар. Ненульове поле h дає в E додатковий внесок $-hN\eta$.

Конфігураційна ентропія системи спінів обчислюється за формулою $S = k \ln W$, де W – кількість фізично різних мікростанів системи – конфігурацій спінів – при заданому значенні параметра η . У наближенні Бреґга–Вільямса всі такі конфігурації рівноправні, тому W дорівнює кількості способів, якими N_\uparrow спінів, напрямлених угору, і N_\downarrow спінів, напрямлених униз, можна розмістити по $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ вузлах ґратки: $W = N! / (N_\uparrow! N_\downarrow!)$. Ураховуючи формулу Стірлінга, при $N_\uparrow, N_\downarrow \gg 1$ дістаємо:

$$S = -kN \left[\frac{N_\uparrow}{N} \ln \frac{N_\uparrow}{N} + \frac{N_\downarrow}{N} \ln \frac{N_\downarrow}{N} \right].$$

Залишилося скористатися співвідношеннями $N_\uparrow/N = (1 + \eta)/2$ та $N_\downarrow/N = (1 - \eta)/2$.

Модель Ландау для ізотропного магнетика

Завдання 67. У рамках теорії Ландау для однорідного ізотропного магнетика поблизу точки Кюрі визначте:

- а) спонтанну намагніченість як функцію температури;
- б) термодинамічний потенціал, ентропію та об'єм у парамагнітній і ферромагнітній фазах, стрибки ентропії й об'єму в точці Кюрі;
- в) стрибки теплоємності і стисливості в точці Кюрі;
- г) магнітну сприйнятливість в обох фазах.

Розв'язання. а) Згідно з теорією Ландау, термодинамічний потенціал магнетика Φ в області фазового переходу парамагнетик–феромагнетик можна розглядати як функцію його звичайних змінних T , P та додаткової змінної – намагніченості \mathbf{M} , яка для магнетика виступає параметром порядку і сама є функцією змінних T і P . В околі точки переходу намагніченість є малою величиною, тому потенціал Φ можна розвинути в ряд за степенями \mathbf{M} . Обмежившись членами до четвертого порядку включно, для однорідного ізотропного магнетика можна записати

$$\Phi(T, P, M) = \Phi_0(T, P) + \frac{A(T, P)}{2}M^2 + \frac{B(T, P)}{4}M^4, \quad (5.42)$$

де, з огляду на ізотропність системи, опущено лінійний і кубічний за \mathbf{M} члени та явно вказано на залежність потенціалу лише від модуля намагніченості M (потенціал Φ повинен залишатися інваріантним відносно перетворень інверсії $M_i \rightarrow -M_i$ та однаково залежати від компонент M_i намагніченості).

Залежність M від змінних T і P визначається з умови мінімуму потенціалу (5.42). Остання включає умову термодинамічної рівноваги системи

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial M} \right)_{T, P} = 0 \quad (5.43)$$

та умову стійкості цієї рівноваги

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial M^2} \right)_{T, P} > 0. \quad (5.44)$$

Рівняння (5.43) дозволяє знайти M як функцію параметрів A і B , а нерівність (5.44) – строгі обмеження на ці параметри, які уможливають подальші припущення відносно поведінки A і B у площині (T, P) . Як результат, удається деталізувати структуру Φ як функції T , P та дослідити бажані величини. Перейдемо до відповідного аналізу.

Для потенціалу (5.42) дістаємо:

$$M [A(T, P) + B(T, P)M^2] = 0, \quad (5.45)$$

$$A(T, P) + 3B(T, P)M^2 > 0. \quad (5.46)$$

Рівняння (5.45) має два розв'язки:

$$M = 0, \quad M = \sqrt{-\frac{A}{B}}. \quad (5.47)$$

Перший відповідає парамагнітній фазі магнетика, другий – феромагнітній.

Підставивши (5.47) у (5.46), бачимо, що парамагнітна фаза стійка за умови $A > 0$, а феромагнітна – за умови $-2A > 0$, тобто $A < 0$, та при $B > 0$ (інакше другий розв'язок (5.47) буде комплексним). При виконанні

протилежних нерівностей фази є нестійкими (парамагнітна – при $A < 0$, феромагнітна – при $A > 0$). Отже, при переході через точку Кюрі (а точніше – лінію точок переходу $T_c = T_c(P_c)$ у площині (T, P)) коефіцієнт A змінює свій знак, тобто в самій цій точці $A(T_c, P_c) = 0$. Припустивши, що парамагнітній фазі відповідає область температур $T > T_c$, феромагнітній – $T < T_c$, прийнемо, що в околі точки Кюрі

$$A(T, P_c) \simeq \alpha(T - T_c), \quad \alpha \equiv \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{T_c, P_c} > 0. \quad (5.48)$$

Тоді з (5.47) для намагніченості у феромагнітній фазі дістаємо:

$$M = \sqrt{\frac{\alpha}{B(T_c, P_c)}} (T_c - T)^{1/2} = \sqrt{\frac{\alpha T_c}{B(T_c, P_c)}} |\tau|^{1/2}.$$

Отже: при наближенні до точки Кюрі намагніченість феромагнітної фази спадає до нуля (див. рис. 67.1); критичний індекс намагніченості $\beta = 1/2$.

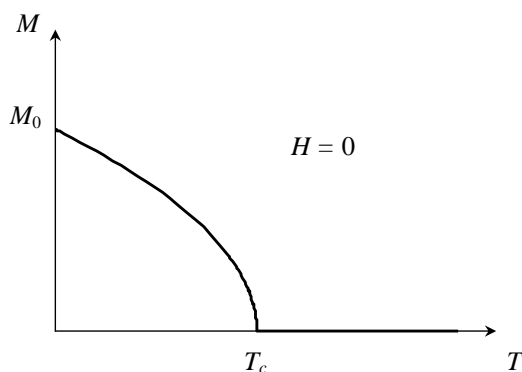


Рис. 67.1. Температурна залежність спонтанної намагніченості ізотропного магнетика в околі точки Кюрі.

Зауваження. Виходячи за межі чисто термодинамічної теорії, від розкладів типу (5.42) додатково вимагають, щоб вони задовольняли умову стійкості системи відносно значних флуктуацій. Для виразу (5.42) вона зводиться до умови позитивної визначеності внеску четвертого порядку, тобто виконання нерівності $B(T, P) > 0$ в усій області фазового переходу.

б) Підставивши (5.47) у (5.42), знаходимо термодинамічний потенціал магнетика в парамагнітній (індекс 1) та феромагнітній (індекс 2) фазах. Далі обчислюємо його перші похідні – ентропію S та об'єм V магнетика – в обох фазах. Дістаємо:

$$\Phi_1 = \Phi_0(T, P), \quad S_1 = - \left(\frac{\partial \Phi_0}{\partial T} \right)_P \equiv S_0, \quad V_1 = \left(\frac{\partial \Phi_0}{\partial P} \right)_T \equiv V_0, \quad (5.49)$$

$$\Phi_2 = \Phi_0(T, P) - \frac{A^2(T, P)}{4B(T, P)},$$

$$S_2 = S_0 + \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{A^2(T, P)}{4B(T, P)} \right]_P, \quad V_2 = V_0 - \left[\frac{\partial}{\partial P} \frac{A^2(T, P)}{4B(T, P)} \right]_T. \quad (5.50)$$

З цих формул знаходимо різниці ентропій та об'ємів фаз у точці переходу (штрихи означають частинні похідні за нижніми індексами, T або P):

$$\Delta S = (S_2 - S_1)|_{T=T_c, P=P_c} = \frac{A(2A'_T B - AB'_T)}{4B^2} \Big|_{T=T_c, P=P_c}, \quad (5.51)$$

$$\Delta V = (V_2 - V_1)|_{T=T_c, P=P_c} = -\frac{A(2A'_P B - AB'_P)}{4B^2} \Big|_{T=T_c, P=P_c}. \quad (5.52)$$

Оскільки $A(T_c, P_c) = 0$, то ці різниці обертаються в нуль – перехід парамагнетик–ферромагнетик не є фазовим переходом першого роду.

в) Диференціюючи у формулах (5.49) і (5.50) ентропії за температурою, об'єми – за тиском, знаходимо теплоємності та стисливості фаз магнетика:

$$C_{P1} = T \left(\frac{\partial S_0}{\partial T} \right)_P \equiv C_{P0}, \quad \beta_{T1} = -\frac{1}{V_1} \left(\frac{\partial V_0}{\partial P} \right)_T,$$

$$C_{P2} = C_{P0} + T \left[\frac{\partial^2}{\partial T^2} \frac{A^2(T, P)}{4B(T, P)} \right]_P, \quad \beta_{T2} = -\frac{1}{V_2} \left(\frac{\partial V_0}{\partial P} \right)_T + \frac{1}{V_2} \left[\frac{\partial^2}{\partial P^2} \frac{A^2(T, P)}{4B(T, P)} \right]_T.$$

Ураховуючи (5.48) та результати б), бачимо, що в точці переходу їх різниці мають скінченні значення:

$$\Delta C_P = (C_{P2} - C_{P1})|_{T=T_c, P=P_c} = T_c \left(\frac{A_T'^2}{2B} \right)_{T=T_c, P=P_c} = \frac{T_c \alpha^2}{2B(T_c, P_c)},$$

$$\Delta \beta_T = (\beta_{T2} - \beta_{T1})|_{T=T_c, P=P_c} = \frac{1}{V_c} \left(\frac{A_P'^2}{2B} \right)_{T=T_c, P=P_c}.$$

Таким чином, у точці переходу парамагнетик–ферромагнетик теплоємність та ізотермічна стисливість магнетика мають стрибки – перехід належить до фазових переходів другого роду. При $B(T_c, P_c) > 0$ з отриманих формул випливає, що ці величини мають більші значення у ферромагнітній фазі, ніж у парамагнітній.

г) Магнітна сприйнятливість ізотропного магнетика означається як похідна

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T, P; H=0}, \quad (5.53)$$

де H – внутрішнє магнітне поле. Щоб її знайти, спробуємо встановити структуру ефективного термодинамічного потенціалу для магнетика при наявності поля H . Для цього скористаємося термодинамічним потенціалом

(одиниці об'єму) $\tilde{\varphi}^* = \varphi^* - MH$, для якого незалежними змінними є T , P і H ; тут $\varphi^* = \varphi - \frac{1}{8\pi}H^2$ – термодинамічний потенціал (одиниці об'єму) магнетика як функція T , P і M (при наявності поля H).

При обчисленні χ нас цікавить граничний випадок $H \rightarrow 0$. У цій ситуації намагніченість в околі точки Кюрі все ще залишається малою, а тому потенціал φ^* можна розвинути в ряд виду (5.42), хоч і з іншими коефіцієнтами. Для потенціалу $\tilde{\Phi}^* = V\tilde{\varphi}^*$ усього магнетика дістаємо:

$$\tilde{\Phi}^*(T, P, H) = \tilde{\Phi}_0^*(T, P) + V \left[\frac{a(T, P)}{2}M^2 + \frac{b(T, P)}{4}M^4 - MH \right]. \quad (5.54)$$

Будемо розглядати (5.54) як модельний потенціал у теорії Ландау. Тоді коефіцієнти $a(T, P)$ та $b(T, P)$ повинні при $H = 0$ переходити в $A(T, P)/V$ та $B(T, P)/V$, а умова термодинамічної рівноваги має вигляд

$$\left(\frac{\partial \tilde{\Phi}^*}{\partial M} \right)_{T, P, H} = 0.$$

У наближенні, коли магнітострикцією (залежністю об'єму магнетика від поля) можна знехтувати, вона дає рівняння

$$M [a(T, P) + b(T, P)M^2] = H. \quad (5.55)$$

При $H \neq 0$ існують лише нетривіальні розв'язки цього рівняння – при довільних температурах реалізується лише одна фаза з ненульовою намагніченістю (дослідіть самостійно властивості розв'язків (5.55) при виконанні умови стійкості $(\partial^2 \Phi / \partial M^2)_{T, P, H} > 0$). Таким чином, магнітне поле “руйнує” фазовий перехід парамагнетик–феромагнетик.

Здиференціювавши обидві частини (5.55) за H , знаходимо:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T, P} [a(T, P) + 3b(T, P)M^2] = 1,$$

$$\chi = \frac{V}{A(T, P) + 3B(T, P)M^2}.$$

Підставивши в останню формулу значення намагніченості (5.47) та скориставшись формулою (5.48), бачимо, що в околі точки Кюрі для парамагнітної фази

$$\chi_1 = \frac{V}{A(T, P_c)} \simeq \frac{V}{\alpha(T - T_c)},$$

а для феромагнітної –

$$\chi_2 = -\frac{V}{2A(T, P_c)} \simeq \frac{V}{2\alpha(T_c - T)}.$$

Обидві формули можна подати у вигляді (закон Кюрі)

$$\chi = \Gamma |\tau|^{-\gamma},$$

де Γ і γ – критична амплітуда і критичний індекс магнітної сприйнятливості системи. Для моделі Ландау відношення критичних амплітуд сприйнятливості

вості парамагнітної та феромагнітної фаз, а також значення критичного індексу сприйнятливості в обох фазах мають універсальні значення:

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = 2, \quad \gamma = 1.$$

Поведінку χ при наближенні до точки Кюрі ілюструє рис. 67.2.

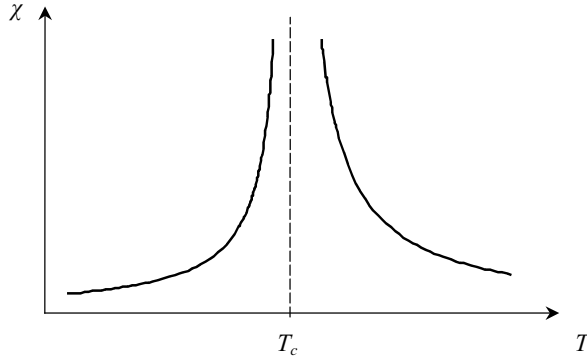


Рис. 67.2. Температурна залежність магнітної сприйнятливості ізотропного магнетика в околі точки Кюрі.

Зауваження. Наведемо кілька фактів з термодинаміки магнетиків і діелектриків. Для простоти, обмежимося випадком, коли об'єм V і кількість молів N речовини є сталими.

1) Елементарна робота, яку потрібно здійснити над однорідною ізотропною речовиною об'ємом V , щоб створити в ній однорідне магнітне поле H та одночасно намагнітити її на величину dM , дається виразом

$$\delta A' = d\left(\frac{VH^2}{8\pi}\right) + HdM = \frac{VH}{4\pi}dB, \quad (5.56)$$

де $M = VM$ і M – повний магнітний момент і намагніченість речовини, $B = H + 4\pi M$ – магнітна індукція в ній. Тому основна термодинамічна рівність для магнетика набуває вигляду

$$dU = TdS - PdV + d\left(\frac{VH^2}{8\pi}\right) + HdM = TdS - PdV + \frac{VH}{4\pi}dB. \quad (5.57)$$

Природними змінними для функції U є, очевидно, S , V і B .

2) Від внутрішньої енергії U зручно перейти до функції $U^* = U - \left(\frac{VH^2}{8\pi}\right)$. При такому переході зміщується рівень відліку для енергії U^* , але сам формалізм термодинаміки не змінюється. Зокрема, з формули (5.57) маємо повний диференціал

$$dU^* = TdS - PdV + HdM = TdS - PdV + VHdM.$$

Природними змінними для функції U^* виступають S , V і M (чи M).

3) На основі функцій U і U^* за допомогою перетворень Лежандра можна побудувати набір нових термодинамічних потенціалів, які є функціями інших незалежних змінних, але зберігають всю термодинамічну інформацію про систему. Наприклад, можемо ввести:

а) термодинамічний потенціал $\Phi = U - TS + PV$ як функцію T , P і B :

$$d\Phi = -SdT + VdP + \frac{VH}{4\pi}dB;$$

б) термодинамічний потенціал $\tilde{\Phi} = \Phi - \frac{V}{4\pi}HB$ як функцію T , P і H :

$$d\tilde{\Phi} = -SdT + VdP - \frac{VB}{4\pi}dH;$$

в) термодинамічний потенціал $\Phi^* = U^* - TS + PV = \Phi - \left(\frac{VH^2}{8\pi}\right)$ як функцію T , P і \mathcal{M} (чи M):

$$d\Phi^* = -SdT + VdP + Hd\mathcal{M} = -SdT + VdP + VHdM;$$

г) термодинамічний потенціал $\tilde{\Phi}^* = \Phi^* - HM$ як функцію T , P і H :

$$d\tilde{\Phi}^* = -SdT + VdP - MdH.$$

Вибір незалежних змінних та відповідного потенціалу визначається умовами конкретної задачі.

4) Схожі за формою співвідношення справджуються і для діелектриків. Зокрема, елементарна робота, яку треба здійснити над однорідним ізотропним діелектриком (об'ємом V), щоб створити в ньому однорідне поле E та одночасно поляризувати його на величину $d\mathcal{P}$, дається формулою

$$\delta A' = d\left(\frac{VE^2}{8\pi}\right) + Ed\mathcal{P} = \frac{VE}{4\pi}dD,$$

де $\mathcal{P} = VP$ і P – повний дипольний момент і поляризація діелектрика, $D = E + 4\pi P$ – електрична індукція в ньому.

Виведіть самостійно аналоги решти формул, наведених вище для магнетиків.

Системи зі скалярним параметром порядку

Завдання 68*. Для системи зі скалярним параметром порядку η найбільш загальний вираз для розкладу термодинамічного потенціалу за степенями η до четвертого порядку включно має вигляд

$$\Phi(T, P, \eta) = \Phi_0(T, P) + \frac{A(T, P)}{2}\eta^2 + \frac{C(T, P)}{3}\eta^3 + \frac{B(T, P)}{4}\eta^4,$$

де $B > 0$, а параметр A має структуру $A = \alpha(T - T_0)$, $\alpha > 0$ – стала, T_0 – деяка температура. Покажіть, що в такій моделі при $C < 0$:

а) існують дві фази з рівноважними значеннями параметра порядку

$$\eta = 0, \quad \eta = -\frac{C}{2B} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4AB}{C^2}} \right),$$

при цьому перша фаза є нестійкою при $T < T_0$, а друга – при

$$T > T_0 + \frac{C^2}{4\alpha B};$$

б) при температурі

$$T_c = T_0 + \frac{2C^2}{9\alpha B}$$

питомі термодинамічні потенціали обох фаз збігаються, тобто в системі відбувається фазовий перехід першого роду;

в) теплота цього переходу

$$Q = T_c \Delta S = \frac{2\alpha C^2}{9B^2} T_c.$$

Окремо дослідіть випадок $C > 0$.

Фазові переходи в сегнетоелектриках

Завдання 69. Вивчіть діелектричні властивості піро- та непіроелектричної фаз сегнетоелектрика в околі діелектричної температури Кюрі T_c . Для простоти вважайте, що сегнетоелектрик має лише одну сегнетоелектричну вісь OZ (вздовж інших осей його діелектричні властивості особливостей не мають).

Розв'язання. Доведимося, що піроелектрична фаза (у якій спонтанний дипольний момент одиниці об'єму, тобто спонтанна поляризація $\mathbf{P} \neq 0$) відповідає температурам $T < T_c$, непіроелектрична фаза ($\mathbf{P} = 0$) – температурам $T > T_c$, та вважатимемо, що густина сегнетоелектрика залишається сталою.

У рамках моделі Ландау термодинамічний потенціал $\tilde{\varphi}^*(T, P, E_z)$ одиниці об'єму сегнетоелектрика має структуру

$$\tilde{\varphi}^*(T, P, E_z) = \tilde{\varphi}_0^*(T, P) + \frac{a}{2} P_z^2 + \frac{b}{4} P_z^4 - E_z P_z,$$

де P_z – поляризація вздовж сегнетоелектричної осі (відіграє роль параметра порядку), E_z – компонента внутрішнього поля вздовж цієї осі, коефіцієнти a і b залежать лише від T і P .

Умова термодинамічної рівноваги сегнетоелектрика:

$$\left(\frac{\partial \tilde{\varphi}^*}{\partial P_z}\right)_{T,P,E_z} = aP_z + bP_z^3 - E_z = 0. \quad (5.58)$$

Умова її стійкості:

$$\left(\frac{\partial^2 \tilde{\varphi}^*}{\partial P_z^2}\right)_{T,P,E_z} = a + 3bP_z^2 > 0.$$

Подальший аналіз майже дослівно повторює схему розв'язування завдання 67. При $E_z = 0$ є два розв'язки рівняння (5.58): $P_z = 0$ (непіроелектрична фаза) та $P_z^2 = -a/b$ (піроелектрична фаза). Умова термодинамічної стійкості справджується для піроелектричної фази при $a < 0$, непіроелектричної – при $a > 0$; у точці фазового переходу $a = 0$. Припускаємо, що $a = \alpha(T - T_c)$, де $\alpha > 0$ – стала.

Далі повертаємося до рівняння (5.58) при $E_z \neq 0$. Здиференціювавши обидві сторони (5.58) за E_z , для діелектричної сприйнятливості сегнетоелектрика $\chi = (\partial P_z / \partial E_z)_{T,P,E_z=0}$ дістаємо

$$\chi(a + 3bP_z^2) = 1,$$

звідки

$$\chi = \frac{1}{a + 3bP_z^2} = \begin{cases} \frac{1}{2\alpha|T - T_c|}, & T < T_c, \\ \frac{1}{\alpha(T - T_c)}, & T > T_c. \end{cases}$$

Діелектрична проникність сегнетоелектрика

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi.$$

В околі діелектричної точки Кюрі її поведінка визначається поведінкою сприйнятливості і має вигляд, аналогічний зображеному на рис. 67.2.

Зауваження. У сегнетоелектриках (фероелектриках) переходи другого роду між непіроелектричною та піроелектричною фазами, а також між різними піроелектричними фазами супроводжуються відносно малою перебудовою структури кристалічної ґратки, а тому відбуваються відносно легко і характеризуються порівняно малими значеннями спонтанної електричної поляризації. Цим сегнетоелектрики відрізняються від звичайних піроелектриків, у яких перехід від однієї модифікації до іншої супроводжується суттєвою перебудовою кристалічної ґратки, вимагає значних затрат енергії, а тому і не завжди можливий.

Напрям спонтанної поляризації піроелектричної фази сегнетоелектрика називається його полярною віссю і визначається структурою непіроелектричної фази. Остання може допускати появу спонтанної поляризації в кількох напрямках. Для прикладу, на рис. 69.1 показано трансформацію кристалічної ґратки титанату барію BaTiO_3 при фазових переходах. Температура Кюрі титанату барію дорівнює 120°C . Вище цієї температури (до 1460°C) ґратка має кубічну структуру типу перовскіту, а відповідна фаза

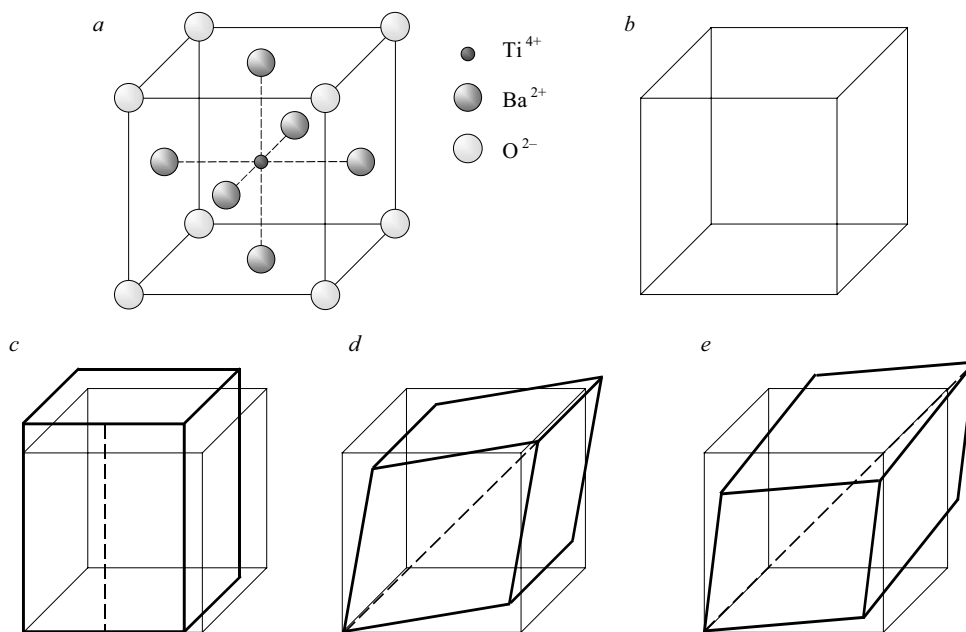


Рис. 69.1. Елементарна комірка титанату барію в неполярній – кубічній – фазі (а), її схематичне зображення (b) та структурна перебудова в полярних фазах – тетрагональній (c), орторомбічній (d), ромбоєдричній (e). Штрихові лінії – напрями полярних осей.

неполярна. При пониженні температури і внаслідок зміщень іонів ґратки (на відстані $\approx 0,01 \div 0,03 \text{ \AA}$ при довжині ребра куба $4,0 \text{ \AA}$) спершу відбувається перехід із неполярної фази в полярну, а потім – структурні переходи між полярними фазами з різною симетрією. Зокрема, при переході через 120°C одно з ребер кубічної комірки флуктуаційно видовжується, а два інші ребра однаково скорочуються – формується полярна фаза з тетрагональною симетрією, у якій видовжене ребро і є полярною віссю. При 5°C відбувається перехід із цієї фази в іншу полярну фазу, яка має орторомбічну симетрію. Відповідну елементарну комірку можна отримати з кубічної, розтягнувши її вздовж діагоналі однієї з граней куба та стиснувши вздовж другої діагоналі цієї ж грані. Напрямок полярної осі – уздовж розтягнутої діагоналі. При -90°C утворюється полярна фаза з ромбоєдричною симетрією. Відповідну елементарну комірку отримуємо, деформуючи куб уздовж однієї з його просторових діагоналей; остання стає полярною віссю.

При кімнатних температурах спонтанна поляризація титанату барію становить приблизно $7,8 \cdot 10^4$ од. $\text{CGSE} = 0,26 \text{ Кл/м}^2$, діелектрична проникність – більше 1500. На експериментальних графіках температурної залежності ϵ в околах зазначених точок фазових переходів чітко видно кілька максимумів, де ϵ може досягати значень порядку $6000 \div 7000$ і навіть 10000.

Завдання 70*. Для сегнетоелектриків типу титанату барію, які в непіроелектричній фазі мають кубічну симетрію, розклад термодинамічного потенціалу одиниці об'єму за компонентами вектора поляризації $\mathbf{P} = (P_x, P_y, P_z)$ до членів четвертого порядку включно має в околі температури переходу T_c і при вимкненому електричному полі вигляд

$$\varphi = \varphi_0 + a(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + b(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)^2 + c(P_x^2 P_y^2 + P_x^2 P_z^2 + P_y^2 P_z^2), \quad (5.59)$$

де $a = \alpha(T - T_c)$, $\alpha > 0$, а осі x , y і z проходять через центри протилежних граней куба. Покажіть, що в такій моделі:

а) при виконанні умов $b > 0$, $c > 0$ спонтанна поляризація (величиною P_0) нижче T_c напрямлена вздовж одного з ребер куба, при цьому

$$P_0^2 = \frac{\alpha(T_c - T)}{2b} \quad (\text{тетрагональна симетрія піроелектричної фази});$$

б) при виконанні умов $b > 0$, $c < 0$, $3b + c > 0$ спонтанна поляризація нижче T_c напрямлена вздовж просторової діагоналі куба, при цьому

$$P_x^2 = P_y^2 = P_z^2 = \frac{\alpha(T_c - T)}{2(3b + c)} \quad (\text{ромбоєдрична симетрія піроелектричної фази});$$

в) умова позитивної визначеності членів четвертого порядку справджується при $b > 0$ і $3b + c > 0$.

Зауваження. Щоб отримати розв'язок, який відповідає орторомбічній фазі, вираз (5.59) треба доповнити членами шостого порядку за компонентами поляризації.

Завдання 71*. Нехай у сегнетоелектрику з попереднього завдання існує слабе поле \mathbf{E} . Покажіть, що тоді одиниця об'єму сегнетоелектрика має в непіроелектричній фазі дипольний момент

$$\mathbf{P} = \frac{1}{2\alpha(T - T_c)} \mathbf{E},$$

а в тетрагональній піроелектричній фазі (з $P_z = P_0 \neq 0$ при $\mathbf{E} = 0$) – дипольний момент з компонентами

$$P_z = P_0 + \frac{1}{4\alpha(T_c - T)} E_z, \quad P_x = \frac{b}{\alpha c(T_c - T)} E_x, \quad P_y = \frac{b}{\alpha c(T_c - T)} E_y.$$

Також дослідіть випадок ромбоєдричної фази.

Вказівка. Скористайтеся термодинамічним потенціалом $\tilde{\varphi}^* = \varphi - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} - \frac{1}{8\pi} \mathbf{E}^2$, де φ дається формулою (5.59), та умовою слабкості поля.

Перехід метал–надпровідник

Завдання 72. Деякі метали і сплави мають при дуже низьких температурах фазу, яка відповідає надпровідному стану s . Перехід із нормального стану n у надпровідний супроводжується зміною магнітних властивостей речовини. Зокрема, магнітне поле не проникає в масивний надпровідник (ефект Мейсснера), тому магнітна індукція в ньому $B = H + 4\pi M = 0$, звідки $M = -H/4\pi$ і магнітна сприйнятливість надпровідника $\chi = (\partial M/\partial H)_{H=0} = -1/4\pi$.

Перехід $n \rightarrow s$ відбувається при деякій критичній температурі T_c . При температурах $T < T_c$ стан надпровідності руйнується, якщо надпровідник помістити в зовнішнє магнітне поле, мінімальна величина якого досягає певного критичного (порогового) значення H_c . Залежність H_c від температури показано на рис. 72.1; вона наближено описується формулою $H_c(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$, де $H_0 = H_c(0)$.

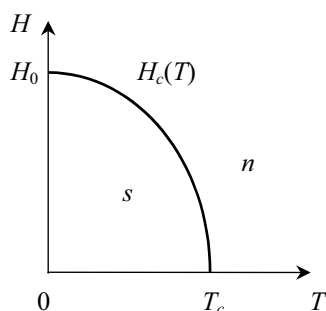


Рис. 72.1. Залежність критичного магнітного поля від температури.

Уважаючи функцію $H_c(T)$ відомою, знайдіть:

- хімічні потенціали нормальної та надпровідної фаз металу в зовнішньому магнітному полі;
- стрибки ентропії та об'єму при переході $n \rightarrow s$, теплоту переходу;
- похідну $(\partial P/\partial T)_{H_c}$ (рівняння Клапейрона–Клаузіуса) для цього переходу;
- стрибок теплоємності при переході $n \rightarrow s$.

Переконайтеся, що перехід метал–надпровідник у нульовому зовнішньому полі є фазовим переходом другого роду, а в ненульовому – фазовим переходом першого роду.

Розв'язання. Якщо зразок провідника має форму однорідного еліпсоїда, то, як відомо з електродинаміки суцільних середовищ, в однорідному зовнішньому магнітному полі \mathcal{H} , напрямленому по осі еліпсоїда, магнітна індукція і напруженість поля у зразку, а також намагніченість зразка однорідні та паралельні полю \mathcal{H} , а їх величини пов'язані лінійним співвідношенням $\mathcal{H} = H + 4\pi\nu M$, де так званий коефіцієнт розмагнічування ν

визначається лише геометричними параметрами еліпсоїда. Для нескінченного циліндра з віссю, паралельною \mathcal{H} , $\nu = 0$ і напруженості внутрішнього і зовнішнього полів збігаються: $H = \mathcal{H}$. Далі обмежуємося розглядом саме цієї ситуації. Крім того, для додаткового спрощення викладу нехтуємо ефектами магнітострикції (залежністю об'єму провідника від поля) та залежностями об'єму надпровідної фази від температури і тиску; ці наближення досить добре узгоджуються з експериментом.

Розв'язуємо задачу за допомогою термодинамічного потенціалу $\tilde{\Phi}^*(T, P, H)$. Позначимо через $\tilde{\varphi}^*(T, P, H)$ його значення для одного моля, тобто хімічний потенціал провідника. Справджується термодинамічне співвідношення

$$d\tilde{\varphi}^*(T, P, H) = -s dT + v dP - v M dH, \quad (5.60)$$

де s і v – молярні ентропія та об'єм. Воно теж знадобиться для подальшого аналізу.

а) Нормальна фаза провідника характеризується слабким парамагнетизмом або діамагнетизмом, тому залежністю її термодинамічного потенціалу $\tilde{\varphi}_n^*$ від прикладеного поля можна знехтувати. Відповідно, при $H = H_c(T)$ можемо записати

$$\tilde{\varphi}_n^*(T, P, H_c) \simeq \tilde{\varphi}_n^*(T, P, 0).$$

Термодинамічний потенціал $\tilde{\varphi}_s^*$ надпровідної фази в полі \mathcal{H} знаходимо з (5.60), поклавши $M = -H/4\pi$. При фіксованих температурі й тиску

$$d\tilde{\varphi}_s^*(T, P, H) = d\left(v_s \frac{H^2}{8\pi}\right),$$

де v_s – молярний об'єм надпровідної фази. Звідси отримуємо:

$$\tilde{\varphi}_s^*(T, P, H) = \tilde{\varphi}_s^*(T, P, 0) + v_s \frac{H^2}{8\pi}.$$

При $T \leq T_c$ і $H = H_c(T)$ надпровідна фаза переходить у нормальну (і навпаки), тому можемо записати:

$$\tilde{\varphi}_s^*(T, P, H_c) = \tilde{\varphi}_n^*(T, P, H_c)$$

або, ураховуючи попередні формули,

$$\mu_s(T, P) - \mu_n(T, P) = -\frac{v_s}{8\pi} H_c^2(T), \quad (5.61)$$

де $\mu_n(T, P) \equiv \tilde{\varphi}_n^*(T, P, 0)$ і $\mu_s(T, P) \equiv \tilde{\varphi}_s^*(T, P, 0)$ – хімічні потенціали фаз при нульовому полі.

Формула (5.61) дозволяє побудувати термодинаміку надпровідників (Гортер і Казімір, 1934 р.).

б) Диференціюємо обидві частини (5.61) за T . Оскільки

$$\left(\frac{\partial\mu_s}{\partial T}\right)_P = -s_s, \quad \left(\frac{\partial\mu_n}{\partial T}\right)_P = -s_n,$$

для різниці молярних ентропій надпровідної і нормальної фаз уздовж кривої фазового переходу $H_c = H_c(T)$ дістаємо:

$$\Delta s \equiv s_s - s_n = \frac{v_s}{4\pi} H_c \left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_P. \quad (5.62)$$

Аналогічно, диференціюючи обидві частини (5.61) за P , з огляду на формули

$$\left(\frac{\partial\mu_s}{\partial P}\right)_T = v_s, \quad \left(\frac{\partial\mu_n}{\partial P}\right)_T = v_n,$$

а також той факт, що, узагалі кажучи, форма кривої $H_c(T)$ залежить і від тиску, для різниці молярних об'ємів фаз на кривій $H_c = H_c(T)$ знаходимо:

$$\Delta v = v_s - v_n = -\frac{v_s}{4\pi} H_c \left(\frac{\partial H_c}{\partial P}\right)_T. \quad (5.63)$$

Якщо зовнішнє поле не прикладено, то перехід між нормальною і надпровідною фазами відбувається при $T = T_c$, при цьому стрибки Δs та Δv дорівнюють нулю ($H_c = 0$), тобто молярні ентропія та об'єм провідника є неперервними. Якщо ж провідник знаходиться в зовнішньому полі H , то перехід відбувається при $T < T_c$ і $H = H_c(T)$, а молярні ентропія та об'єм мають стрибки (функція H_c та її похідні відмінні від нуля). Отже, у зовнішньому полі перехід між нормальним і надпровідним станами є фазовим переходом першого роду.

Оскільки $(\partial H_c / \partial T)_P < 0$, то вздовж кривої критичного поля $s_s < s_n$, тобто нормальна фаза є менш упорядкованою (див. рис. 72.2). При наближенні до абсолютного нуля температури $T = 0$ різниця $s_s - s_n \rightarrow 0$, згідно з третім началом термодинаміки.

З попереднього випливає, що при переході з нормальної фази в надпровідну тепло виділяється, при зворотному переході – поглинається. Прихована теплота переходу

$$\lambda = \frac{T v_s H_c}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_P.$$

Залежність $(\partial H_c / \partial P)_T$ для різних матеріалів різна, тому стрибки молярних об'ємів надпровідної і нормальної фаз можуть мати протилежні знаки.

в) Оскільки

$$\frac{s_s - s_n}{v_s - v_n} = -\left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial H_c}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{H_c},$$

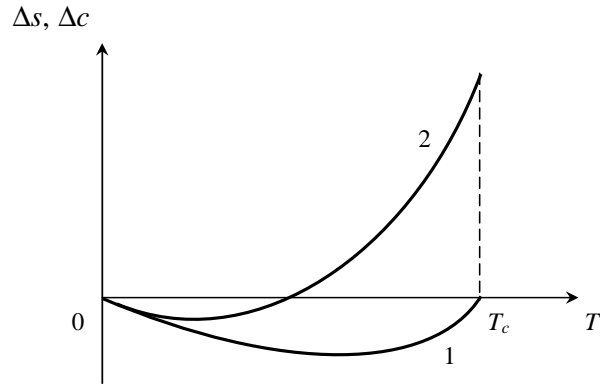


Рис. 72.2. Температурна поведінка стрибків ентропії (крива 1) і теплоємності (крива 2) уздовж кривої критичного поля.

рівняння Клапейрона–Клаузіуса має вигляд

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{H_c} = \frac{\lambda}{T(v_s - v_n)}.$$

г) Диференціюючи (5.62) за температурою, для стрибка теплоємності вздовж кривої $H_c(T)$ дістаємо формулу

$$\Delta c \equiv c_s - c_n = \frac{v_s T}{4\pi} \left[H_c \left(\frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2} \right)_P + \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_P^2 \right].$$

При $T = T_c$ ($H_c = 0$) вона переходить у формулу Рутгерса

$$\Delta c = \frac{v_s T_c}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_{P, T=T_c}^2. \quad (5.64)$$

Бачимо, що в цьому випадку стрибок теплоємності $\Delta c > 0$, тобто теплоємність надпровідної фази перевищує теплоємність нормальної фази.

Таким чином, перехід між нормальною і надпровідною фазами провідника без прикладеного поля, який відбувається при $T = T_c$, належить до фазових переходів другого роду, оскільки $\Delta s = 0$ та $\Delta v = 0$, але $\Delta c \neq 0$.

Опускаючи обмеження, накладені на v_s , можна довести, що й ізотермічна стисливість має стрибок при переході $n \rightarrow s$, при цьому для його оцінки можна скористатися співвідношенням (5.63). Урахувавши відносну малість похідної $(\partial v_s / \partial P)_T$, зробіть таку оцінку самостійно.

Температурну поведінку стрибка теплоємності Δc уздовж кривої $H_c(T)$ демонструє рис. 72.2, температурну поведінку теплоємності при вимкненому полі – рис. 72.3, кількісне порівняння експериментальних даних (третя колонка) і результатів обчислень за формулою Рутгерса (четверта колонка) для Δc при переході без поля – таблиця 72.1. З останньої видно, що формула Рутгерса непогано узгоджується з експериментом.

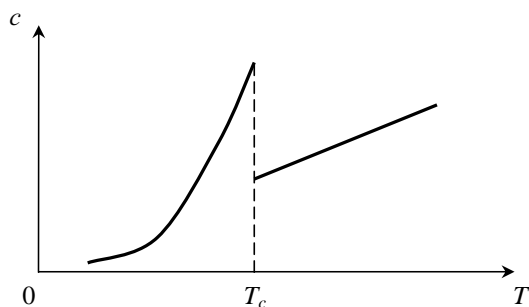


Рис. 72.3. Температурна поведінка теплоємності провідника при переході з надпровідного стану в нормальний у нульовому магнітному полі.

Зауважимо, що явище надпровідності відкрив Камерлінг Оннес (1911 р.). Досліджуючи електричні властивості ртуті, він виявив, що залежність її питомого опору ρ від T зникає при $T \approx 4$ К. На сьогодні отримано оцінку $\rho < 10^{-26}$ Ом \cdot м. Для порівняння, питомий опір чистої міді при цій температурі $\rho \approx 10^{-11}$ Ом \cdot м.

Таблиця 72.1

Провідник	T_c , К	Δc_{exp} , $\frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	Δc_{theor} , $\frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$
Pb	7,22	52,79	41,9
Sn	3,73	12,15	10,94
In	3,37	8,46	8,42
Ga	2,38	6,20	6,12
Al	1,20	1,93	2,97

Гіпотеза подібності (скейлінг)

Завдання 73. У рамках теорії масштабної подібності (скейлінгу) постулюється, що питомий термодинамічний потенціал магнітної системи в околі критичної точки має структуру

$$\varphi(\lambda^x \tau, \lambda^y h) = \lambda^d \varphi(\tau, h), \quad (5.65)$$

де $\lambda \geq 1$ – довільне додатне число (параметр подібності), d – розмірність простору, x, y – так звані масштабні індекси.

а) Виразіть критичні індекси $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \alpha', \gamma'$ через x, y і d .

б) Покажіть, що $\alpha' = \alpha, \gamma' = \gamma$.

в) Покажіть, що виконуються рівності $\gamma = \beta(\delta - 1)$ (Відом), $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ (Рашбрук–Куперсміт), $\alpha + \beta(\delta + 1) = 2$ (Гріффітс).

г) Перевірте, чи виконуються ці рівності для моделі Вейса, моделі Ізінга в наближенні Бреґга–Вільямса, моделі Ландау, рівняння стану Ван-дер-Ваальса, точного розв'язку Онзагера для двовимірної моделі Ізінга ($d = 2, \alpha = 0, \beta = 1/8, \gamma = 7/4, \delta = 15$).

Розв'язання. а) Спочатку знайдемо критичний індекс β ; він визначається співвідношенням

$$M(\tau, 0) \sim |\tau|^\beta, \quad \tau < 0.$$

Для цього здиференціюємо (5.65) за h при фіксованому τ . Позначивши, для зручності, $\tilde{\tau} = \lambda^x \tau$ і $\tilde{h} = \lambda^y h$, можемо записати:

$$\left(\frac{\partial \varphi(\tilde{\tau}, \tilde{h})}{\partial \tilde{h}} \right)_{\tilde{\tau}} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial h} = \lambda^d \left(\frac{\partial \varphi(\tau, h)}{\partial h} \right)_\tau.$$

Оскільки

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \varphi(\tau, h)}{\partial h} \right)_\tau &= -M(\tau, h), \\ \left(\frac{\partial \varphi(\tilde{\tau}, \tilde{h})}{\partial \tilde{h}} \right)_{\tilde{\tau}} &= -M(\tilde{\tau}, \tilde{h}) = -M(\lambda^x \tau, \lambda^y h), \quad \frac{\partial \tilde{h}}{\partial h} = \lambda^y, \end{aligned}$$

то

$$\lambda^y M(\lambda^x \tau, \lambda^y h) = \lambda^d M(\tau, h). \quad (5.66)$$

Поклавши далі $h = 0$, з (5.66) дістаємо:

$$\lambda^y M(\lambda^x \tau, 0) = \lambda^d M(\tau, 0). \quad (5.67)$$

Урахуємо тепер, що параметр λ може змінюватися в широких межах ($1 \leq \lambda < \Lambda$, $\Lambda \gg 1$). Зокрема, рівність (5.67) має справджуватися і тоді, коли вибрати $\lambda = |\tau|^{-1/x}$. Тоді (5.67) набирає вигляду

$$M(\tau, 0) = \lambda^{-d+y} M(\lambda^x \tau, 0) = |\tau|^{(d-y)/x} M(\text{sign } \tau, 0).$$

Оскільки при $\tau < 0$ $M(\text{sign } \tau, 0) = M(-1, 0)$ – стала величина, робимо висновок, що

$$\beta = \frac{d-y}{x}. \quad (5.68)$$

а, б) Критичні індекси γ і γ' визначають температурну поведінку магнітної сприйнятливості системи $\chi = (\partial M / \partial h)_{h=0}$ у невідсортованій ($\tau > 0$) і відсортованій ($\tau < 0$) фазах:

$$\chi \sim \tau^{-\gamma}, \quad \tau > 0; \quad \chi \sim |\tau|^{-\gamma'}, \quad \tau < 0. \quad (5.69)$$

Щоб їх знайти, здиференціюємо (5.66) за h , після чого покладемо $h = 0$. Маємо:

$$\lambda^{2y} \chi(\lambda^x \tau, 0) = \lambda^d \chi(\tau, 0),$$

звідки

$$\chi(\tau, 0) = \lambda^{2y-d} \chi(\lambda^x \tau, 0).$$

Вибравши $\lambda = \tau^{-1/x}$ при $\tau > 0$ і $\lambda = (-\tau)^{-1/x}$ при $\tau < 0$, дістаємо:

$$\chi(\tau, 0) = \tau^{-(2y-d)/x} \chi(1, 0) \sim \tau^{-(2y-d)/x}, \quad \tau > 0,$$

$$\chi(\tau, 0) = (-\tau)^{-(2y-d)/x} \chi(-1, 0) \sim |\tau|^{-(2y-d)/x}, \quad \tau < 0.$$

Порівнявши ці формули з (5.69), знаходимо:

$$\gamma = \gamma' = \frac{2y - d}{x}. \quad (5.70)$$

а) Критичний індекс δ визначається співвідношенням

$$M \sim h^{1/\delta}, \quad \tau = 0. \quad (5.71)$$

Щоб його знайти, у формулі (5.66) покладемо $\tau = 0$ та виберемо $\lambda = h^{-1/y}$. Одержуємо:

$$M(0, h) = \lambda^{y-d} M(0, \lambda^y h) = h^{(d-y)/y} M(0, 1),$$

тобто

$$\delta = \frac{y}{d - y}. \quad (5.72)$$

а, б) Теплоємність при сталому полі h

$$c_h = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_h = -T \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} \right)_h. \quad (5.73)$$

Критичні індекси α і α' характеризують температурну залежність c_h при вимкненому магнітному полі ($h = 0$) і визначаються співвідношеннями

$$c_h \sim \tau^{-\alpha}, \quad \tau > 0; \quad c_h \sim |\tau|^{-\alpha'}, \quad \tau < 0. \quad (5.74)$$

Двічі диференціюючи (5.65) за τ при фіксованому h , дістаємо рівність

$$\lambda^{2x} c_h(\lambda^x \tau, \lambda^y h) = \lambda^d c_h(\tau, h).$$

Звідси, поклавши $h = 0$ та вибравши $\lambda = \tau^{-1/x}$ при $\tau > 0$ і $\lambda = (-\tau)^{-1/x}$ при $\tau < 0$, знаходимо:

$$\alpha = \alpha' = \frac{2x - d}{x}. \quad (5.75)$$

в) Співвідношення між критичними індексами знаходимо, скориставшись формулами (5.68), (5.70), (5.72), (5.75). Для цього записуємо три з цих формул та виключаємо з них масштабні індекси x і y .

Зауваження. У безпосередньому околі точки Кюрі, де радіус кореляції між спінами $r_c \rightarrow \infty$, магнетик Ізінга можна розглядати як сукупність $\tilde{N} = N/\lambda^d$ областей – “блоків” – з лінійним розміром $\tilde{a} = \lambda a \ll r_c$ (a – відстань між сусідніми спінами, $\lambda \geq 1$ – деяке число). Усередині кожного блока всі його λ^d спінів унаслідок їх повної скорельованості однаково напрямлені і ведуть себе як одне ціле, тому для опису блоків можна ввести нові змінні – “блокові спіни” \tilde{s}_α , що набувають значень ± 1 . Якщо система блоків має симетрію вихідної системи вузольних спінів, а її гамільтоніан

схожий за структурою на гамільтоніан Ізінга системи спінів, але з перенормованими обмінним інтегралом \tilde{J} (температурою $\tilde{\tau}$) і полем \tilde{h} , то функціональні залежності термодинамічних потенціалів Гіббса обох систем від “своїх” змінних повинні, припускаємо, збігатися. З рівності цих потенціалів $\Phi(\tilde{\tau}, \tilde{h}, \tilde{N}) = \Phi(\tau, h, N)$ та їх однорідності першого порядку відносно \tilde{N} і N , для потенціалів Гіббса, обчислених на один блок і один спін, дістаємо $\varphi(\tilde{\tau}, \tilde{h}) = \lambda^d \varphi(\tau, h)$. До формули (5.65) приходимо, додатково постулюючи лінійний зв'язок між новими і старими польовими змінними при $\tau \rightarrow 0$ і $h \rightarrow 0$: $\tilde{\tau} = \lambda^x \tau$, $\tilde{h} = \lambda^y h$ (Каданов, 1967 р.).

Завдання 74*. Для магнетиків у рамках теорії подібності знайдіть:

а) щільні індекси Δ'_n , які характеризують температурну поведінку похідних за полем від термодинамічного потенціалу Гіббса:

$$\left(\frac{\partial^n \Phi}{\partial h^n} \right)_\tau \sim |\tau|^{-\Delta'_n} \left(\frac{\partial^{n-1} \Phi}{\partial h^{n-1}} \right)_\tau, \quad h = 0;$$

б) показник ζ в залежності ентропії від намагніченості:

$$S \sim -M^{1+\zeta}, \quad \tau = 0, h \rightarrow 0.$$

Виразіть їх через експериментально вимірювані індекси.

Відповіді:

а) $\Delta'_n = y/x = \beta\delta$; б) $\zeta = (y - x)/(d - y) = [(1 - \alpha)\delta - 1]/(2 - \alpha)$.

Рівняння стану Відома

Завдання 75*. Перше масштабне рівняння стану для рідини в околі критичної точки мало вигляд (Відом, 1965 р.)

$$\Delta\tilde{\mu} = \Delta\tilde{\rho} |\Delta\tilde{\rho}|^{\delta-1} h(x),$$

де $\Delta\tilde{\mu} = [\mu(\rho, T) - \mu(\rho_c, T)] \rho_c / P_c$ та $\Delta\tilde{\rho} = (\rho - \rho_c) / \rho_c$ – відносні відхилення хімічного потенціалу та густини від значень на критичній ізохорі, $h(x)$ – масштабна функція безрозмірної змінної $x = \tau / |\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta}$. Знайдіть із нього: а) рівняння критичної ізотерми; б) рівняння кривої співіснування; в) ізотермічну стисливість на критичній ізохорі.

Роль поверхневих явищ при пароутворенні і конденсації

Завдання 76. Дослідіть процес утворення краплі рідини в парі. Зокрема, покажіть, що:

а) крапля має сферичну форму;

б) на поверхні краплі існує стрибок тиску $\Delta P = 2\sigma/r$, де σ – коефіцієнт поверхневого натягу рідини, r – радіус краплі (тиск усередині краплі більший за тиск у парі на величину $2\sigma/r$; остання називається тиском Лапласа);

в) існує критичний розмір краплі r_c , такий, що при розмірі $r < r_c$ краплі

ля рідини в перенасиченій парі випаровується, а при $r > r_c$ – зростає (пара конденсується в краплю). Оцініть величину r_c ;

г) тиск насиченої пари над краплею радіусом r описується виразом

$$P(r) = P_s(T) \exp \left\{ \frac{\mu}{\rho RT} \frac{2\sigma}{r} \right\},$$

де $P_s(T)$ – тиск насиченої пари над плоскою поверхнею при температурі T , μ і ρ – молярна маса і густина рідини, R – універсальна газова стала.

Розв'язання. Розглянемо систему, зображену на рис. 76.1. Система складається з пари (величини, що відносяться до неї, позначатимемо індексом 1) і рідини (індекс 2), які знаходяться під рухомих поршнем. Поршень створює сталий зовнішній тиск P . При пароутворенні (конденсації) в такій системі маса m_1 і об'єм V_1 пари, маса m_2 і об'єм V_2 рідини, загальний об'єм пари і рідини $V_1 + V_2 \equiv V$ (тобто загальний об'єм системи) можуть змінюватися, але загальна маса обох фаз $m_1 + m_2 \equiv m$ залишається сталою. Зручно ввести в розгляд питомі (на одиницю маси) об'єми фаз $v_1 = V_1/m_1$ і $v_2 = V_2/m_2$. Щоб проаналізувати поведінку цієї системи при заданій температурі T , треба врахувати існування поверхні розділу фаз (з деякою площею S) та дослідити умови екстремуму термодинамічного потенціалу системи $\Phi(T, P)$ при варіаціях внутрішніх параметрів v_1 , v_2 , m_2 і S .

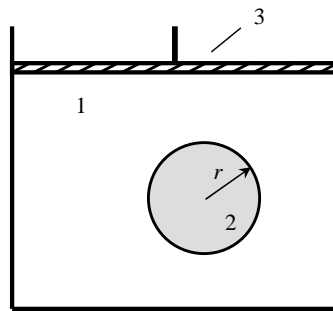


Рис. 76.1. Крапля рідини радіусом r у парі: 1 – пара, 2 – рідина, 3 – рухомий поршень.

Вираз для потенціалу Φ будемо як суму двох об'ємних частин Φ_i ($i = 1, 2$), пов'язаних із вільними енергіями $F_i = F_i(T, V_i)$ своїх фаз співвідношеннями $\Phi_i = F_i + PV_i$ (без урахування поверхневих ефектів тиск в обох фазах однаковий і збігається із зовнішнім тиском), та додаткового внеску σS , пов'язаного з утворенням поверхні розділу фаз. Маємо:

$$\Phi(T, P) = [F_1(T, V_1) + PV_1] + [F_2(T, V_2) + PV_2] + \sigma S. \quad (5.76)$$

Позначивши вільну енергію фази i , віднесену до одиниці її маси, через $f_i = f_i(T, v_i)$, замість (5.76) можемо записати:

$$\Phi(T, P) = m_1 [f_1(T, v_1) + Pv_1] + m_2 [f_2(T, v_2) + Pv_2] + \sigma S. \quad (5.77)$$

Далі досліджуємо умови екстремуму виразу (5.77) відносно змінних v_1 , v_2 , m_2 і S . При цьому вважаємо, що коефіцієнт σ від перелічених змінних не залежить.

а) Нехай питомі об'єми v_1 , v_2 і маси m_1 , m_2 фаз фіксовані. Стану рівноваги відповідає така форма краплі, для якої останній доданок у (5.77) має мінімум, – крапля повинна мати мінімальну (при фіксованому об'ємі) площу поверхні. Ця умова виконується, якщо крапля має сферичну форму.

б) Нехай сферична крапля рідини в парі має радіус r . Тоді площа її поверхні $S = 4\pi r^2$, її об'єм $V_2 = \frac{4}{3}\pi r^3$. Виразимо останній через масу m_2 та питомий об'єм v_2 рідкої фази:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = m_2 v_2. \quad (5.78)$$

Тепер стан (як виявиться – нестійкої) рівноваги системи при фіксованих значеннях T і P визначається трьома незалежними змінними v_1 , v_2 і $m_2 = m - m_1$, $m = \text{const}$. Відповідно, маємо три необхідні умови екстремуму термодинамічного потенціалу (5.77). Розглянемо їх докладніше.

Умова екстремуму потенціалу (5.77) відносно v_1 :

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial v_1} \right)_{v_2, m_2} = m_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial v_1} + P \right) = m_1 (-P_1 + P) = 0,$$

звідки

$$P_1 = P \quad (5.79)$$

– тиск у парі збігається із зовнішнім тиском P .

Умова екстремуму потенціалу (5.77) відносно v_2 :

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial v_2} \right)_{v_1, m_2} = m_2 \left(\frac{\partial f_2}{\partial v_2} + P \right) + \sigma \left(\frac{\partial S}{\partial v_2} \right)_{v_1, m_2} = m_2 \left(-P_2 + P + \frac{2\sigma}{r} \right) = 0,$$

де ми врахували, що при фіксованих v_1 і m_2 , згідно з (5.78),

$$\frac{\partial v_2}{\partial r} = \frac{4\pi r^2}{m_2}, \quad \frac{\partial S}{\partial v_2} = \frac{\partial S}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial v_2} = 8\pi r \frac{m_2}{4\pi r^2} = \frac{2m_2}{r}.$$

Бачимо, що між тиском рідини всередині краплі і тиском пари зовні неї існує різниця

$$P_2 - P_1 = \frac{2\sigma}{r}. \quad (5.80)$$

Таким чином, унаслідок появи неплоскої поверхні розділу значення тиску всередині фаз можуть відрізнятися (та не збігатися із зовнішнім тиском). У випадку плоскої поверхні розділу ($r \rightarrow \infty$) між рідиною і парою тиск в обох фазах однаковий.

в) Дослідимо тепер умову екстремуму потенціалу (5.77) відносно m_2 . Відповідна похідна

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial m_2} \right)_{v_1, v_2} = -(f_1 + P v_1) + (f_2 + P v_2) + \sigma \left(\frac{\partial S}{\partial m_2} \right)_{v_1, v_2}.$$

Згідно з (5.78), при фіксованих v_1 і v_2

$$\frac{\partial m_2}{\partial r} = \frac{4\pi r^2}{v_2}, \quad \frac{\partial S}{\partial m_2} = \frac{\partial S}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial m_2} = 8\pi r \frac{v_2}{4\pi r^2} = \frac{2v_2}{r},$$

тому

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial m_2} \right)_{v_1, v_2} = -[f_1(T, v_1) + P v_1] + \left[f_2(T, v_2) + \left(P + \frac{2\sigma}{r} \right) v_2 \right]. \quad (5.81)$$

Якщо врахувати (5.79), (5.80) та перейти до термодинамічних потенціалів $\varphi_i(T, P_i) = f_i(T, v_i) + P_i v_i$, обчислених на одиницю маси, можемо далі записати:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial m_2} \right)_{v_1, v_2} = \varphi_2(T, P_2) - \varphi_1(T, P_1). \quad (5.82)$$

У стані рівноваги між краплею і паром ця похідна дорівнює нулю, тож справджується співвідношення

$$\varphi_1(T, P_1) = \varphi_2(T, P_2). \quad (5.83)$$

Беручи до уваги (5.80), робимо висновок, що рівноважний радіус краплі має певне значення r_c , яке визначається як розв'язок рівняння

$$\varphi_1(T, P_1) = \varphi_2 \left(T, P_1 + \frac{2\sigma}{r} \right). \quad (5.84)$$

Припустимо, що при заданій температурі T пара перенасичена в тому розумінні, що її рівноважний тиск P_1 перевищує значення тиску $P_s(T)$, при якому вона перебувала б у рівновазі з рідиною, якби поверхня розділу фаз була плоскою. Уявімо тепер, що за цих умов у системі зароджується відносно мала крапля рідини радіусом $r' < r_c$. Тиск усередині такої краплі $P_2' > P_2 = P_1 + 2\sigma/r_c$. Оскільки $(\partial\varphi/\partial P)_T = v > 0$, то при фіксованій температурі більшим значенням тиску відповідають більші значення потенціалу φ . Тому питомий термодинамічний потенціал краплі $\varphi_2(T, P_2') > \varphi_2(T, P_2)$ і, отже, перевищує значення $\varphi_1(T, P_1)$. Тоді $\partial\Phi/\partial m_2 > 0$ (див. формулу (5.82)), тобто подальше зростання краплі вестиме до зростання термодинамічного потенціалу системи, що енергетично не вигідно. Системі “вигідніше”, щоб крапля зменшувала свою масу – випаровувалася. Якщо ж розмір краплі $r' > r_c$, то тиск усередині неї $P_2' < P_2$, а її питомий термодинамічний потенціал є меншим за питомий термодинамічний потенціал пари: $\varphi_2(T, P_2') < \varphi_2(T, P_2) = \varphi_1(T, P_1)$. Тоді $\partial\Phi/\partial m_2 < 0$ і подальше зростання рідкої краплі (конденсація пари в неї) є термодинамічно вигідним. Поведінку термодинамічного потенціалу системи пара–крапля як функції розміру краплі зображено на рис. 76.2.

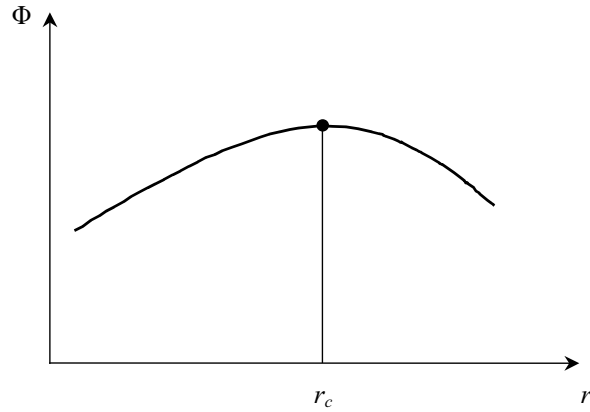


Рис. 76.2. Залежність термодинамічного потенціалу системи пара-крапля від радіуса краплі.

Отримані результати означають, що при малих значеннях r поверхневі внески в термодинамічний потенціал системи (їх величина $\sim r^2$) відіграють більшу роль, ніж об'ємні (величина яких $\sim r^3$), а тому конденсація пари загальмовується. Щоб цього не відбувалося, у системі повинні існувати зародки рідкої фази достатньо великих розмірів ($r > r_c$). Якщо їх немає, пару можна переохолодити.

Оцінимо розмір r_c . Для цього співвідношення (5.83) подамо у вигляді

$$\varphi_1(T, P_s + (P_1 - P_s)) = \varphi_2(T, P_s + (P_2 - P_s))$$

та розвинемо його частини в ряди за величинами $P_1 - P_s$ і $P_2 - P_s$. Ураховуючи, що $\varphi_1(T, P_s) = \varphi_2(T, P_s)$, у лінійному наближенні отримуємо:

$$\varphi_1(T, P_s) + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial P_1} \right)_{T; P_1=P_s} (P_1 - P_s) = \varphi_2(T, P_s) + \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial P_2} \right)_{T; P_2=P_s} (P_2 - P_s),$$

$$v_1(P_1 - P_s) = v_2(P_2 - P_s),$$

$$v_1(P_1 - P_s) = v_2(P_1 - P_s) + v_2(P_2 - P_1),$$

$$(v_1 - v_2)(P_1 - P_s) = v_2 \frac{2\sigma}{r_c},$$

звідки

$$r_c = \frac{2\sigma v_2}{(v_1 - v_2)(P_1 - P_s)}.$$

Бачимо, що критичний радіус пропорційний коефіцієнту поверхневого натягу. З другого боку, чим пара перенасиченіша (різниця $P_1 - P_s$ більша), тим він менший.

г) Нехтуючи залежністю σ від тиску, здиференціюємо обидві частини рівняння (5.84) за змінною P_1 при сталій температурі. Маємо:

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial P_1} = v_1, \quad \frac{\partial \varphi_2}{\partial P_1} = \frac{\partial \varphi_2}{\partial P_2} \frac{\partial P_2}{\partial P_1} = v_2 \left(1 - \frac{2\sigma}{r^2} \frac{\partial r}{\partial P_1} \right).$$

Додатково вважаючи, що $v_1 \gg v_2$, дістаємо:

$$v_1 = -\frac{2\sigma}{r^2} \frac{\partial r}{\partial P_1} v_2.$$

Тепер для пари скористаємося наближенням ідеального газу:

$$v_1 \approx \frac{RT}{\mu} \frac{1}{P_1}.$$

Отримуємо диференціальне рівняння

$$\frac{RT}{\mu} \frac{1}{P_1} = -\frac{2\sigma v_2}{r^2} \frac{\partial r}{\partial P_1},$$

яке інтегруємо методом відокремлення змінних. Маємо:

$$\frac{dP_1}{P_1} = -\frac{2\sigma v_2 \mu}{RT} \frac{dr}{r^2}, \quad \ln P_1 - \ln C = \frac{2\sigma v_2 \mu}{RT} \frac{1}{r},$$

$$P_1 \equiv P(r) = C \exp\left(\frac{2\sigma v_2 \mu}{RT} \frac{1}{r}\right),$$

де C – функція температури, яка дорівнює тиску над краплею при $r \rightarrow \infty$, тобто тиску над плоскою поверхнею: $C = P_s(T)$. Отриману формулу можна записати у вигляді

$$P(r) = P_s(T) \exp\left(\frac{\Delta P}{P^*}\right),$$

де ΔP – тиск Лапласа, $P^* = RT/v_2\mu$ – деякий характерний тиск (для води при кімнатних температурах $P^* \simeq 1,3 \cdot 10^3$ атм).

Таким чином, рівноважний тиск пари над краплею рідини вищий за рівноважний тиск пари над плоскою поверхнею розділу рідина–пара при тій самій температурі. Його залежність від радіуса краплі зображено на рис. 76.3. Нехай краплі радіусом r' відповідає рівноважний тиск пари P' . Для краплі радіусом $r < r'$ тиск пари над нею буде більшим за P' , тому крапля буде випаровуватися. Якщо ж $r > r'$, то тиск пари над краплею є меншим за рівноважний, тому вона буде збільшуватися, поки не досягне розміру, для якого рівноважне значення тиску близьке до P_s .

Зауваження. Екстремальні властивості термодинамічних потенціалів впливають безпосередньо з основних начал термодинаміки.

Розглянемо (див. рис. 76.4) малу, але макроскопічну систему (*підсистему*), що знаходиться в контакті з деякою великою системою (*середовищем*). Будемо вважати, що кількості частинок в обох системах є, для простоти, фіксованими, а енергія та об'єм середовища настільки великі, що його температура T_0 і тиск P_0 не змінюються при будь-яких процесах у підсистемі

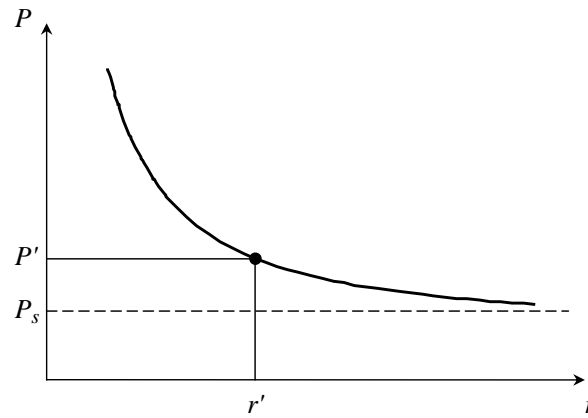


Рис. 76.3. Рівноважний тиск пари над краплею рідини при заданій температурі як функція радіуса краплі. Краплі радіусом r' відповідає рівноважний тиск P' .

(температура і тиск якої відповідно T і P). Далі припустимо, що між підсистемою та середовищем термодинамічна рівновага ще не встановилася. Оскільки внутрішня енергія замкненої системи, утвореної підсистемою і середовищем, зберігається, то для змін внутрішньої енергії підсистеми U і середовища U_0 можемо записати

$$\Delta U = -\Delta U_0 = -T_0 \Delta S_0 + P_0 \Delta V_0,$$

де зміни об'ємів підсистеми і середовища пов'язані співвідношенням $\Delta V_0 = -\Delta V$ (об'єм замкненої системи фіксований), а зміни їх ентропій – співвідношенням $\Delta S + \Delta S_0 \geq 0$ (закон зростання ентропії), або $-\Delta S_0 \leq \Delta S$. Дістаємо

$$\Delta U \leq T_0 \Delta S - P_0 \Delta V,$$

звідки

$$\Delta(U - T_0 S + P_0 V) \leq 0. \quad (5.85)$$

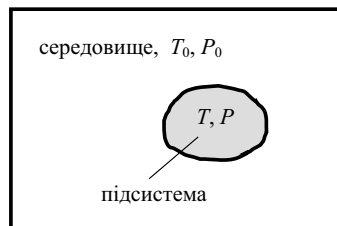


Рис. 76.4. До обґрунтування екстремальних властивостей термодинамічних потенціалів.

Таким чином, з перебігом нерівноважного процесу в підсистемі досягатиме свого мінімуму термодинамічний потенціал

$$\Phi' = U - T_0 S + P_0 V = F' + P_0 V,$$

де $F' = U - T_0 S$. Якщо температура $T_0 = T$, то F' збігається з вільною енергією підсистеми F при заданій температурі T .

Нехай тепер $T_0 = T$ і $V = \text{const}$. Тоді нерівність (5.85) набирає вигляду

$$\Delta(U - TS + P_0 V) = \Delta(U - TS) = \Delta F \leq 0.$$

Отже, при фіксованих температурі та об'ємі підсистеми процеси в ній відбуваються таким чином, що прямує до мінімуму її вільна енергія F .

Якщо $T_0 = T$ і $P_0 = P$, то матимемо

$$\Delta(U - TS + PV) = \Delta\Phi \leq 0.$$

При фіксованих температурі і тиску процеси в підсистемі відбуваються таким чином, що спадає до мінімуму її термодинамічний потенціал Φ .

При $S = \text{const}$ і $V = \text{const}$ дістаємо

$$\Delta U \leq 0.$$

Аналогічним способом можна дослідити екстремальні властивості інших термодинамічних потенціалів. Зокрема, узагальніть попередній аналіз на випадок, коли підсистема і середовище можуть обмінюватися частинками.

Завдання 77. Дослідіть, як впливає заряд на краплі на її зростання (камера Вільсона).

Розв'язання. Нехай заряд на краплі радіусом r дорівнює e . Припустимо, що у стані теплової рівноваги він знаходиться в центрі краплі, створюючи на відстані ρ від себе електричне поле напруженістю

$$E(\rho) = \begin{cases} \frac{e}{\varepsilon \rho^2}, & \rho < r, \\ \frac{e}{\rho^2}, & \rho > r, \end{cases}$$

де ε – діелектрична проникність рідини; діелектричну проникність пари прирівнюємо до одиниці. Вільна енергія цього поля

$$F_{\text{el}} = \int_{V_1} \frac{E^2}{8\pi} dV + \int_{V_2} \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} dV = \frac{e^2}{2} \int_r^\infty \frac{d\rho}{\rho^2} + \frac{e^2}{2\varepsilon} \int_a^r \frac{d\rho}{\rho^2} = \frac{e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{e^2}{2\varepsilon a},$$

де a – радіус заряду. У принципі, треба було б у цій формулі перейти до границі $a \rightarrow 0$; при такому переході доданок, що містить a , стає розбіжним.

Можна, однак, припустити (що ми і зробимо), що для аналізу поведінки зарядженої краплі ця обставина не є перешкодою, оскільки при будь-якому малому значенні a згаданий доданок є сталою величиною. Отже, будемо вважати, що

$$F_{el} = \frac{e^2 \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)}{2r} + \text{const.}$$

Термодинамічний потенціал системи з урахуванням F_{el} має вигляд

$$\Phi = m_1(f_1 + Pv_1) + m_2(f_2 + Pv_2) + \sigma S + F_{el}.$$

Скориставшись схемою розв'язування попереднього завдання, досліджуємо цей потенціал на екстремум за змінними v_1 , v_2 і m_2 . Для перших двох змінних дістаємо наступні співвідношення:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial v_1}\right)_{v_2, m_2} = m_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial v_1} + P\right) = m_1(-P_1 + P) = 0,$$

тобто $P_1 = P$ – тиск у парі дорівнює зовнішньому тиску;

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial v_2}\right)_{v_1, m_2} &= m_2 \left(\frac{\partial f_2}{\partial v_2} + P\right) + \sigma \left(\frac{\partial S}{\partial v_2}\right)_{v_1, m_2} + \frac{e^2 \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)}{2} \left(\frac{\partial}{\partial v_2} \frac{1}{r}\right)_{v_1, m_2} = \\ &= m_2 \left[-P_2 + P + \frac{2\sigma}{r} - \frac{e^2 \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)}{8\pi r^4}\right] = 0, \end{aligned}$$

тобто тиск рідини в зарядженій краплі

$$P_2 = P + \frac{2\sigma}{r} - \frac{e^2 \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)}{8\pi r^4}. \quad (5.86)$$

Видно, що під впливом заряду він може суттєво зменшуватися.

Для похідної $(\partial \Phi / \partial m_2)_{v_1, v_2}$ маємо:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial m_2}\right)_{v_1, v_2} = f_2 + Pv_2 + \frac{2\sigma}{r} v_2 - \frac{e^2 \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)}{8\pi r^4} v_2 - (f_1 + Pv_1) = \varphi_2(T, P_2) - \varphi_1(T, P_1).$$

У стані рівноваги ця похідна дорівнює нулю, тому $\varphi_2(T, P_2) = \varphi_1(T, P_1)$, де P_2 дається формулою (5.86). Для малої краплі умова її зростання $\varphi_2(T, P_2) < \varphi_1(T, P_1)$ може виконуватися навіть для ненасиченої пари.

Таким чином, заряди на зародкових краплях значно полегшують умови для їх зростання. Цей факт лежить в основі дії камери Вільсона – при русі в насиченій парі заряджена частинка може залишати за собою видимий трек із крапель, що формуються на іонах, породжених частинкою в газі. Ним можна пояснити й виникнення злив під час гроз.

Якщо у формулі (5.86) замінити $\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)$ на 1, дістанемо формулу Томсона, отриману ним для випадку, коли заряд краплі рівномірно розподілений по її поверхні. Доведіть її самостійно.

6. Флуктуації в макроскопічних системах

Квазітермодинамічна теорія флуктуацій

Завдання 78. Нехай система з фіксованою кількістю частинок знаходиться в термостаті. Покажіть, що в рамках квазітермодинамічної теорії флуктуацій Ейнштейна флуктуації об'єму та температури в ній статистично незалежні, а їх функції розподілу мають вигляд

$$\rho_1(\Delta V) = \left(\frac{1}{2\pi kTV\beta_T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{1}{2kTV\beta_T} (\Delta V)^2 \right], \quad (6.1)$$

$$\rho_2(\Delta T) = \left(\frac{C_V}{2\pi kT^2} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 \right]. \quad (6.2)$$

Розв'язання. Згідно з квазітермодинамічною теорією Ейнштейна, функція розподілу для термодинамічних флуктуацій у системі з фіксованою кількістю частинок, поміщеній у термостат з температурою T , дається формулою

$$\rho \sim \exp \left(-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V}{2kT} \right), \quad (6.3)$$

що справджується з точністю до квадратичних за флуктуаціями доданків у показнику експоненти.

Вибираючи в якості незалежних змінних V і T , виразимо флуктуації ΔS і ΔP через флуктуації ΔV і ΔT . Маємо:

$$\Delta S \simeq \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta V + \frac{C_V}{T} \Delta T,$$

$$\Delta P \simeq \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T,$$

де в першій формулі ми скористалися співвідношенням Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (6.4)$$

для вільної енергії. У тому ж наближенні, у якому справджується формула (6.3), можемо записати:

$$\begin{aligned} \Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V &\simeq \Delta T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta V + \frac{C_V}{T} (\Delta T) \right] - \\ - \Delta V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T \right] &= \frac{C_V}{T} (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2. \end{aligned}$$

Тоді (6.3) набирає вигляду

$$\rho = \rho_1(\Delta V)\rho_2(\Delta T),$$

де

$$\rho_1(\Delta V) = A \exp \left[-\frac{1}{2kT} \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right],$$

$$\rho_2(\Delta T) = B \exp \left[-\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 \right].$$

Отже, розподіл ρ розпадається на добуток двох незалежних функцій, $\rho_1 = \rho_1(\Delta V)$ та $\rho_2 = \rho_2(\Delta T)$. Це означає, що: 1) флуктуації ΔV і ΔT статистично незалежні, тобто

$$\langle \Delta V \Delta T \rangle = \langle \Delta V \rangle \langle \Delta T \rangle = 0;$$

2) функції $\rho_1(\Delta V)$ і $\rho_2(\Delta T)$ мають зміст розподілів для цих флуктуацій.

Сталі множники A і B у здобутих розподілах визначаємо з умов нормування

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho_1(\Delta V) d(\Delta V) = 1, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \rho_2(\Delta T) d(\Delta T) = 1.$$

Тут ми припускаємо, що хоч флуктуації й обмежені за величиною, межі інтегрування можна відсунути на нескінченність, оскільки кожна підінтегральна функція має вигляд гауссового розподілу $\rho(x) \sim e^{-\alpha x^2}$, $\alpha > 0$, а тому швидко спадає при зростанні показника експоненти.

Виписані інтеграли зводяться до інтеграла Пуассона $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\pi/\alpha}$.

Зокрема, для $\rho_1(\Delta V)$ маємо:

$$A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2kT} \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2} d(\Delta V) = A \left[2\pi kT \left(-\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]^{1/2} = 1,$$

$$A = \left[2\pi kT \left(-\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]^{-1/2} = (2\pi kTV\beta_T)^{-1/2}.$$

Аналогічно,

$$B \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2} d(\Delta T) = B \left(\frac{2\pi kT^2}{C_V} \right)^{1/2} = 1,$$

$$B = \left(\frac{C_V}{2\pi kT^2} \right)^{1/2}.$$

Завдання 79. Користуючись результатами попереднього завдання, знайдіть дисперсії об'єму та температури:

$$\langle(\Delta V)^2\rangle = kTV\beta_T, \quad \langle(\Delta T)^2\rangle = \frac{kT^2}{C_V}. \quad (6.5)$$

Також доведіть такі співвідношення:

$$\langle\Delta S\Delta T\rangle = kT, \quad \langle\Delta S\Delta V\rangle = kT\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (6.6)$$

$$\langle\Delta P\Delta V\rangle = -kT, \quad \langle\Delta P\Delta T\rangle = \frac{kT^2}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (6.7)$$

Розв'язання. Дисперсії $\langle(\Delta V)^2\rangle$ і $\langle(\Delta T)^2\rangle$ обчислюємо, користуючись загальним виразом для середнього значення $\langle x^2\rangle$ квадрата величини x , яка описується гауссовим розподілом

$$\rho(x) = Ae^{-\alpha x^2}, \quad A = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx\right)^{-1} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}.$$

Маємо:

$$\begin{aligned} \langle x^2\rangle &= A \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = A \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha}\right) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \\ &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha}\right) \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2\alpha}. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Відповідно,

$$\begin{aligned} \langle(\Delta V)^2\rangle &= \frac{1}{2 \frac{1}{2kT} \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = kT \left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = kTV\beta_T, \\ \langle(\Delta T)^2\rangle &= \frac{1}{2 \frac{C_V}{2kT^2}} = \frac{kT^2}{C_V}. \end{aligned}$$

Правило для обчислення других кореляційних моментів виду (6.6) і (6.7) просте: якщо розвинути флуктуації заданих величин за флуктуаціями незалежних змінних, обмежившись при цьому лінійним наближенням, то шукані кореляційні моменти зводяться до лінійних комбінацій дисперсій (других моментів флуктуацій) незалежних змінних.

Для моментів (6.6) маємо:

$$\Delta S \simeq \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V,$$

$$\begin{aligned}\langle \Delta S \Delta T \rangle &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \langle (\Delta T)^2 \rangle + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \langle \Delta V \Delta T \rangle = \frac{C_V kT^2}{T C_V} + 0 = kT, \\ \langle \Delta S \Delta V \rangle &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \langle \Delta T \Delta V \rangle + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \langle (\Delta V)^2 \rangle = \\ &= 0 + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T kT \left(-\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V kT \left(-\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = kT \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,\end{aligned}$$

де ми скористалися співвідношенням Максвелла (6.4) та рівністю

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1,$$

згідно з якою

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(-\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Моменти (6.7) обчислюємо за аналогічною схемою:

$$\begin{aligned}\Delta P &\simeq \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V, \\ \langle \Delta P \Delta V \rangle &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \langle \Delta T \Delta V \rangle + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \langle (\Delta V)^2 \rangle = \\ &= 0 + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T kT \left(-\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -kT, \\ \langle \Delta P \Delta T \rangle &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \langle (\Delta T)^2 \rangle + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \langle \Delta V \Delta T \rangle = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \frac{kT^2}{C_V}.\end{aligned}$$

Завдання 80. Вибравши за незалежні змінні V і T , доведіть, що середній квадрат флуктуацій енергії

$$\langle (\Delta U)^2 \rangle = kT^2 C_V + kT \left(-\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]^2. \quad (6.9)$$

Розв'язання. Оскільки

$$\Delta U \simeq \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V,$$

то в силу статистичної незалежності флуктуацій ΔT і ΔV

$$\langle (\Delta U)^2 \rangle = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V^2 \langle (\Delta T)^2 \rangle + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T^2 \langle (\Delta V)^2 \rangle.$$

Скориставшись далі формулами (6.5), формулою

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$$

та калоричним рівнянням

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P,$$

дістаємо (6.9).

Завдання 81. Для системи з фіксованою кількістю частинок, поміщеної в термостат, покажіть, що квазітермодинамічні флуктуації тиску та ентропії в ній статистично незалежні, а їх функції розподілу мають вигляд

$$\rho_1(\Delta P) = \left(\frac{V\beta_S}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{V\beta_S}{2kT}(\Delta P)^2\right], \quad (6.10)$$

$$\rho_2(\Delta S) = \left(\frac{1}{2\pi kC_P}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{1}{2kC_P}(\Delta S)^2\right]. \quad (6.11)$$

Також знайдіть дисперсії тиску та ентропії:

$$\langle(\Delta P)^2\rangle = -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \quad \langle(\Delta S)^2\rangle = kC_P. \quad (6.12)$$

Розв'язання. Розглядаємо S і P як незалежні змінні та виражаємо флуктуації решти величин через ΔS і ΔP :

$$\Delta T \simeq \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P = \frac{T}{C_P} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P,$$

$$\Delta V \simeq \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P,$$

де ми врахували співвідношення Максвелла

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

для теплової функції. Тоді

$$\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V \simeq \frac{T}{C_P} (\Delta S)^2 + \left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S (\Delta P)^2,$$

тобто розподіл (6.3) факторизується:

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_1(\Delta P)\rho_2(\Delta S), \\ \rho_1(\Delta P) &\sim \exp\left[-\frac{1}{2kT} \left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S (\Delta P)^2\right], \\ \rho_2(\Delta S) &\sim \exp\left[-\frac{1}{2kC_P} (\Delta S)^2\right]. \end{aligned}$$

Нормуючи $\rho_1(\Delta P)$ і $\rho_2(\Delta S)$ умовами

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho_1(\Delta P) d(\Delta P) = 1, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \rho_2(\Delta S) d(\Delta S) = 1,$$

отримуємо вирази (6.10) та (6.11). Застосовуючи до них формулу (6.8), знаходимо дисперсії (6.12).

Завдання 82*. Знайдіть дисперсію теплової функції W , скориставшись змінними P та S :

$$\langle (\Delta W)^2 \rangle = -kTV^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S + kT^2 C_P. \quad (6.13)$$

Вказівка. Змінні P і S є “своїми” для теплової функції $W = U + PV$, тому

$$\Delta W \simeq \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_P \Delta S = V \Delta P + T \Delta S.$$

Завдання 83. Дисперсію тиску можна обчислити, скориставшись як змінними P, S , так і змінними V, T . Покажіть, що в обох випадках результат той самий.

Розв’язання. Оскільки

$$\Delta P \simeq \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T,$$

то

$$\begin{aligned} \langle (\Delta P)^2 \rangle &= \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^2 \langle (\Delta V)^2 \rangle + 2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \langle \Delta V \Delta T \rangle + \\ &+ \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \langle (\Delta T)^2 \rangle = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^2 kT \left(-\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \frac{kT^2}{C_V} = \\ &= kT \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T + \frac{kT^2}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2, \end{aligned}$$

де ми врахували, що

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 1.$$

Далі скористаємося формулою

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 / \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T,$$

звідки

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 = \frac{C_P - C_V}{T} \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T,$$

та співвідношенням

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{C_V}{C_P} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S.$$

Остаточно знаходимо:

$$\begin{aligned} \langle(\Delta P)^2\rangle &= kT \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + kT \frac{C_P - C_V}{C_V} \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \\ &= kT \frac{C_P}{C_V} \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = kT \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S. \end{aligned}$$

Цей вираз збігається з відповідним результатом у (6.12), отриманим з використанням змінних P і S .

Флуктуації тиску в газі

Завдання 84. При якому тиску ідеального одноатомного газу, що має температуру 300 К, відносна флуктуація тиску δ_P в об'ємі $V = 1 \text{ мм}^3$ складає 1%?

Розв'язання. Перепишемо першу з формул (6.12) для дисперсії тиску у вигляді

$$\langle(\Delta P)^2\rangle = kT \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = kT \frac{C_P}{C_V} \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T.$$

Для ідеального одноатомного газу $C_P/C_V = 5/3$, $(-\partial P/\partial V)_T = P/V$. З цих співвідношень та умови задачі $\delta_P = \sqrt{\langle(\Delta P)^2\rangle}/P = 0,01$ дістаємо рівність $0,01P = \sqrt{5kTP/3V}$, звідки $P = (5kT/3V) \cdot 10^4$. При $T = 300 \text{ К}$, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$, $V = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$ маємо оцінку $P \approx 7 \cdot 10^{-8} \text{ Па}$.

Флуктуації енергії у плазмі

Завдання 85. Знайдіть відносну флуктуацію внутрішньої енергії ідеальної плазми, що займає фіксований об'єм.

Розв'язання. Раніше було показано, що $\langle(\Delta U)^2\rangle_V = kT^2 C_V$, тому відносна флуктуація внутрішньої енергії системи $\delta_U = \sqrt{kT^2 C_V}/U$. Внутрішня енергія ідеальної плазми

$$U = C_{V0} T + U_{\text{cor}}, \quad U_{\text{cor}} = -e^3 \sqrt{\frac{\pi}{V k T}} \left(\sum_i N_i Z_i^2 \right)^{3/2},$$

де C_{V0} – теплоємність ідеального газу частинок плазми, U_{cor} – кореляційна частина внутрішньої енергії, N_i – кількість частинок сорту i із зарядами $Z_i e$. Звідси теплоємність плазми

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_{V0} - \frac{U_{\text{cor}}}{2T}.$$

Відповідно,

$$\delta U = T \sqrt{k \left(C_{V0} - \frac{U_{\text{cor}}}{2T} \right)} / U.$$

Молекулярне розсіяння світла

Завдання 86*. Теплові флуктуації $\Delta\varepsilon$ оптичної діелектричної проникності речовини ведуть до того, що електромагнітні хвилі в ній відхиляються від свого початкового напрямку поширення. Це явище відоме як молекулярне розсіяння світла. Інтегральна інтенсивність однократного розсіяння

$$I \sim \langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle. \quad (6.14)$$

У багатьох випадках можна вважати, що флуктуації $\Delta\varepsilon$ визначаються в основному флуктуаціями густини $\Delta\rho$:

$$\Delta\varepsilon \simeq \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right)_T \Delta\rho \simeq \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right)_T \left[\left(\frac{\partial\rho}{\partial S} \right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial\rho}{\partial P} \right)_S \Delta P \right].$$

Вони ведуть до появи в спектрі розсіяння трьох максимумів (рис. 86.1) – центрального піка Релея, спричиненого флуктуаціями ентропії, які, не поширюючись, затухають унаслідок теплопровідності, та двох піків Мандельштама–Бріллуена, зміщених по обидва боки від центрального і спричинених флуктуаціями тиску, які поширюються у вигляді звукових хвиль. Покажіть, що:

а) загальна інтенсивність розсіяння

$$I \sim \beta T;$$

б) відношення інтенсивностей центральної та бічних компонент

$$\frac{I_R}{2I_{\text{MB}}} = \frac{c_P - c_V}{c_V} \quad (\text{співвідношення Ландау–Плачека}).$$

Зауваження. Коефіцієнт пропорційності у формулі (6.14) включає, зокрема, множник $1/\lambda_0^4$, λ_0 – довжина падаючої електромагнітної хвилі. Тому в сонячному світлі, розсіяному в атмосфері внаслідок теплових флуктуацій, частка короткохвильового випромінювання переважає частку цього випромінювання у прямих сонячних променях. Як наслідок, небо у ясний день виглядає блакитним. Чому ж при заході сонця воно стає багряним? Поясніть.

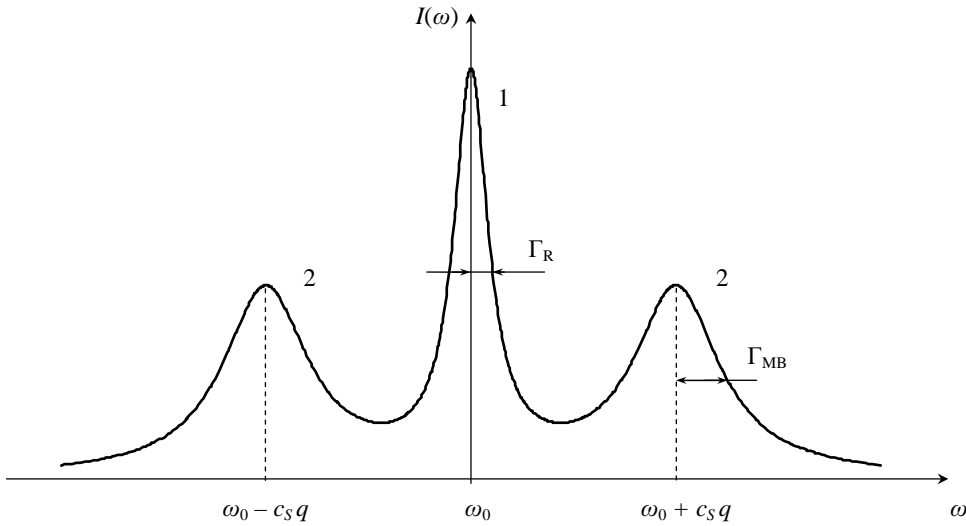


Рис. 86.1. Спектр поляризованого однократного розсіяння світла, спричиненого флуктуаціями густини в газах і рідинах. У гідродинамічному наближенні спектральний розподіл інтенсивності розсіяння описується сумою трьох лоренціанів: компоненти Релея (1), що центрована на частоті падаючого світла ω_0 і має півширину $\Gamma_R = \frac{\lambda}{\rho c_P} q^2$, та компонент Манделштама–Бріллюена (2), які центровані на частотах $\omega_0 \pm c_S q$ і мають півширини $\Gamma_{MB} = \frac{1}{2\rho} \left[\frac{4}{3}\eta + \zeta + \frac{\lambda}{c_P} \left(\frac{c_P}{c_V} - 1 \right) \right] q^2$. Параметри речовини в цих формулах: ρ – густина, λ – коефіцієнт теплопровідності, c_P і c_V – теплоємності одиниці маси при сталих тиску й об’ємі, η і ζ – коефіцієнти зсувної й об’ємної в’язкостей, c_S – адиабатична швидкість світла. Параметр $q = \frac{4\pi\sqrt{\epsilon}}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$, де $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$, дорівнює зміні хвильового вектора світла в речовині при розсіяння на кут θ . Типові значення для рідин в некритичній області при $\lambda_0 \sim 5000 \text{ \AA}$ і $\theta = 90^\circ$: $\Gamma_R/2\pi \sim (1 \div 2) \cdot 10^7 \text{ Гц}$, $c_S q/2\pi \sim (3 \div 5) \cdot 10^9 \text{ Гц}$, $\Gamma_{MB}/2\pi \sim (1 \div 3) \cdot 10^8 \text{ Гц}$.

Завдання 87*. Нехай об’єм системи фіксований, але вона може обмінюватися з навколишнім середовищем енергією та частинками. Виходячи з принципу Больцмана, доведіть, що для такої системи:

а) функція розподілу термодинамічних флуктуацій

$$\rho \sim \exp \left(-\frac{\Delta T \Delta S + \Delta \mu \Delta N}{2kT} \right); \quad (6.15)$$

б) термодинамічні флуктуації T і N є статистично незалежними, а їх розподіли мають вигляд ($v = V/N$)

$$\rho_1(\Delta T) \sim \exp \left[-\frac{C_{N,V}}{2kT^2} (\Delta T)^2 \right],$$

$$\rho_2(\Delta N) \sim \exp \left[-\frac{v^2}{2NkT} \left(-\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,V} (\Delta N)^2 \right];$$

в) дисперсії

$$\langle(\Delta T)^2\rangle = \frac{kT^2}{C_{N,V}}, \quad \langle(\Delta N)^2\rangle = \frac{NkT}{v^2} \left(-\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,V}.$$

Вказівки. Імовірність довільного стану системи, утвореної досліджуваною (малою) системою та навколишнім середовищем,

$$W \sim \exp\left(\frac{S_{\text{п}}}{k}\right),$$

де $S_{\text{п}}$ – ентропія повної системи. Унаслідок флуктуацій у малій системі (флуктуаціями в середовищі можна знехтувати) між нею і середовищем відбувається обмін енергією та частинками, при цьому $S_{\text{п}}$ змінюється на величину $\Delta S_{\text{п}} = \Delta S_0 + \Delta S$, де

$$\Delta S_0 \simeq \frac{1}{T_0} (\Delta U_0 - \mu_0 \Delta N_0) = -\frac{1}{T_0} (\Delta U - \mu_0 \Delta N)$$

– зміна ентропії середовища (величини, які відносяться до нього, позначені індексом “0”), ΔS – зміна ентропії малої системи. Згідно з квазітермодинамічною теорією Ейнштейна, імовірність таких флуктуацій

$$w \sim \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{п}}}{k}\right) \sim \exp\left(-\frac{\Delta U - \mu_0 \Delta N - T_0 \Delta S}{kT_0}\right).$$

Розвинувши ΔU в показнику експоненти в ряд за флуктуаціями ΔS і ΔN до членів другого порядку мализни, скоротивши лінійні члени та опустивши індекс “0” для рівноважного значення температури, дістанемо (6.15).

При аналізі флуктуацій за допомогою змінних T і N використовуються співвідношення Максвелла

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

для вільної енергії та формули (див. завдання 44 г))

$$C_{N,V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{N,V}, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = v \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = -\frac{v^2}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T,V}.$$

Обчислення флуктуацій за допомогою канонічних ансамблів

Завдання 88. Знайдіть $\langle(\Delta E)^2\rangle$ і $\langle(\Delta E)^3\rangle$ для системи, що описується канонічним розподілом Гіббса. Порівняйте їх із відповідними результатами квазітермодинамічної теорії.

Розв’язання. Канонічний розподіл Гіббса описує системи, які, маючи фіксовану кількість частинок N і фіксований об’єм V , перебувають у тепловій рівновазі з термостатом. Він має вигляд

$$w_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right),$$

де w_n – імовірність знайти таку систему у квантовому стані n з енергією E_n , $1/Z$ – нормувальний множник. Величина Z є аналогом статистичного інтеграла у класичній статистиці і називається статистичною сумою. Вона знаходиться з умови нормування

$$\sum_n w_n = \frac{1}{Z} \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) = 1,$$

звідки

$$Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right).$$

Статистична сума пов'язана з вільною енергією системи співвідношенням

$$F = -kT \ln Z,$$

на основі якого будується статистична термодинаміка системи.

Щоб обчислити для заданої системи дисперсію $\langle(\Delta E)^2\rangle$, подамо її у вигляді $\langle(\Delta E)^2\rangle = \overline{E^2} - \overline{E}^2$. Задача зводиться до відшукування середніх \overline{E} і $\overline{E^2}$ за канонічним розподілом Гіббса.

Оскільки при фіксованих N і V значення E_n також фіксовані, маємо ($\beta \equiv 1/kT$, у похідних за β індекси N, V явно не виписуємо):

$$\overline{E} = \sum_n w_n E_n = \frac{\sum_n E_n e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}} = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_n e^{-\beta E_n} \right)}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right),$$

$$\overline{E^2} = \sum_n w_n E_n^2 = \frac{\sum_n E_n^2 e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}} = \frac{\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left(\sum_n e^{-\beta E_n} \right)}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right).$$

За допомогою цих формул далі знаходимо (пам'ятаємо, що похідні за β беруться при фіксованих N і V):

$$\begin{aligned} \langle(\Delta E)^2\rangle &= \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right) - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \\ &= - \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \right)_{N,V} = - \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial \left(\frac{1}{kT} \right)} \right)_{N,V} = kT^2 \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \right)_{N,V}, \end{aligned}$$

тобто

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = kT^2 C_V.$$

Переконайтеся, що такий самий результат дістаємо і за допомогою розподілу Гіббса для класичних систем. Він збігається з результатом квазі-термодинамічної теорії флуктуацій Ейнштейна для систем з фіксованими N і V .

Тепер обчислюємо третій момент флуктуацій $\langle(\Delta E)^3\rangle$. Якщо скористатися квазітермодинамічною (гауссовою) теорією флуктуацій, то $\langle(\Delta E)^3\rangle = 0$. Однак у рамках методу канонічних ансамблів результат буде інший. Маємо:

$$\begin{aligned}\langle(\Delta E)^3\rangle &= \langle(E - \bar{E})^3\rangle = \langle E^3 - 3E^2\bar{E} + 3E\bar{E}^2 - \bar{E}^3\rangle = \\ &= \bar{E}^3 - 3\bar{E}^2\bar{E} + 3\bar{E}\bar{E}^2 - \bar{E}^3 = \bar{E}^3 - 3\bar{E}^2\bar{E} + 2\bar{E}^3, \\ \bar{E}^3 &= \sum_n w_n E_n^3 = \frac{\sum_n E_n^3 e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = \frac{-\frac{\partial^3}{\partial \beta^3} \left(\sum_n e^{-\beta E_n} \right)}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^3 Z}{\partial \beta^3} \right), \\ \langle(\Delta E)^3\rangle &= -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^3 Z}{\partial \beta^3} \right) + \frac{3}{Z^2} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right) \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) - \frac{2}{Z^3} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^3.\end{aligned}$$

Останню формулу можна подати у вигляді

$$\langle(\Delta E)^3\rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right) - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle(\Delta E)^2\rangle = \left(\frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial \beta^2} \right)_{N,V}.$$

Скориставшись явним виразом для другого моменту, остаточно дістаємо:

$$\langle(\Delta E)^3\rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} (kT^2 C_V) = k^2 T^3 \left[2C_V + T \left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_{N,V} \right].$$

Починаючи з третіх моментів флуктуацій, метод канонічних ансамблів та квазітермодинамічна теорія флуктуацій дають різні результати.

Завдання 89*. Система з фіксованим об'ємом знаходиться в контакті з термостатом при температурі T , який одночасно виступає резервуаром частинок: система може обмінюватися з ним частинками одного сорту, хімічні потенціали обох μ . Імовірність того, що така система містить N частинок і при цьому знаходиться в n -му квантовому стані з енергією E_{Nn} , дається великим канонічним розподілом Гіббса

$$w_{Nn} = \frac{1}{Q} \exp \left(-\frac{E_{Nn} - \mu N}{kT} \right).$$

Доведіть, що другі моменти флуктуацій кількості частинок та енергії, а також другий кореляційний момент цих флуктуацій мають вигляд

$$\begin{aligned}\langle(\Delta N)^2\rangle &= kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V}, & \langle(\Delta E)^2\rangle &= kT^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{\mu,V} + kT\mu \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \mu} \right)_{T,V}, \\ \langle\Delta N \Delta E\rangle &= kT \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \mu} \right)_{T,V}.\end{aligned}$$

Розв'язання. З умови нормування

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_n w_{Nn} = 1$$

знаходимо, що

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n \exp\left(\frac{-E_{Nn} + \mu N}{kT}\right).$$

Ця величина називається великою статистичною сумою. Вона пов'язана з термодинамічним потенціалом Ω співвідношенням

$$\Omega = -kT \ln Q,$$

яке дозволяє будувати статистичну термодинаміку системи.

Спочатку знаходимо $\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N^2} - \overline{N}^2$. Маємо:

$$\begin{aligned} \overline{N} &= \frac{1}{Q} \sum_{N,n} N e^{-\beta E_{Nn} + \beta \mu N} = \frac{1}{Q\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{N,n} e^{-\beta E_{Nn} + \beta \mu N} \right)_{\beta, V} = \\ &= kT \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \mu} \right)_{T, V}, \\ \overline{N^2} &= \frac{1}{Q} \sum_{N,n} N^2 e^{-\beta E_{Nn} + \beta \mu N} = \frac{1}{Q\beta^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \sum_{N,n} e^{-\beta E_{Nn} + \beta \mu N} \right)_{\beta, V} = \\ &= (kT)^2 \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \mu^2} \right)_{T, V}, \\ \langle (\Delta N)^2 \rangle &= (kT)^2 \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \mu^2} \right)_{T, V} - (kT)^2 \frac{1}{Q^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial \mu} \right)_{T, V}^2 = \\ &= (kT)^2 \left[\frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \mu} \right)_{T, V} \right) \right]_{T, V} = (kT)^2 \left[\frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\overline{N}}{kT} \right) \right]_{T, V}, \end{aligned}$$

тобто

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = kT \left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V}.$$

Тепер обчислюємо кореляційний момент $\langle \Delta E \Delta N \rangle$. Для цього подамо його так:

$$\langle \Delta E \Delta N \rangle = \langle (E - \overline{E})(N - \overline{N}) \rangle = \overline{EN} - \overline{E} \overline{N} - \overline{E} \overline{N} + \overline{E} \overline{N} = \overline{EN} - \overline{E} \overline{N}.$$

Середнє \overline{N} було знайдено раніше. Для \overline{E} маємо:

$$\overline{E} = \frac{1}{Q} \sum_{N,n} E_{Nn} e^{-\beta E_{Nn} + \beta \mu N}.$$

Здиференціюємо обидві частини цієї формули за μ при сталих β і V . Згадавши вираз для \bar{N} та означення середніх \bar{E} і \overline{EN} , дістаємо:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \mu}\right)_{\beta, V} &= -\frac{1}{Q^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial \mu}\right)_{\beta, V} \sum_{N, n} E_{Nn} e^{-\beta E_{Nn} + \beta \mu N} + \\ &+ \beta \frac{1}{Q} \sum_{N, n} E_{Nn} N e^{-\beta E_{Nn} + \beta \mu N} = -\frac{\bar{N}}{kT} \bar{E} + \frac{1}{kT} \overline{EN}. \end{aligned}$$

Звідси

$$\overline{EN} - \bar{E} \bar{N} = \langle \Delta E \Delta N \rangle = kT \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \mu}\right)_{T, V}.$$

При обчисленні другого моменту флуктуацій енергії зручно скористатися формулами

$$\begin{aligned} \bar{E} - \mu \bar{N} &= -\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{N, n} e^{-\beta E_{Nn} + \beta \mu N}\right)_{\mu, V} = -\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta}\right)_{\mu, V}, \\ \overline{(E - \mu N)^2} &= \overline{E^2} - 2\mu \overline{EN} + \mu^2 \overline{N^2} = \\ &= \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_{N, n} e^{-\beta E_{Nn} + \beta \mu N}\right)_{\mu, V} = \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2}\right)_{\mu, V}, \\ \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \beta}\right)_{\mu, V} &= \mu \langle (\Delta N)^2 \rangle - \langle \Delta E \Delta N \rangle. \end{aligned}$$

Флуктуації магнітного моменту газу

Завдання 90*. Газ із N частинок зі спіном $1/2$ знаходиться в зовнішньому магнітному полі H_0 при температурі T . Нехтуючи безпосередньою силовою взаємодією між частинками та обмінними ефектами, знайдіть середнє значення, дисперсію та відносну флуктуацію магнітного моменту газу.

Відповіді:

$$\bar{\mathcal{M}} = Nm \operatorname{th} \frac{mH_0}{kT}, \quad \overline{(\Delta \mathcal{M})^2} = Nm^2 \operatorname{ch}^{-2} \frac{mH_0}{kT}, \quad \delta_{\mathcal{M}} = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta \mathcal{M})^2}}}{\bar{\mathcal{M}}},$$

де $m = e\hbar/2m_0c$ – магнітний момент частинки, m_0 – її маса. Порівняйте значення для $\bar{\mathcal{M}}$ з результатом завдання 23.

Броунівський рух

Завдання 91. Знайдіть зв'язок між коефіцієнтами дифузії і рухливості броунівської частинки (формула Ейнштейна).

Розв'язання. Скористаємося методом Ланжевена (1908 р.). Нехай маленька частинка домішки здійснює броунівський рух у деякій рідині. Рівняння руху Ланжевена для частинки, спроектоване на вісь OX , запишемо у вигляді

$$m\ddot{x} = -\frac{1}{B}\dot{x} + F_x, \quad (6.16)$$

де x – зміщення частинки з початкового положення. Перший доданок у правій частині (6.16) являє собою “гідродинамічну” силу тертя, яка діє на частинку з боку рідини і пропорційна швидкості частинки, B – коефіцієнт рухливості частинки (він визначається як швидкість, яку частинка має, коли на неї діє одинична сила). Для сферичної частинки, що рухається в ламінарному потоці, $B = 1/6\pi\eta a$ (формула Стокса), де η – в'язкість рідини, a – радіус частинки. Другий доданок – це рівнодійна стохастичних (флуктуаційних) сил, які є результатом випадкових і некомпенсованих ударів молекул рідини по поверхні частинки. З огляду на хаотичність цих ударів припускаємо, що для достатньо великих проміжків часу $\langle F_x \rangle = 0$.

Коефіцієнт дифузії D броунівської частинки можна визначити як коефіцієнт пропорційності в асимптотичному співвідношенні $\overline{x^2} \simeq 2Dt$ між середнім значенням квадрата зміщення частинки вздовж осі OX і часом при $t \rightarrow \infty$.

Помножимо обидві частини (6.16) на x . Маємо:

$$mx\ddot{x} = -\frac{x}{B}\frac{dx}{dt} + xF_x. \quad (6.17)$$

Скориставшись формулою

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d(x^2)}{dt} \right) = 2\frac{d}{dt}(x\dot{x}) = 2x\ddot{x} + 2\dot{x}^2,$$

подамо добуток $x\ddot{x}$ як

$$x\ddot{x} = \frac{1}{2}\frac{d}{dt} \left(\frac{d(x^2)}{dt} \right) - \dot{x}^2.$$

Тоді (6.17) набирає вигляду

$$\frac{m}{2}\frac{d}{dt} \left(\frac{d(x^2)}{dt} \right) - m\dot{x}^2 = -\frac{1}{2B}\frac{d(x^2)}{dt} + xF_x.$$

Тепер усереднимо це рівняння за випадковими блуканнями частинки при $t \rightarrow \infty$. Уважаючи, що таке усереднення еквівалентне усередненню

за ансамблем незалежних броунівських частинок, що перебувають у стані термодинамічної рівноваги з рідиною, та користуючись теоремою про рівнорозподіл енергії за ступенями вільності, для одного поступального ступеня вільності можемо записати: $m\dot{x}^2 = kT$. Ураховуючи також, що в силу стохастичного характеру сили F_x середнє $\overline{xF_x} = \overline{\dot{x}F_x} = 0$, дістаємо:

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \frac{d\overline{x^2}}{dt} - kT = -\frac{1}{2B} \frac{d\overline{x^2}}{dt},$$

або

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\overline{x^2}}{dt} \right) = -\frac{1}{mB} \frac{d\overline{x^2}}{dt} + \frac{1}{mB} \frac{d}{dt} (2BkTt) = -\frac{1}{mB} \frac{d}{dt} (\overline{x^2} - 2BkTt).$$

Це рівняння легко зінтегрувати: позначивши $z(t) \equiv \overline{x^2} - 2BkTt$, переписуємо його у вигляді

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = -\frac{1}{mB} \frac{dz}{dt},$$

звідки

$$\frac{dz}{dt} = Ce^{-t/mB},$$

де C – стала інтегрування. Повертаючись до величини $\overline{x^2}$, дістаємо

$$\frac{d\overline{x^2}}{dt} = Ce^{-t/mB} + 2BkT.$$

При $t \rightarrow \infty$ останнє рівняння набирає вигляду

$$\frac{d\overline{x^2}}{dt} \simeq 2BkT. \quad (6.18)$$

Його асимптотичний розв'язок:

$$\overline{x^2} \simeq 2BkTt, \quad t \rightarrow \infty.$$

Згадавши означення коефіцієнта дифузії, отримуємо формулу Ейнштейна:

$$D = BkT.$$

Перрен (1908 р.) скористався цією формулою, щоб знайти значення сталої Больцмана експериментально. Оскільки значення універсальної газової сталої було відоме, це дозволило йому визначити і значення сталої Авогадро.

Зауважимо, що в дослідах Перрена броунівські частинки мали масу $m \approx 10^{-17}$ кг та радіус $a \approx 10^{-7}$ м. Для води при кімнатній температурі $\eta \approx 10^{-3}$ Па·с, тому для таких частинок $B \approx 5 \cdot 10^8$ с/кг, $mB \approx 5 \cdot 10^{-9}$ с. Отже, перехід до асимптотичного закону (6.18) є можливим при $t \gg 5 \cdot 10^{-9}$ с, тобто для будь-якого реалістичного часу спостереження за частинками.

7. Ідеальні квантові гази

Розподіли Фермі–Дірака та Бозе–Ейнштейна

Завдання 92. Ентропію системи можна знайти, обчисливши статистичну вагу $\Delta\Gamma$ заданого макроскопічного стану, тобто кількість мікроскопічних способів, якими він може бути зреалізований: $S = k \ln \Delta\Gamma$. Покажіть, що якщо при обчисленні $\Delta\Gamma$ для ідеального газу ферміонів урахувати принцип тотожності частинок та принцип Паулі, то з умови максимуму ентропії при заданих кількості частинок та енергії газу дістанемо розподіл Фермі–Дірака.

Розв'язання. Розіб'ємо всі квантові стани окремої частинки газу на групи, кожна з яких містить близькі стани з (майже) однаковими значеннями енергії; нумеруватимемо ці групи індексом j . Нехай G_j – кількість станів у групі j з енергією ε_j , N_j – кількість частинок газу в цих станах (див. рис. 92.1). Обчислимо кількість способів $\Delta\Gamma_j$, якими частинки окремої групи можна розподілити по її станах. При цьому врахуємо, що якщо частинки підкоряються статистиці Фермі, то в кожному стані може знаходитися не більше однієї частинки. Очевидно, що першу довільно вибрану

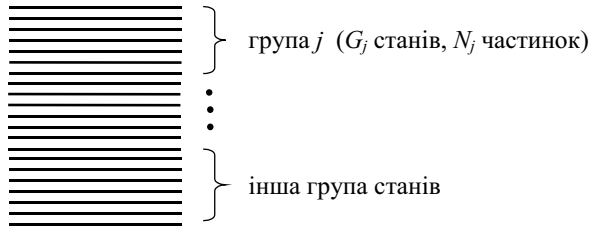


Рис. 92.1. Класифікація станів ідеального квантового газу за групами та заповненням одночастинкових станів: група під номером j включає G_j станів окремої частинки з (майже) рівними значеннями енергії ε_j ; у газі ці стани заповнюються N_j частинками; сукупність чисел N_j визначає макроскопічний стан усього газу.

частинку групи j можна розмістити по станах цієї групи G_j способами. Для решти $N_j - 1$ частинок залишаються вільними $G_j - 1$ станів. Тому наступну частинку можемо розмістити по станах групи $G_j - 1$ способами. Повторюючи аналогічні міркування, знаходимо, що N_j -ту частинку можемо розмістити $G_j - N_j + 1$ способами. Отже, загальна кількість способів дорівнює $G_j(G_j - 1)\dots(G_j - N_j + 1)$. Однак це значення містить зайві способи розміщення частинок, оскільки при його обчисленні частинки розглядалися як різні. Щоб урахувати тотожність частинок, ділимо його на кількість можливих перестановок у групі з N_j частинок. Дістаємо:

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j(G_j - 1)\dots(G_j - N_j + 1)}{N_j!} = \frac{G_j!}{N_j!(G_j - N_j)!} \quad (7.1)$$

– кількість можливих розміщень N_j тотожних фермі-частинок по G_j станах.

Відповідно, загальна кількість можливих способів, якими частинки ідеального фермі-газу можна розмістити по всіх його квантових станах, визначається виразом

$$\Delta\Gamma = \prod_j \Delta\Gamma_j = \prod_j \frac{G_j!}{N_j!(G_j - N_j)!}. \quad (7.2)$$

За допомогою (7.2) визначаємо ентропію газу, потім виражаємо її через числа заповнення одночастинкових станів

$$n_j = \frac{N_j}{G_j} \quad (7.3)$$

та знаходимо її максимум за n_j при заданих значеннях загальної кількості частинок N та повної енергії E газу. Тим самим дістанемо рівняння для середніх значень \bar{n}_j чисел заповнення одночастинкових станів у рівноважному ідеальному фермі-газі. Його розв'язком і буде розподіл Фермі–Дірака. Зреалізуємо описану процедуру.

З огляду на (7.2) маємо:

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Delta\Gamma = k \ln \prod_j \Delta\Gamma_j = k \sum_j \ln \Delta\Gamma_j = \\ &= k \sum_j [\ln G_j! - \ln N_j! - \ln(G_j - N_j)!]. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Скористаємося тепер формулою Стірлінга: $\ln N! \simeq N \ln N - N$ при $N \gg 1$. Дістаємо:

$$S = k \sum_j [G_j \ln G_j - N_j \ln N_j - (G_j - N_j) \ln(G_j - N_j)].$$

Далі в цій формулі переходимо до чисел заповнення (7.3), для чого підставляємо $N_j = n_j G_j$. Маємо:

$$S = k \sum_j [G_j \ln G_j - n_j G_j \ln(n_j G_j) - (G_j - n_j G_j) \ln(G_j - n_j G_j)],$$

або, після певних спрощень,

$$S = -k \sum_j G_j [n_j \ln n_j + (1 - n_j) \ln(1 - n_j)]. \quad (7.5)$$

Шукаємо максимум виразу (7.5) за n_j , вимагаючи при цьому, щоб загальна кількість частинок та повна енергія газу набували заданих значень

$$N = \sum_j N_j = \sum_j G_j n_j, \quad E = \sum_j N_j \varepsilon_j = \sum_j G_j n_j \varepsilon_j. \quad (7.6)$$

Іншими словами, знаходимо умовний екстремум функції (7.5) при виконанні умов (7.6). Згідно із загальним правилом, для цього будемо функцію

$$\frac{S}{k} + \alpha N - \beta E, \quad (7.7)$$

де α і β – невизначені множники Лагранжа, знаходимо її похідну за n_j та прирівнюємо останню до нуля. Оскільки при фіксованих кількості частинок та об'ємі системи її квантові стани та рівні енергії не змінюються, то величини G_j і ε_j при такому диференціюванні є сталими. Перепозначивши, для зручності, індекс підсумовування через k , дістаємо:

$$\frac{\partial}{\partial n_j} \left\{ - \sum_k G_k [n_k \ln n_k + (1 - n_k) \ln(1 - n_k) - \alpha n_k + \beta \varepsilon_k n_k] \right\} = 0,$$

$$G_j [\ln \bar{n}_j + 1 - \ln(1 - \bar{n}_j) - 1 - \alpha + \beta \varepsilon_j] = 0,$$

звідки

$$\ln \frac{\bar{n}_j}{1 - \bar{n}_j} = \alpha - \beta \varepsilon_j, \quad \frac{\bar{n}_j}{1 - \bar{n}_j} = e^{\alpha - \beta \varepsilon_j}, \quad \frac{1 - \bar{n}_j}{\bar{n}_j} = e^{-\alpha + \beta \varepsilon_j}, \quad \frac{1}{\bar{n}_j} - 1 = e^{-\alpha + \beta \varepsilon_j} \quad (7.8)$$

і остаточно

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_j} + 1} \quad - \text{розподіл Фермі-Дірака.} \quad (7.9)$$

Завдання 93. Виведіть розподіл Бозе-Ейнштейна попереднім способом, припустивши, що в кожному одночастинковому стані може знаходитися довільна кількість частинок.

Розв'язання. Розглянемо групу з номером j одночастинкових квантових станів, яка складається з G_j станів, заповнених N_j частинками газу з енергіями ε_j . Тепер в окремому одночастинковому стані може знаходитися довільна кількість частинок. Щоб знайти кількість способів, якими N_j частинок можна розподілити по G_j станах, уявімо собі кожний окремий стан як комірку, у яку можна помістити від однієї до N_j частинок або не помістити жодної. Якщо частинки зображати точками, а стінки між комірками групи – вертикальними рисками (загальною кількістю $G_j - 1$), то різним способам заповнення комірок частинками відповідатимуть різні послідовності точок і рисок (див. рис. 93.1). Тоді задача зводиться до відшукування загальної кількості перестановок усередині множини, що складається з $G_j - 1 + N_j$ елементів ($G_j - 1$ рисок та N_j точок). Ураховуючи, що риси тотожні між собою, а точки – між собою, знаходимо:

$$\Delta \Gamma_j = \frac{(G_j - 1 + N_j)!}{(G_j - 1)! N_j!}. \quad (7.10)$$

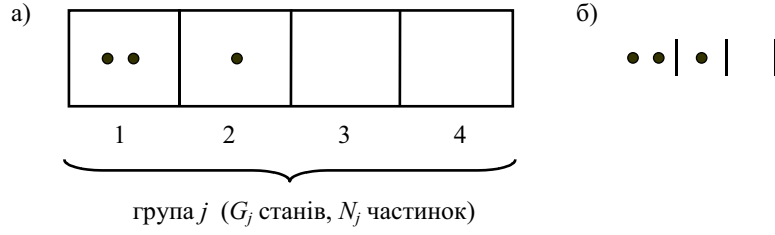


Рис. 93.1. Заповнення одночастинкових квантових станів бозе-частинками: а) стани як комірки (зображено чотири стани та один з варіантів заповнення їх трьома частинками); б) діаграма з рисок та точок, яка еквівалентна схемі а).

Звідси, скориставшись формулою Стірлінга, дістаємо

$$S = k \ln \prod_j \Delta \Gamma_j = k \sum_j \ln \frac{(G_j - 1 + N_j)!}{(G_j - 1)! N_j!} =$$

$$= k \sum_j [(G_j - 1 + N_j) \ln(G_j - 1 + N_j) - (G_j - 1) \ln(G_j - 1) - N_j \ln N_j],$$

або, додатково знехтувавши одиницею в порівнянні з числами $G_j \gg 1$ і $N_j \gg 1$,

$$S = k \sum_j [(G_j + N_j) \ln(G_j + N_j) - G_j \ln G_j - N_j \ln N_j].$$

Перейдемо в цій формулі до чисел заповнення (7.3). Підставивши $N_j = n_j G_j$, після простих перетворень отримуємо:

$$S = k \sum_j [(G_j + n_j G_j) \ln(G_j + n_j G_j) - G_j \ln G_j - n_j G_j \ln(n_j G_j)] =$$

$$= -k \sum_j G_j [n_j \ln n_j - (1 + n_j) \ln(1 + n_j)]. \quad (7.11)$$

Тепер знаходимо похідну виразу $S/k + \alpha N - \beta E$ за n_j та прирівнюємо її до нуля. Для середніх значень чисел заповнення \bar{n}_j дістаємо рівняння

$$G_j [-\ln \bar{n}_j + \ln(1 + \bar{n}_j) + \alpha - \beta \varepsilon_j] = G_j \left[\ln \left(\frac{1 + \bar{n}_j}{\bar{n}_j} \right) + \alpha - \beta \varepsilon_j \right] = 0,$$

звідки

$$\ln \left(\frac{1 + \bar{n}_j}{\bar{n}_j} \right) = -\alpha + \beta \varepsilon_j, \quad \frac{1}{\bar{n}_j} + 1 = e^{-\alpha + \beta \varepsilon_j}$$

і остаточно

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_j} - 1} \quad - \quad \text{розподіл Бозе-Ейнштейна.} \quad (7.12)$$

Завдання 94. З'ясуйте фізичний зміст множників Лагранжа α і β у двох попередніх розподілах. Скористайтеся тим, що при фіксованому об'ємі приріст ентропії системи

$$(dS)_V = \frac{1}{T}dE - \frac{\mu}{T}dN. \quad (7.13)$$

Розв'язання. Для визначеності, розглядаємо ідеальний газ ферміонів. Знайдемо його ентропію в рівноважному стані. Для цього підставимо розподіл Фермі-Дірака (7.9) у вираз (7.5). Ураховуючи співвідношення (див. формули (7.8) та (7.9))

$$\frac{1 - \bar{n}_j}{\bar{n}_j} = e^{-\alpha + \beta \varepsilon_j}, \quad \ln(1 - \bar{n}_j) = -\ln\left(1 + e^{\alpha - \beta \varepsilon_j}\right),$$

дістаємо:

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_j G_j [\bar{n}_j \ln \bar{n}_j + (1 - \bar{n}_j) \ln(1 - \bar{n}_j)] = \\ &= k \sum_j G_j \left[\bar{n}_j \ln \left(\frac{1 - \bar{n}_j}{\bar{n}_j} \right) - \ln(1 - \bar{n}_j) \right] = \\ &= k \sum_j G_j \left[\bar{n}_j (-\alpha + \beta \varepsilon_j) + \ln \left(1 + e^{\alpha - \beta \varepsilon_j} \right) \right], \end{aligned}$$

тобто

$$S = -k\alpha N + k\beta E + k \sum_j G_j \ln(1 + e^{\alpha - \beta \varepsilon_j}), \quad (7.14)$$

де букви S , N і E тепер позначають рівноважні значення відповідних величин. Бачимо, що при заданих значеннях N і E рівноважне значення ентропії повністю визначається значеннями параметрів α і β . Отже, ці параметри мають фундаментальний зміст у термодинаміці.

Щоб установити цей зміст, згадаємо, що при фіксованому об'ємі величини G_j і ε_j є сталими. Користуючись цим фактом та розглядаючи S , N і E як функції параметрів α і β , знайдемо диференціал

$$(dS)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha} \right)_{\beta V} d\alpha + \left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{\alpha V} d\beta \quad (7.15)$$

та покажемо, що він набирає вигляду (7.13). Справді, для частинних похідних S за α і β при сталому об'ємі маємо:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha} \right)_{\beta V} &= -kN - k\alpha \left(\frac{\partial N}{\partial \alpha} \right)_{\beta V} + k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \alpha} \right)_{\beta V} + k \sum_j G_j \frac{e^{\alpha - \beta \varepsilon_j}}{1 + e^{\alpha - \beta \varepsilon_j}} = \\ &= -kN - k\alpha \left(\frac{\partial N}{\partial \alpha} \right)_{\beta V} + k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \alpha} \right)_{\beta V} + k \sum_j G_j \underbrace{\frac{1}{1 + e^{-\alpha + \beta \varepsilon_j}}}_{\bar{n}_j} = \\ &= -k\alpha \left(\frac{\partial N}{\partial \alpha} \right)_{\beta V} + k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \alpha} \right)_{\beta V}, \end{aligned} \quad (7.16)$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\alpha V} &= -k\alpha \left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\alpha V} + kE + k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_{\alpha V} + k \sum_j G_j \underbrace{\frac{e^{\alpha - \beta \varepsilon_j}}{1 + e^{\alpha - \beta \varepsilon_j}}}_{\bar{n}_j} (-\varepsilon_j) = \\
&= -k\alpha \left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\alpha V} + k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_{\alpha V}. \tag{7.17}
\end{aligned}$$

Підставляємо похідні (7.16) і (7.17) у (7.15). Знаходимо:

$$\begin{aligned}
(dS)_V &= \\
&= \left[-k\alpha \left(\frac{\partial N}{\partial \alpha}\right)_{\beta V} + k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \alpha}\right)_{\beta V} \right] d\alpha + \left[-k\alpha \left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\alpha V} + k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_{\alpha V} \right] d\beta = \\
&= -k\alpha \left[\left(\frac{\partial N}{\partial \alpha}\right)_{\beta V} d\alpha + \left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\alpha V} d\beta \right] + k\beta \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \alpha}\right)_{\beta V} d\alpha + \left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_{\alpha V} d\beta \right] = \\
&= -k\alpha dN + k\beta dE. \tag{7.18}
\end{aligned}$$

Порівнюючи цей результат із (7.13), дістаємо відповідь:

$$\alpha = \frac{\mu}{kT}, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \tag{7.19}$$

Аналогічний результат справджується і для розподілу Бозе–Ейнштейна. Розгляньте цей випадок самостійно.

Рівноважне електромагнітне випромінювання

Завдання 95. Розглядаючи рівноважне електромагнітне випромінювання як газ фотонів, виведіть формулу Планка для спектральної густини його енергії та отримайте з неї: а) асимптотичні закони Релея–Джинса і Віна; б) закон зміщення Віна для положення максимуму у спектрі випромінювання.

Розв’язання. Електромагнітне випромінювання, яке перебуває в теплової рівновазі з матерією (наприклад, стінками замкненої порожнини) при температурі T , характеризується спектральною густиною енергії $\rho(\omega, T)$. Вона визначається як кількість енергії випромінювання в одиниці об’єму, яка припадає на заданий частотний інтервал одиничної довжини. Відповідно, величина $d\varepsilon(\omega, T) = \rho(\omega, T)|d\omega|$ дорівнює кількості енергії випромінювання в одиниці об’єму в інтервалі частот від ω до $\omega + d\omega$.

Обчислимо $\rho(\omega, T)$ на основі уявлень про випромінювання як ідеальний газ фотонів – релятивістських бозе-частинок із нульовою масою спокою, що рухаються у просторі зі швидкістю світла c , маючи певні імпульси \mathbf{p} ,

енергії $\varepsilon = c|\mathbf{p}|$ та поперечні поляризації \mathbf{e} . Останні в загальному випадку є лінійними комбінаціями двох незалежних поперечних поляризацій $\mathbf{e}_{\mathbf{n},\alpha}$ (див. зауваження), тому стани фотона із заданими значеннями \mathbf{p} дворазово вироджені. Енергія та імпульс фотона пов'язані з частотою ω та хвильовим вектором \mathbf{k} випромінювання співвідношеннями $\varepsilon = \hbar\omega = \hbar c|\mathbf{k}|$, $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ (\hbar – стала Планка).

Заповнення фотонами одночастинкових станів з певними значеннями імпульсу \mathbf{p} (хвильового вектора \mathbf{k}) та поляризації α , у яких фотони мають енергії ε , визначається розподілом Бозе–Ейнштейна. Специфічною властивістю газу фотонів є те, що його хімічний потенціал μ дорівнює нулю. Справді, перебуваючи в динамічній рівновазі з матерією (у нашому випадку – стінками порожнини), фотони неперервно випромінюються та поглинаються нею, а тому їх кількість N не фіксована. Середнє значення N при заданих T і V визначається з умови мінімальності вільної енергії газу фотонів. Дістаємо: $(\partial F/\partial N)_{T,V} = \mu = 0$. Як наслідок, розподіл Бозе–Ейнштейна для фотонів має вигляд

$$\overline{n_{\mathbf{p},\alpha}} = \frac{1}{e^{\varepsilon(p)/kT} - 1}, \quad \text{або} \quad \overline{n_{\mathbf{k},\alpha}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \quad \alpha = 1, 2.$$

Знайдемо тепер загальну кількість $d\nu(\varepsilon, T)$ та загальну енергію $de(\varepsilon, T) = \varepsilon d\nu(\varepsilon, T)$ фотонів в одиниці об'єму порожнини, що при довільних поляризаціях мають енергії в інтервалі від ε до $\varepsilon + d\varepsilon$. Ураховуючи макроскопічність об'єму V , виходимо із квазікласичної оцінки

$$2 \frac{V d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad (7.20)$$

для кількості дворазово вироджених квантових станів частинки, що знаходиться в об'ємі V та має значення імпульсу в елементі $d\mathbf{p}$ свого імпульсного простору. Зінтегрувавши (7.20) за всіма напрямками вектора \mathbf{p} та підставивши $p = \varepsilon/c$, знаходимо, що кількість станів фотона в інтервалі енергій від ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ дорівнює

$$V \frac{\varepsilon^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3} d\varepsilon.$$

Відповідно,

$$d\nu(\varepsilon, T) = \overline{n_{\mathbf{p},\alpha}} \frac{\varepsilon^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3} d\varepsilon = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{\varepsilon^2}{e^{\varepsilon/kT} - 1} d\varepsilon,$$

$$de(\varepsilon, T) = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{\varepsilon^3}{e^{\varepsilon/kT} - 1} d\varepsilon.$$

Перейшовши в останній формулі від енергії фотона до частоти випромінювання, дістаємо

$$de(\omega, T) = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega$$

і, остаточно,

$$\rho(\omega, T) = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (7.21)$$

Це і є формула Планка для спектральної густини енергії рівноважного випромінювання.

Графік залежності $\rho(\omega, T)$ від частоти зображено на рис. 95.1.

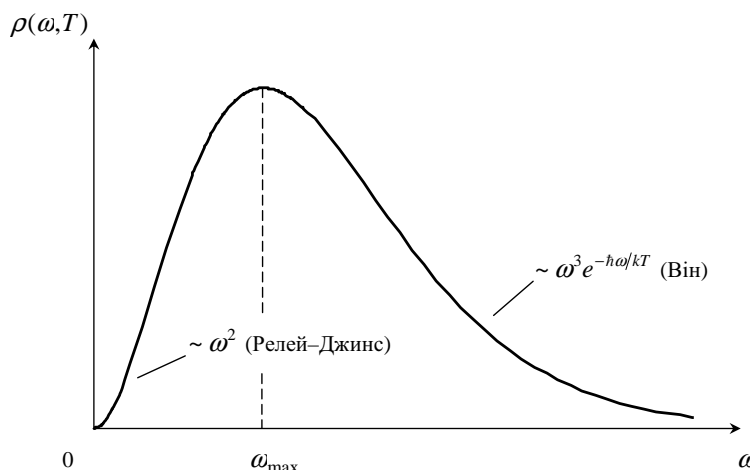


Рис. 95.1. Спектральна густина енергії рівноважного електромагнітного випромінювання.

Зауваження. 1) Для фотона фізичний зміст має лише повний механічний момент; він може набувати цілих значень $1, 2, 3, \dots$. Поняття ж спіну та орбітального моменту вводяться формально – вони використовуються як зручний засіб для опису трансформаційних властивостей хвильової функції фотона відносно поворотів. У цьому розумінні спін фотона дорівнює одиниці, а вектор поляризації фотона виступає спіновою частиною його хвильової функції. Власними поляризаційними станами для фотона є стани, у яких проекція спіну на напрям руху $\mathbf{n} = \mathbf{p}/p = \mathbf{k}/k$ – так звана спіральність фотона – дорівнює ± 1 . У класичній електродинаміці їм відповідають дві незалежні колові поляризації плоскої електромагнітної хвилі.

2) Скориставшись співвідношенням $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ між імпульсом фотона та хвильовим вектором випромінювання, вираз (7.20) можна переписати у вигляді

$$2 \frac{V}{(2\pi)^3} d\mathbf{k} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z.$$

Це число збігається з відомим результатом хвильової теорії для загальної кількості (з урахуванням їх поляризації) поперечних стоячих хвиль – осциляторів – електромагнітного поля в макроскопічному об'ємі V , що мають значення компонент хвильового вектора в інтервалах $(k_x, k_x + dk_x)$, $(k_y, k_y + dk_y)$ і $(k_z, k_z + dk_z)$. Кількість осциляторів поля з частотами в інтервалі $(\omega, \omega + d\omega)$ дається числом

$$\frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega.$$

3) Якщо далі припустити, що середня енергія осцилятора поля описується виразом

$$\overline{\varepsilon(\omega)} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1},$$

тобто збігається із середньою енергією квантового осцилятора (без урахування енергії нульових коливань, див. завдання 35), то формально знову приходимо до формули (7.21). Чи є таке доведення строгим?

а) Закон Релея–Джинса отримуємо у граничному випадку низьких частот, $\hbar\omega/kT \ll 1$. Тоді

$$\frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \simeq \frac{1}{1 + \frac{\hbar\omega}{kT} - 1} = \frac{kT}{\hbar\omega}$$

і, відповідно,

$$\rho(\omega, T) \simeq \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT.$$

Тим самим відтворюємо результат класичної теорії, де $de(\omega, T)$ обчислюється як добуток кількості осциляторів поля в одиниці об'єму з частотами від ω до $\omega + d\omega$ та класичного значення kT для середньої енергії одного осцилятора.

Закон Віна описує область високих частот, для яких $\hbar\omega/kT \gg 1$. Тоді

$$\frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \simeq e^{-\hbar\omega/kT}$$

і, отже,

$$\rho(\omega, T) \simeq \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/kT}.$$

б) Положення максимуму ω_{\max} у спектрі випромінювання визначаємо з умови $(\partial\rho/\partial\omega)_T = 0$, звідки дістаємо рівняння

$$3 \left(e^{\hbar\omega/kT} - 1 \right) = \frac{\hbar\omega}{kT} e^{\hbar\omega/kT}.$$

Перейшовши до безрозмірної змінної $x = \hbar\omega/kT$, можемо записати $(3 - x)e^x = 3$. Нетривіальний розв'язок цього рівняння $x_0 \simeq 2,821$, отже

$$\omega_{\max} \simeq \frac{2,821 kT}{\hbar}. \quad (7.22)$$

Для лінійної частоти $\nu_{\max} = \omega_{\max}/2\pi \simeq 2,821 kT/h$, де $h = 2\pi\hbar$ – звичайна стала Планка.

Завдання 96. Виведіть λ -розподіл Планка та оцініть температуру поверхні Сонця, якщо максимум сонячного випромінювання припадає на довжину хвилі 4700 Å.

Розв'язання. λ -Розподіл Планка $\rho(\lambda, T)$ описує спектральну густину енергії рівноважного електромагнітного випромінювання як функцію довжини хвилі λ при заданій температурі T . Звернемо увагу, що положення

максимумів для спектральних розподілів $\rho(\omega, T)$ і $\rho(\lambda, T)$ відрізняються, тому треба вказувати, яка шкала використовується – частот чи довжин хвиль.

Щоб розв'язати задачу, спершу знайдемо явний вигляд функції $\rho(\lambda, T)$, виходячи з частотного розподілу $\rho(\omega, T)$. За означенням λ -розподілу, кількість енергії випромінювання в одиниці об'єму, яка припадає на інтервал довжин хвиль $(\lambda, \lambda + d\lambda)$, дорівнює $\rho(\lambda, T)|d\lambda|$. З другого боку, кількість енергії випромінювання в одиниці об'єму у відповідному частотному інтервалі $(\omega, \omega + d\omega)$ дається виразом $\rho(\omega, T)|d\omega|$. Отже,

$$\rho(\omega, T)|d\omega| = \rho(\lambda, T)|d\lambda|,$$

звідки

$$\rho(\lambda, T) = \rho(\omega, T) \left| \frac{d\omega}{d\lambda} \right|.$$

Оскільки $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda$, то $d\omega/d\lambda = -2\pi c/\lambda^2$. Перейшовши від ω до λ , дістаємо:

$$\rho(\lambda, T) = \frac{16\pi^2 c \hbar}{\lambda^5} \frac{1}{e^{2\pi\hbar c/kT\lambda} - 1},$$

або

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/kT\lambda} - 1} \quad (7.23)$$

– розподіл густини енергії рівноважного електромагнітного випромінювання за довжинами хвиль.

Максимум розподілу (7.23) досягається в точці λ_{\max} , для якої $(\partial\rho/\partial\lambda)_T = 0$. Звідси дістаємо:

$$-\frac{5}{\lambda^6} \frac{1}{e^{hc/kT\lambda} - 1} - \frac{1}{\lambda^5} \frac{e^{hc/kT\lambda} \cdot \left(-\frac{hc}{kT\lambda^2}\right)}{\left(e^{hc/kT\lambda} - 1\right)^2} = 0,$$

$$5 \left(e^{hc/kT\lambda} - 1 \right) = \frac{hc}{kT\lambda} e^{hc/kT\lambda}.$$

Позначивши $x = hc/kT\lambda$, перейдемо до рівняння $e^x(5-x) = 5$, нетривіальний розв'язок якого $x_0 \simeq 4,965$. Звідси

$$\lambda_{\max} \simeq \frac{hc}{4,965 kT}.$$

Для поверхні Сонця:

$$T \simeq \frac{hc}{4,965 \lambda_{\max} k} \simeq 6200 \text{ К}.$$

Завдання 97. Яку кількість енергії треба надати чорному тілу об'ємом 1 см^3 , щоб підтримувати його температуру рівною 500, 800 та 1000 К?

Розв'язання. Повна енергія рівноважного електромагнітного випромінювання в об'ємі V при температурі T дорівнює:

$$U = V \int_0^\infty \rho(\omega, T) d\omega = V \int_0^\infty \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} = \left[x = \frac{\hbar\omega}{kT} \right] = \\ = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2 V k^4 T^4}{15 c^3 \hbar^3},$$

де ми скористалися інтегралом

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Бачимо, що

$$U = Vu(T), \quad (7.24)$$

де $u(T) = \sigma T^4$ – об'ємна густина енергії, $\sigma = \pi^2 k^4 / 15 c^3 \hbar^3 \simeq 7,55 \times 10^{-16}$ Дж/(м³ · К⁴) – коефіцієнт пропорційності.

Числові оцінки для $T = 500, 800$ і 1000 К при $V = 1$ см³ дають відповідно $U \approx 4,7 \cdot 10^{-11}, 3,1 \cdot 10^{-10}$ і $7,6 \cdot 10^{-10}$ Дж.

Зауваження. Обчислення інтегралів виду

$$I(z) \equiv \int_0^\infty \frac{x^{z-1} dx}{e^x - 1}. \quad (7.25)$$

Перепишемо знаменник в інтегралі (7.25) наступним чином:

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = e^{-x} (1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx}.$$

Тоді

$$I(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^\infty x^{z-1} e^{-nx} dx = \left[\text{заміна } t = nx, dt = n dx, x = \frac{t}{n} \right] = \\ = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^\infty t^{z-1} \frac{1}{n^{z-1}} e^{-t} \frac{dt}{n} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z} \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt.$$

Скористаємося тепер означеннями гамма-функції $\Gamma(z)$ і ζ -функції Рімана:

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt, \quad \zeta(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z}.$$

Дістаємо:

$$I(z) \equiv \int_0^\infty \frac{x^{z-1} dx}{e^x - 1} = \Gamma(z) \zeta(z). \quad (7.26)$$

Наведемо для довідок деякі значення функцій: $\Gamma(1) = 1$, $\Gamma(2) = 1$, $\Gamma(3) = 2$, $\Gamma(4) = 6$, $\zeta(2) = \pi^2/6$, $\zeta(3) \simeq 1,202$, $\zeta(4) = \pi^4/90$, $\zeta(5) \simeq 1,037$.

Завдання 98. Оцініть тиск електромагнітного випромінювання при $T = 1000$ К.

Розв'язання. Скористаємося виразом (7.24) та відомим результатом класичної електродинаміки для тиску рівноважного електромагнітного випромінювання (див. завдання 42):

$$P = \frac{1}{3} u(T) = \frac{1}{3} \sigma T^4.$$

При $T = 1000$ К тиск випромінювання становить $P \simeq 2,52 \cdot 10^{-4}$ Па $\simeq 2,49 \cdot 10^{-9}$ атм. При $T = 1 \cdot 10^4$ К він зростає до 2,52 Па. Бачимо, що для високого вакууму і високої температури тиск випромінювання може перевищувати тиск газу.

Завдання 99. Для газу фотонів обчисліть термодинамічний потенціал Ω та за його допомогою знайдіть: а) тиск; б) вільну енергію; в) ентропію; г) теплоємність; д) внутрішню енергію; е) рівняння стану; є) середню кількість фотонів при заданих T і V , їх концентрацію; ж) рівняння адіабати; з) ізотермічну стисливість; и) адіабатичну стисливість; і) термодинамічний потенціал Гіббса.

Розв'язання. Термодинамічний потенціал фотонного газу

$$\Omega = kT \sum_i \ln \left(1 - e^{-\varepsilon_i/kT} \right), \quad (7.27)$$

де підсумовування ведеться за одночастинковими станами фотонів.

Правило переходу від підсумовування до інтегрування:

$$\sum_i \dots \longrightarrow 2 \int \frac{dV d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \dots$$

Після інтегрування за об'ємом і кутами, ураховуючи, що $|\mathbf{p}| = \hbar\mathbf{k} = \hbar\omega/c$, маємо:

$$2 \int \frac{dV d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \dots = \frac{2V}{8\pi^3} 4\pi \int_0^\infty dk k^2 \dots = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \dots,$$

$$\Omega = \frac{VkT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln \left(1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right) d\omega.$$

Переходимо в цьому інтегралі до безрозмірної змінної $x = \hbar\omega/kT$:

$$\Omega = \frac{Vk^4 T^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty x^2 \ln \left(1 - e^{-x} \right) dx.$$

Інтеграл за x обчислюємо частинами:

$$dv = x^2 dx, \quad u = \ln \left(1 - e^{-x} \right),$$

$$v = \frac{x^3}{3}, \quad du = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = \frac{1}{e^x - 1} dx,$$

$$\Omega = \frac{Vk^4T^4}{\pi^2c^3\hbar^3} \left\{ \frac{x^3}{3} \ln(1 - e^{-x}) \Big|_0^\infty - \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right\} = -\frac{Vk^4T^4}{3\pi^2c^3\hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1},$$

тобто

$$\Omega = -\frac{\pi^2Vk^4T^4}{45c^3\hbar^3}. \quad (7.28)$$

а) З формул $\Omega = -PV$ і (7.28) знаходимо тиск:

$$P = \frac{\pi^2k^4T^4}{45c^3\hbar^3}. \quad (7.29)$$

б) Вільна енергія газу фотонів і потенціал Ω пов'язані співвідношенням $\Omega = F - \mu N$. Але для фотонів $\mu = 0$, тому

$$F = \Omega = -\frac{\pi^2Vk^4T^4}{45c^3\hbar^3}. \quad (7.30)$$

в) Ентропія фотонного газу:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{4\pi^2Vk^4T^3}{45c^3\hbar^3}. \quad (7.31)$$

г) Теплоємність фотонного газу:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{4\pi^2Vk^4T^3}{15c^3\hbar^3}. \quad (7.32)$$

Теплоємність C_P має формальний зміст – оскільки P залежить лише від температури, то, з огляду на умови стійкості рівноважного стану,

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_P \rightarrow \infty. \quad (7.33)$$

д) Внутрішня енергія фотонного газу: оскільки $F = U - TS$, то $U = F + TS$. Далі за допомогою (7.30) і (7.31) дістаємо:

$$U = \frac{\pi^2Vk^4T^4}{15c^3\hbar^3}. \quad (7.34)$$

е) Рівняння стану газу фотонів знаходимо, порівнявши вирази для $\Omega = -PV$ і U . Маємо:

$$PV = \frac{1}{3}U. \quad (7.35)$$

Це є загальне рівняння стану для релятивістського газу.

є) Середня кількість фотонів в об'ємі V при заданій температурі T :

$$N = \sum_i \bar{n}_i = \frac{V}{\pi^2c^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^2}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} = \frac{V}{\pi^2c^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^x - 1}.$$

Оскільки

$$\int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^x - 1} = \Gamma(3)\zeta(3) \simeq 2 \cdot 1,202 = 2,404,$$

то

$$N \simeq 2,404 \frac{V}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 \simeq 0,244 V \left(\frac{kT}{c\hbar} \right)^3. \quad (7.36)$$

Концентрація фотонів

$$n \simeq 0,244 \left(\frac{kT}{c\hbar} \right)^3. \quad (7.37)$$

При $T = 300$ К вона становить $5,5 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-3}$.

ж) Рівняння адиабати $S = \text{const}$. Звідси $VT^3 = \text{const}$. Оскільки $T \sim P^{1/4}$, то $VP^{3/4} = \text{const}$, або

$$PV^{4/3} = \text{const}. \quad (7.38)$$

з) Ізотермічна стисливість $\beta_T = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$. Оскільки $-(\partial P/\partial V)_T = 0$ (P не залежить від V), то

$$\beta_T \rightarrow \infty \quad (7.39)$$

– газ фотонів не “пружинить”.

и) Адиабатична стисливість $\beta_S = -(1/V)(\partial V/\partial P)_S$. З рівняння адиабати $V = \text{const}/P^{3/4}$ знаходимо:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S &= -\frac{3}{4P} \frac{\text{const}}{P^{3/4}} = -\frac{3V}{4P}, \\ \beta_S &= \frac{3}{4P} = \frac{9}{4\sigma T^4}. \end{aligned} \quad (7.40)$$

і) Термодинамічний потенціал Гіббса $\Phi = \mu N = 0$, оскільки $\mu = 0$.

Рівняння стану ідеального квантового газу

Завдання 100. Доведіть, що:

а) рівняння стану ідеального квантового газу елементарних частинок незалежно від типу їх статистики має вигляд $PV = \frac{2}{3}E$ у нерелятивістському випадку і $PV = \frac{1}{3}E$ у релятивістському;

б)* рівняння стану слабковиродженого ідеального газу нерелятивістських частинок має вигляд

$$PV = NkT \left[1 \pm \frac{\pi^{3/2} \hbar^3 N}{2gV(mkT)^{3/2}} \right],$$

де знак у квадратних дужках визначається типом статистики частинок.

Розв’язання. а) Термодинамічний потенціал ідеального квантового газу

$$\Omega = \mp kT \sum_i \ln \left[1 \pm e^{(-\varepsilon_i + \mu)/kT} \right], \quad (7.41)$$

при цьому верхні знаки відповідають випадку, коли частинки газу підкоряються статистиці Фермі, нижній – статистиці Бозе. Оскільки рух частинок газу зводиться лише до поступального, який є квазікласичним, у (7.41)

можна перейти від підсумовування за одночастинковими станами до інтегрування за квазікласичними координатами та імпульсом однієї частинки. Правило переходу має вигляд

$$\sum_i \dots \longrightarrow g \int \frac{dV d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \dots,$$

де $g = 2s + 1$ – фактор Ланде, s – спин частинки. Інтегруючи далі за об'ємом V та за всіма можливими напрямками імпульсу \mathbf{p} (енергія $\varepsilon = \varepsilon(p)$ кожної частинки залежить лише від величини імпульсу цієї частинки), дістаємо:

$$\Omega = \mp \frac{kTgV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi \int_0^\infty dp p^2 \ln \left[1 \pm e^{(-\varepsilon+\mu)/kT} \right]. \quad (7.42)$$

У нерелятивістському випадку енергія та імпульс частинки масою m пов'язані співвідношенням $\varepsilon = p^2/2m$. Звідси знаходимо

$$p = \sqrt{2m\varepsilon}, \quad dp = \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}}, \quad p^2 dp = \sqrt{2} m^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon.$$

Скориставшись цими виразами, переходимо в (7.42) до інтегрування за змінною ε . Одержуємо:

$$\Omega = \mp \frac{kTgV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi\sqrt{2} m^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \ln \left[1 \pm e^{(-\varepsilon+\mu)/kT} \right].$$

Обчислюємо цей інтеграл частинами, ураховуючи, що $\varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} d(\varepsilon^{3/2})$. Маємо:

$$\Omega = \mp \frac{kTgV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi\sqrt{2} m^{3/2} \times \left\{ \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \ln \left[1 \pm e^{(-\varepsilon+\mu)/kT} \right] \Big|_0^\infty - \frac{2}{3} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{3/2} \left(\mp \frac{1}{kT} \right) \frac{e^{(-\varepsilon+\mu)/kT}}{1 \pm e^{(-\varepsilon+\mu)/kT}} \right\},$$

або, після підстановки меж інтегрування в першому доданку у фігурних дужках,

$$\Omega = -PV = -\frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi\sqrt{2} m^{3/2} \cdot \frac{2}{3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1}. \quad (7.43)$$

Знайдемо тепер повну енергію частинок нерелятивістського газу. Очевидно, що

$$\begin{aligned} E &= \sum_i \varepsilon_i \bar{n}_i = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi \int_0^\infty dp p^2 \frac{\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1} = \\ &= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi\sqrt{2} m^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1}. \end{aligned} \quad (7.44)$$

Порівнявши (7.43) та (7.44), дістаємо співвідношення

$$PV = \frac{2}{3} E \quad (7.45)$$

– рівняння стану для нерелятивістського ідеального квантового газу елементарних частинок.

У релятивістському випадку $\varepsilon = pc$. Підставивши в (7.42) $p = \varepsilon/c$ та інтегруючи частинами, знаходимо:

$$\Omega = \mp \frac{kTgV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4\pi}{c^3} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^2 \ln \left[1 \pm e^{(-\varepsilon+\mu)/kT} \right] = \mp \frac{kTgV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4\pi}{c^3} \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{3} \varepsilon^3 \ln \left[1 \pm e^{(-\varepsilon+\mu)/kT} \right] \Big|_0^\infty - \frac{1}{3} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^3 \left(\mp \frac{1}{kT} \right) \frac{e^{(-\varepsilon+\mu)/kT}}{1 \pm e^{(-\varepsilon+\mu)/kT}} \right\},$$

тобто

$$\Omega = -PV = -\frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4\pi}{c^3} \cdot \frac{1}{3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^3}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1}. \quad (7.46)$$

З другого боку, повна енергія релятивістського газу

$$E = \sum_i \varepsilon_i \bar{n}_i = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi \int_0^\infty dp p^2 \frac{\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1} =$$

$$= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4\pi}{c^3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^3}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1}. \quad (7.47)$$

Порівнюючи (7.46) та (7.47), знаходимо рівняння стану для релятивістського ідеального квантового газу елементарних частинок:

$$PV = \frac{1}{3} E. \quad (7.48)$$

б)* Граничному випадку класичного газу відповідає умова $e^{\mu/kT} \ll 1$. Ураховуючи, що енергії частинок газу $\varepsilon \geq 0$, підінтегральні вирази у формулі (7.44) та формулі

$$N = \sum_i \bar{n}_i = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi\sqrt{2} m^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \pm 1}$$

для кількості частинок газу можна розвинути в ряди за степенями малого параметра $e^{\mu/kT}$. Обчисливши відповідні інтеграли, з точністю до членів порядку $e^{2\mu/kT}$ дістаємо:

$$E \simeq \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi\sqrt{2} m^{3/2} (kT)^{5/2} \Gamma(5/2) \left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{\mu/kT} \right) e^{\mu/kT},$$

$$N \simeq \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi\sqrt{2} m^{3/2} (kT)^{3/2} \Gamma(3/2) \left(1 \mp \frac{1}{2^{3/2}} e^{\mu/kT} \right) e^{\mu/kT}.$$

Звідси в лінійному наближенні за $e^{\mu/kT}$ знаходимо:

$$\frac{E}{N} \simeq \frac{3}{2} kT \left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} e^{\mu/kT} \right),$$

$$e^{\mu/kT} \simeq N \left[\frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi\sqrt{2} m^{3/2} (kT)^{3/2} \Gamma(3/2) \right]^{-1} = \frac{(2\pi)^{3/2} \hbar^3 N}{gV (mkT)^{3/2}}.$$

Скориставшись тепер рівнянням (7.45), дістаємо відповідь.

Характерна температура T_0 , при якій починається виродження газу, визначається з умови $e^{\mu/kT_0} \approx 1$ і дорівнює

$$T_0 \approx \frac{2\pi}{g^{2/3}} \frac{\hbar^2}{mk} n^{2/3} \sim \frac{\hbar^2}{mk} n^{2/3},$$

де $n = N/V$ – концентрація частинок газу. При температурах $T \gg T_0$ газ підкоряється класичній статистиці, при $T \ll T_0$ – квантовій.

Повністю вироджений електронний газ

Завдання 101. Для повністю виродженого електронного газу знайдіть: а) граничне значення імпульсу електронів; б) граничне значення енергії електронів; в) повну енергію газу; г) тиск; д) температуру Фермі. Зробіть числові оцінки для двох останніх, а також для швидкості електронів поблизу поверхні Фермі.

Розв'язання. При абсолютному нулі температури всі електрони знаходяться у квантових станах з енергіями від 0 до деякого максимального значення $\mu|_{T=0} \equiv \mu_0$, яке дорівнює граничному значенню хімічного потенціалу газу електронів при $T \rightarrow 0$ (див. рис. 101.1). Справді, середні значення чисел заповнення станів у цьому випадку описуються виразом

$$\bar{n}(T=0) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} = \begin{cases} 1, & \text{якщо } \varepsilon < \mu_0, \\ 0, & \text{якщо } \varepsilon > \mu_0. \end{cases} \quad (7.49)$$

Величину μ_0 також називають енергією Фермі.

а) У квазікласичному наближенні загальна кількість одночастинкових квантових станів, яким відповідає елементарна область фазового простору

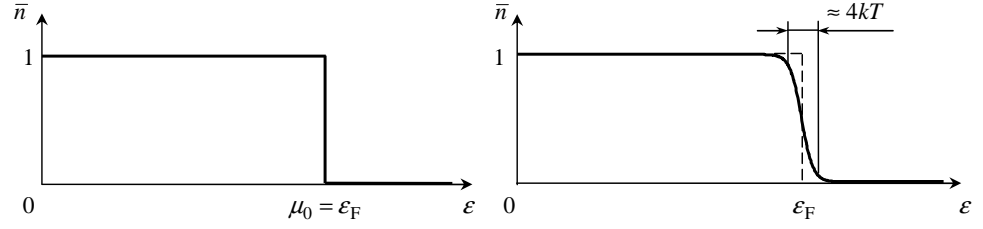


Рис. 101.1. Середні значення чисел заповнення квантових станів електронами в повністю виродженому ($T = 0$, рисунок зліва) та виродженому ($T > 0$, рисунок справа) електронних газах.

$d\Gamma = dV d\mathbf{p}$, для електрона дорівнює $gdV d\mathbf{p}/(2\pi\hbar)^3$, де множник Ланде $g = 2s + 1 = 2$ (спін електрона $s = 1/2$). Загальна кількість електронів, імпульси й координати яких належать цій області при $T = 0$, дається виразом

$$dN(\Gamma) = \bar{n}(T = 0) \cdot g \frac{dV d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (7.50)$$

Загальну ж кількість електронів газу визначаємо з умови, що при $T = 0$ вони заповнюють усі стани з $\varepsilon < \mu_0$:

$$N = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\varepsilon(p) < \mu_0} d\mathbf{p} = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int_{|\mathbf{p}| \leq p_F} d\mathbf{p} = \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p_F^3}{3}, \quad (7.51)$$

де p_F – максимальне значення імпульсу електронів при $T = 0$ (його називають імпульсом Фермі). Звідси

$$p_F = \left[\frac{(2\pi\hbar)^3}{4\pi g} 3 \frac{N}{V} \right]^{1/3} = (3\pi^2)^{1/3} n^{1/3} \hbar, \quad (7.52)$$

де $n = N/V$ – концентрація електронів газу.

б) Енергія Фермі (уважаємо газ нерелятивістським)

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = (3\pi^2)^{2/3} n^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}. \quad (7.53)$$

в) Повну енергію газу електронів E знаходимо наступним чином. Повна енергія електронів, координати та імпульси яких лежать в елементі фазового простору $d\Gamma = dV d\mathbf{p}$, дорівнює

$$dE(\Gamma) = \frac{p^2}{2m} \cdot \bar{n}(T = 0) \frac{gdV d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Звідси, урахувавши (7.49) та зінтегрувавши за об'ємом і напрямками імпульсу, знаходимо повну енергію електронів, значення імпульсів яких лежать в інтервалі $(p, p + dp)$, але при цьому не перевищують значення p_F :

$$dE(p) = \frac{p^2}{2m} \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi p^2 dp. \quad (7.54)$$

Відповідно,

$$E = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4\pi}{2m} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{V}{10\pi^2 m \hbar^3} p_F^5. \quad (7.55)$$

г) Щоб знайти тиск, скористаємося рівнянням стану для нерелятивістського ідеального газу елементарних частинок $PV = \frac{2}{3}E$ та результатом (7.55). Дістаємо співвідношення

$$PV = \frac{V}{15\pi^2 m \hbar^3} p_F^5,$$

звідки

$$P = \frac{p_F^5}{15\pi^2 m \hbar^3} = \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{5m} n^{5/3}. \quad (7.56)$$

Бачимо, що тиск повністю виродженого ідеального фермі-газу $P \sim n^{5/3}$.

д) Температура Фермі

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k} = (3\pi^2)^{2/3} n^{2/3} \frac{\hbar^2}{2mk}. \quad (7.57)$$

Для числових оцінок використовуємо наступні значення сталих та параметрів електрона: $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг, $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл. Приймаючи, що концентрація електронів $n \approx 10^{28 \div 29} \text{ м}^{-3}$, дістаємо:

тиск повністю виродженого (при $T = 0$) газу електронів

$$P \approx 1,1 \cdot 10^9 \div 5,0 \cdot 10^{10} \text{ Па} \approx 1 \cdot 10^4 \div 5 \cdot 10^5 \text{ атм};$$

енергія та температура Фермі для вільних електронів у металах

$$\varepsilon_F \approx 2,7 \cdot 10^{-19} \div 1,3 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} \approx 1,7 \div 7,9 \text{ еВ}, \quad T_F \approx (2 \div 9) \cdot 10^4 \text{ К};$$

типів швидкості електронів біля поверхні Фермі

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m}} \approx (0,8 \div 1,7) \cdot 10^6 \text{ м/с}.$$

Зауважимо, що при кімнатних температурах ($T \simeq 300$ К) характерна енергія теплового руху електронів $kT \simeq 4,1 \cdot 10^{-21}$ Дж $\simeq 2,6 \cdot 10^{-2}$ еВ. Тому при $T \neq 0$ край розподілу Фермі розмитий. Відносна величина розмитої зони $\delta \sim 4kT/\varepsilon_F \lesssim 3 \cdot 10^{-2}$. Саме ця частка від загальної кількості електронів дає внесок у формування теплових та електричних властивостей металів.

Значення концентрації електронного газу, енергії та температури Фермі для низки металів наведено в наступній таблиці:

Таблиця 101.1

Метал	$n, 10^{28} \text{ м}^{-3}$	$\varepsilon_{\text{F}}, \text{ eV}$	$T_{\text{F}}, 10^4 \text{ K}$
Li	4,6	4,7	5,5
Na	2,5	3,1	3,7
K	1,34	2,1	2,4
Cu	8,5	7,0	8,2
Ag	5,76	5,5	6,1

Вироджений електронний газ

Завдання 102. Для виродженого електронного газу знайдіть: а) хімічний потенціал; б) внутрішню енергію; в) теплоємність; г) ізотермічну стисливість.

Розв'язання. Виходимо з формул

$$N = \sum_i \bar{n}_i = AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}, \quad E = \sum_i \varepsilon_i \bar{n}_i = AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \quad (7.58)$$

для кількості частинок N та енергії E ідеального газу нерелятивістських електронів при температурі T . Тут

$$A = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi\sqrt{2} m^{3/2}$$

– стандартний множник, який виникає при переході в рамках квазікласичного наближення від підсумовування за одночастинковими квантовими станами до інтегрування за координатами фазового простору частинки. При $T = 0$ ці формули дають

$$N = AV \cdot \frac{2}{3} \mu_0^{3/2}, \quad E = AV \cdot \frac{2}{5} \mu_0^{5/2}, \quad (7.59)$$

де μ_0 – хімічний потенціал повністю виродженого електронного газу. Він залежить лише від густини газу:

$$\mu_0 = \left(\frac{3N}{2AV} \right)^{2/3}. \quad (7.60)$$

Для (сильно) виродженого газу електронів значення N та E відрізняються від значень (7.59) на поправки порядку $(kT/\mu_0)^2$. Відповідні обчислення виконуємо, скориставшись формулою

$$I(\mu) \equiv \int_0^{\infty} \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \simeq \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (kT)^4 f'''(\mu) + \dots, \quad (7.61)$$

де штрихи позначають диференціювання функції $f(\mu)$ за аргументом μ .

а) Для першої формули (7.58) маємо $f(\varepsilon) = \varepsilon^{1/2}$. Відповідно, у квадратичному за $(kT/\mu_0)^2$ наближенні за допомогою (7.61) дістаємо:

$$N \simeq AV \left[\int_0^\mu \varepsilon^{1/2} d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{1}{2\mu^{1/2}} + \dots \right] = AV \left[\frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} (kT)^2 \frac{1}{\mu^{1/2}} + \dots \right]. \quad (7.62)$$

Ураховуючи (7.59), можемо далі здійснити такі перетворення:

$$\begin{aligned} \frac{2}{3} \mu_0^{3/2} &\simeq \frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} (kT)^2 \frac{1}{\mu^{1/2}}, \\ \mu^{3/2} &\simeq \mu_0^{3/2} - \frac{\pi^2}{8} (kT)^2 \frac{1}{\mu^{1/2}} \simeq \mu_0^{3/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right], \end{aligned}$$

де у правій частині останнього виразу ми замінили μ на μ_0 – при такій заміні вносяться поправки більш високого порядку, ніж квадратичний, і тому у квадратичному наближенні ними можна знехтувати. Отже, хімічний потенціал (сильно) виродженого електронного газу при температурі T має вигляд

$$\mu(T) \simeq \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right]^{2/3} \simeq \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (7.63)$$

б) Обчислюємо внутрішню енергію виродженого електронного газу. Тепер $f(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2}$, тому у квадратичному наближенні маємо:

$$E \simeq AV \left[\int_0^\mu \varepsilon^{3/2} d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{3}{2} \mu^{1/2} + \dots \right] = AV \left[\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} (kT)^2 \mu^{1/2} + \dots \right]. \quad (7.64)$$

Скориставшись (7.59) та (7.63), далі в цьому наближенні можемо записати:

$$\begin{aligned} E &\simeq \frac{3}{2} N \frac{1}{\mu_0^{3/2}} \left[\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} (kT)^2 \mu^{1/2} \right] \simeq \\ &\simeq \frac{3}{2} N \frac{1}{\mu_0^{3/2}} \left\{ \frac{2}{5} \mu_0^{5/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right]^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} (kT)^2 \mu_0^{1/2} \right\} \simeq \\ &\simeq \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 - \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right], \end{aligned}$$

тобто

$$E \simeq \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (7.65)$$

в) Згідно із (7.65), теплоємність виродженого електронного газу

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} \simeq \frac{\pi^2}{2} Nk \left(\frac{kT}{\mu_0} \right). \quad (7.66)$$

Цією формулою описується внесок електронної підсистеми в теплоємність металу. Оцінки показують, що при температурах $T \sim \Theta$ (Θ – температура Дебая) він складає за порядком величини приблизно 1% від внеску в теплоємність від кристалічної ґратки. При температурах $T \sim 0,01 \Theta$ ці внески зрівнюються. При ще нижчих температурах внесок електронів у теплоємність металу стає домінуючим (див. рис. 102.1).

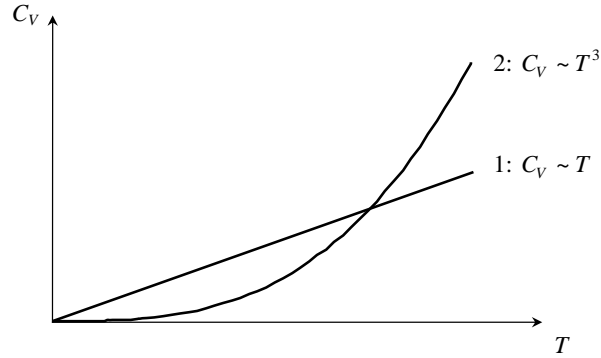


Рис. 102.1. Температурна поведінка електронної (крива 1) та ґраткової (крива 2) частин теплоємності металу.

г) Щоб обчислити ізотермічну стисливість, спершу знаходимо тиск електронного газу. Для цього скористаємося рівнянням стану нерелятивістського ідеального газу $PV = \frac{2}{3}E$ та формулою (7.65). Дістаємо:

$$P \simeq \frac{2}{5}\mu_0 \frac{N}{V} + \frac{(\pi kT)^2}{6\mu_0} \frac{N}{V}. \quad (7.67)$$

Із (7.60) знаходимо похідну μ_0 за об'ємом:

$$\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial V} \right)_{T,N} = -\frac{2}{3} \left(\frac{3N}{2AV} \right)^{2/3} \frac{1}{V} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_0}{V}.$$

З огляду на цю формулу маємо:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} &\simeq \frac{2}{5} \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial V} \right)_{T,N} \frac{N}{V} - \frac{2}{5} \mu_0 \frac{N}{V^2} - \frac{(\pi kT)^2}{6\mu_0^2} \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial V} \right)_{T,N} \frac{N}{V} - \\ &- \frac{(\pi kT)^2}{6\mu_0} \frac{N}{V^2} = -\frac{2\mu_0 N}{3V^2} \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right]. \end{aligned}$$

Ізотермічна стисливість (сильно) виродженого електронного газу

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \simeq \frac{1}{\frac{2}{3}\mu_0 \frac{N}{V} \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right]} \simeq \frac{3V}{2\mu_0 N} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right].$$

Зауваження. Для обчислення інтегралів виду (7.61) скористаємося інтегралом

$$J(z) \equiv \int_0^{\infty} \frac{x^{z-1} dx}{e^x + 1} = \left(1 - \frac{1}{2^{z-1}} \right) \Gamma(z) \zeta(z), \quad z > 0. \quad (7.68)$$

Щоб його довести, за допомогою співвідношення

$$\frac{1}{e^x + 1} = \frac{e^{-x}}{1 + e^{-x}} = e^{-x} (1 - e^{-x} + e^{-2x} - e^{-3x} + \dots) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} e^{-nx}$$

подамо (7.68) у вигляді

$$J(z) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \int_0^{\infty} dx x^{z-1} e^{-nx}.$$

Далі під інтегралом переходимо до нової змінної інтегрування $t = nx$, $dx = dt/n$. Дістаємо:

$$\begin{aligned} J(z) &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \int_0^{\infty} \frac{dt}{n} \frac{t^{z-1}}{n^{z-1}} e^{-t} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{1}{n^z} \int_0^{\infty} dt t^{z-1} e^{-t} = \\ &= \left(\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{1}{n^z} \right) \Gamma(z). \end{aligned}$$

Залишається обчислити суму ряду. Для цього додаємо та віднімаємо в ньому ті члени, які входять з від'ємним знаком. Знаходимо:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{1}{n^z} &= \frac{1}{1^z} - \frac{1}{2^z} + \frac{1}{3^z} - \frac{1}{4^z} + \dots = \frac{1}{1^z} + \frac{1}{2^z} + \frac{1}{3^z} + \frac{1}{4^z} + \dots - \\ &- 2 \left(\frac{1}{2^z} + \frac{1}{4^z} + \frac{1}{6^z} + \dots \right) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z} - \frac{2}{2^z} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z} = (1 - 2^{1-z}) \zeta(z). \end{aligned}$$

Отже, приходимо до результату (7.68).

Тепер обчислюємо інтеграл (7.61). Перейшовши до нової змінної інтегрування $z = (\varepsilon - \mu)/kT$ ($\varepsilon = \mu + kTz$, $d\varepsilon = kT dz$) та врахувавши нові межі інтегрування (значенню $\varepsilon = 0$ відповідає $z = -\mu/kT$, значенню $\varepsilon = \infty$ - значення $z = \infty$), можемо записати:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} &= kT \int_{-\mu/kT}^{\infty} \frac{f(\mu + kTz)dz}{e^z + 1} = kT \int_{-\mu/kT}^0 \frac{f(\mu + kTz)dz}{e^z + 1} + \\ &+ kT \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + kTz)dz}{e^z + 1} = [\text{у першому інтегралі робимо заміну } z \rightarrow -z] = \\ &= kT \int_0^{\mu/kT} \frac{f(\mu - kTz)dz}{e^{-z} + 1} + kT \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + kTz)dz}{e^z + 1}. \end{aligned}$$

За допомогою співвідношення

$$\frac{1}{e^{-z} + 1} = \frac{e^z}{1 + e^z} = \frac{e^z + 1 - 1}{1 + e^z} = 1 - \frac{1}{e^z + 1}$$

перший інтеграл переписуємо у вигляді

$$kT \int_0^{\mu/kT} \frac{f(\mu - kTz)dz}{e^{-z} + 1} = kT \int_0^{\mu/kT} f(\mu - kTz)dz - kT \int_0^{\mu/kT} \frac{f(\mu - kTz)dz}{e^z + 1}.$$

У першому доданку справа переходимо до нової змінної інтегрування $\varepsilon = \mu - kTz$ ($kTdz = -d\varepsilon$, значенню $z = 0$ відповідає $\varepsilon = \mu$, значенню $z = \mu/kT$ - значення $\varepsilon = 0$), а у другому доданку, урахувавши, що при $T \rightarrow 0$ $\mu/kT \rightarrow \infty$, верхню межу інтегрування замінюємо на ∞ . Інтеграл набирає вигляду

$$\int_0^{\mu} f(\varepsilon)d\varepsilon - kT \int_0^{\infty} \frac{f(\mu - kTz)dz}{e^z + 1}.$$

Отже,

$$\int_0^{\infty} \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \simeq \int_0^{\mu} f(\varepsilon)d\varepsilon + kT \int_0^{\infty} [f(\mu + kTz) - f(\mu - kTz)] \frac{dz}{e^z + 1}.$$

І, нарешті, вираз у квадратних дужках розвинемо в околі точки μ в ряд за малим (відносно μ) параметром kTz (суттєвими є лише значення $z \lesssim 4$, оскільки для великих z підінтегральний вираз експоненціально швидко спадає із z). Маємо:

$$\begin{aligned} f(\mu + kTz) - f(\mu - kTz) &\simeq f(\mu) + f'(\mu)(kTz) + \frac{1}{2}f''(\mu)(kTz)^2 + \frac{1}{3!}f'''(\mu)(kTz)^3 + \\ &+ \dots - f(\mu) + f'(\mu)(kTz) - \frac{1}{2}f''(\mu)(kTz)^2 + \frac{1}{3!}f'''(\mu)(kTz)^3 + \dots = \\ &= 2f'(\mu)(kTz) + \frac{1}{3}f'''(\mu)(kTz)^3 + \dots \end{aligned}$$

Відповідно,

$$\int_0^{\infty} \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \simeq \int_0^{\mu} f(\varepsilon)d\varepsilon + 2(kT)^2 f'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{zdz}{e^z + 1} + \\ + \frac{1}{3}(kT)^4 f'''(\mu) \int_0^{\infty} \frac{z^3 dz}{e^z + 1} + \dots$$

Ураховуючи, згідно із (7.68), що

$$\int_0^{\infty} \frac{zdz}{e^z + 1} = (1 - 2^{1-2}) \Gamma(2) \zeta(2) = \left(1 - \frac{1}{2}\right) \frac{\pi^2}{6} = \frac{\pi^2}{12}, \\ \int_0^{\infty} \frac{z^3 dz}{e^z + 1} = (1 - 2^{1-4}) \Gamma(4) \zeta(4) = \left(1 - \frac{1}{8}\right) 3! \frac{\pi^4}{90} = \frac{7\pi^4}{120},$$

дістаємо результат (7.61).

Парамагнетизм газу вільних електронів

Завдання 103*. Обчисліть парамагнітну сприйнятливість газу вільних електронів у металі.

Вказівки. Згідно з гіпотезою Паулі (1927 р.), парамагнетизм металів пов'язаний із власними магнітними моментами вільних електронів. При наявності магнітного поля H знімається виродження станів таких електронів за напрямками спіну. У залежності від значення проекції спіну $s_z = \pm \hbar/2$ на напрям поля енергія електрона в магнітному полі

$$\varepsilon_{\pm}(p) = \varepsilon(p) \pm \mu_B H,$$

де $\varepsilon(p) = p^2/2m$ – енергія електрона при $H = 0$, p і m – його (квазі)імпульс і (ефективна) маса, $\mu_B = |e|\hbar/2mc \simeq 9,27 \cdot 10^{-21}$ ерг/Гс – магнетон Бора (у системі СІ $\mu_B = |e|\hbar/2m \simeq 9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл); тут і далі індекс “+” відповідає орієнтації спіну електрона по полю, індекс “–” – проти поля. Середні числа заповнення одноелектронних станів з різними значеннями s_z (статистичні розподіли електронів у магнітному полі) даються формулами

$$\bar{n}_+(\varepsilon, H) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu+\mu_B H)/kT} + 1}, \quad \bar{n}_-(\varepsilon, H) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu-\mu_B H)/kT} + 1}. \quad (7.69)$$

Відповідно, для загальної кількості електронів N і їх загального магнітного моменту M , напрямленого по полю H , можна записати:

$$N = N_+ + N_- = BV \int_0^{\infty} [\bar{n}_+(\varepsilon, H) + \bar{n}_-(\varepsilon, H)] \varepsilon^{1/2} d\varepsilon, \quad (7.70)$$

$$\mathcal{M} = -\mu_B (N_+ - N_-) = -\mu_B BV \int_0^\infty [\bar{n}_+(\varepsilon, H) - \bar{n}_-(\varepsilon, H)] \varepsilon^{1/2} d\varepsilon, \quad (7.71)$$

де множник

$$B = \frac{A}{2} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi\sqrt{2} m^{3/2}$$

з'являється при переході від підсумовування за квазікласичними одночастинковими станами електронів до інтегрування по фазовому простору електрона.

За означенням, магнітна сприйнятливість $\chi = (\partial\mathcal{M}/\partial H)_{H=0}$ ($\mathcal{M} = \mathcal{M}/V$ – намагніченість), тому при аналізі формул (7.70) і (7.71) можна вважати поле H малим та розвинути за ним підінтегральні вирази. У лінійному за H наближенні хімічний потенціал газу електронів описується тим самим виразом, що і при $H = 0$,

$$\mu \simeq \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right], \quad \mu_0 = \left(\frac{3N}{2AV} \right)^{2/3},$$

а намагніченість цього газу – виразом

$$M = A\mu_B^2 H \int_0^\infty \left[-\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \right] \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = A\mu_B^2 H \cdot \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^{1/2}}$$

(виконано інтегрування частинами).

$$\text{Відповідь:} \quad \chi = A\mu_B^2 \mu_0^{1/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right].$$

Діамагнетизм газу вільних електронів

Завдання 104*. Обчисліть діамагнітну сприйнятливість газу вільних електронів у металі.

Вказівки. Діамагнетизм газу вільних електронів є наслідком квантування їх орбітального руху у площині, перпендикулярній напрямку магнітного поля H (Ландау, 1930 р.). В однорідному полі H , напрямленому вздовж осі OZ , рівні енергії електрона описуються формулою

$$\varepsilon_{\pm, k}(p_z) = \varepsilon(p_z) \pm \mu_B H + (2k + 1)\mu_B H, \quad k = 0, 1, 2, \dots,$$

де перший доданок $\varepsilon(p_z) = p_z^2/2m$, $p_z \in (-\infty, \infty)$, – неквантована частина енергії електрона, яка пов'язана з його рухом уздовж осі OZ , другий доданок – частина енергії електрона, яка пов'язана з орієнтацією його спіну в полі H (та відповідає за парамагнітний ефект), і третій доданок –

квантовані рівні енергії руху електрона у площині, перпендикулярній полю (так звані рівні Ландау). Кількість одноелектронних станів з фіксованим значенням квантового числа k , певною проекцією спіну та значеннями імпульсу p_z в інтервалі $(p_z, p_z + dp_z)$ дорівнює числу (c – швидкість світла у вакуумі)

$$\frac{V|e|H}{(2\pi\hbar)^2c} dp_z.$$

Відповідно, середні числа заповнення одноелектронних станів зі значеннями p_z , $s_z = \pm\hbar/2$ і k в полі H даються формулами

$$\overline{n_{+,k}}(p_z, H) = \frac{1}{e^{[\varepsilon(p_z) - \mu + \mu_B H + (2k+1)\mu_B H]/kT} + 1},$$

$$\overline{n_{-,k}}(p_z, H) = \frac{1}{e^{[\varepsilon(p_z) - \mu - \mu_B H + (2k+1)\mu_B H]/kT} + 1},$$

а підсумовування за цими станами зводиться до підсумовування за s_z і k та інтегрування за p_z згідно з правилом

$$\sum_i \dots \rightarrow \frac{V|e|H}{(2\pi\hbar)^2c} \sum_{\pm} \sum_{k=0_{-\infty}}^{\infty} \int dp_z \dots$$

За умови, що поле H слабке, парамагнітний (див. попереднє завдання) та діамагнітний внески в намагніченість можна обчислювати незалежно. Останній зручно шукати за допомогою співвідношення

$$M = \frac{\mathcal{M}}{V} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_{T, V, \mu},$$

де

$$\Omega = -kT \sum_i \ln \left\{ 1 + e^{[\mu - \varepsilon(p_z) - (2k+1)\mu_B H]/kT} \right\} =$$

$$= -kT \frac{V|e|H}{(2\pi\hbar)^2c} \cdot 2 \sum_{k=0_{-\infty}}^{\infty} \int dp_z \ln \left\{ 1 + e^{[\mu - \varepsilon(p_z) - (2k+1)\mu_B H]/kT} \right\}$$

– діамагнітна частина термодинамічного потенціалу Ω газу електронів. Її значення у квадратичному за H наближенні можна оцінити, скориставшись для обчислення суми формулою

$$\sum_{k=0}^{\infty} F\left(k + \frac{1}{2}\right) \approx \int_0^{\infty} F(x) dx + \frac{1}{24} F'(0),$$

яка випливає з формули Ейлера–Маклорена. Перший доданок у правій частині цієї формули дає внесок в Ω , який не залежить від H , а другий – квадратичний за H внесок

$$-kT \frac{V|e|H}{(2\pi\hbar)^2c} \cdot 2 \cdot \frac{1}{24} \left(\frac{-2\mu_B H}{kT} \right) \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \frac{e^{[\mu - \varepsilon(p_z)]/kT}}{1 + e^{[\mu - \varepsilon(p_z)]/kT}} =$$

$$= A\mu_B^2 V H^2 \cdot \frac{1}{12} \int_0^\infty \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^{1/2}}.$$

Відповідь. Діамагнітна сприйнятливість газу вільних електронів становить за величиною третину від його парамагнітної сприйнятливості, тобто газ у цілому залишається парамагнітним.

Електрони в напівпровіднику

Завдання 105*. Покажіть, що для власного напівпровідника при температурах $kT \ll \Delta$:

а) концентрації електронів провідності та дірок визначаються співвідношенням

$$n_e = n_h = 2 \left(\frac{\sqrt{m_e m_h} kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\Delta/2kT},$$

де Δ – ширина забороненої зони, m_e і m_h – ефективні маси відповідно електронів і дірок;

б) рівень Фермі дається формулою

$$\mu = \frac{\Delta}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_h}{m_e}.$$

Розв'язання. При $T = 0$ всі стани у валентній зоні напівпровідника повністю заповнені електронами. Кількість електронів у цій зоні

$$N = \sum_i \bar{n}_i(T=0) = \sum_i 1,$$

де підсумовування ведеться за всіма станами електронів у валентній зоні. При $T \neq 0$ частина електронів з валентної зони потрапляє в зону провідності, при цьому загальна кількість електронів в обох зонах зберігається. Тому можемо записати

$$N = N_e^{(v)} + N_e^{(c)} = \sum_i \bar{n}_i + \sum_a \bar{n}_a,$$

де $\sum_a \bar{n}_a = N_e^{(c)}$ – кількість електронів у зоні провідності. Відповідно, кількість вільних станів для електронів у валентній зоні, тобто дірок, дорівнює

$$\begin{aligned} N_h^{(v)} &= N - N_e^{(v)} = N - \sum_i \bar{n}_i = \\ &= \sum_i \left[1 - \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} + 1} \right] = \sum_i \frac{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT}}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} + 1} = \sum_i \frac{1}{e^{(-\varepsilon_i + \mu)/kT} + 1}. \end{aligned}$$

Функцію

$$\bar{n}_h(\varepsilon_i) = \frac{1}{e^{(-\varepsilon_i + \mu)/kT} + 1}$$

можна розглядати як статистичний розподіл дірок по квантових станах.

Очевидно, що кількість електронів у зоні провідності дорівнює кількості дірок у валентній зоні – справджується рівність $N_e^{(c)} = N_h^{(v)}$ (умова електронейтральності).

У рамках сферичної моделі енергетичні спектри електронів поблизу дна зони провідності та поблизу стелі валентної зони описуються виразами (за нульовий рівень беремо стелю валентної зони, див. рис. 105.1)

$$\varepsilon_e(p) = \Delta + \frac{p^2}{2m_e} \quad \text{та} \quad \varepsilon_h(p) = -\frac{p^2}{2m_h},$$

де p – квазіімпульси електронів, m_e і m_h – ефективні маси електронів у цих зонах; величину m_h також називають масою дірки. З урахуванням цих формул обчислюємо кількості електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні.

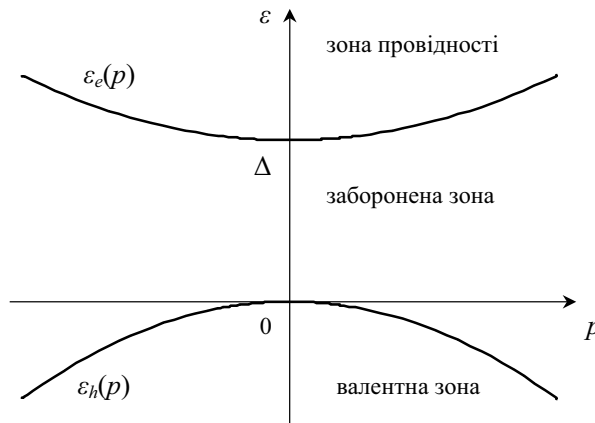


Рис. 105.1. Спектр енергій електронів напівпровідника в рамках сферичної моделі.

Переходячи від підсумовування за квантовими станами до інтегрування за квазіімпульсом p , а далі – до інтегрування за змінною $\varepsilon = p^2/2m_e$ ($p = \sqrt{2m_e\varepsilon}$, $dp = \sqrt{2m_e} d\varepsilon/2\sqrt{\varepsilon}$), для електронів у зоні провідності дістаємо:

$$\begin{aligned} N_e^{(c)} &= \sum_a \bar{n}_a = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \frac{1}{e^{(\varepsilon_e - \mu)/kT} + 1} = \\ &= \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{2m_e}^{3/2} \int_0^{E_{\max}^{(c)} - \Delta} \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon + \Delta - \mu)/kT} + 1} d\varepsilon, \end{aligned}$$

де $E_{\max}^{(c)}$ – максимальне значення енергії для зони провідності. Ураховуючи, що підінтегральна функція швидко спадає з ε , верхню межу можемо замінити на нескінченність:

$$N_e^{(c)} \simeq \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{2} m_e^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon+\Delta-\mu)/kT} + 1} d\varepsilon.$$

Аналогічно обчислюємо кількість дірок $N_h^{(v)}$. Перейшовши тепер до змінної інтегрування $\varepsilon = -\varepsilon_h = p^2/2m_h$, знаходимо:

$$\begin{aligned} N_h^{(v)} &= \sum_i \frac{1}{e^{(-\varepsilon_i+\mu)/kT} + 1} = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \frac{1}{e^{(-\varepsilon_h+\mu)/kT} + 1} = \\ &= \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{2} m_h^{3/2} \int_0^{|E_{\min}^{(v)}|} \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon+\mu)/kT} + 1} d\varepsilon \simeq \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{2} m_h^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon+\mu)/kT} + 1} d\varepsilon, \end{aligned}$$

де $E_{\min}^{(v)}$ – мінімальне значення енергії для валентної зони.

Якщо температури не надто високі, то середні значення чисел заповнення станів електронами в зоні провідності та дірками у валентній зоні малі, тобто ці частинки ведуть себе як невироджені. Точніше: при виконанні умов $e^{(\Delta-\mu)/kT} \gg 1$ та $e^{\mu/kT} \gg 1$ можна перейти до розподілу Максвелла-Больцмана для електронів провідності та дірок. Для електронів маємо:

$$\begin{aligned} N_e^{(c)} &\simeq \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{2} m_e^{3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} e^{(\mu-\Delta)/kT} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = \\ &= \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{2} m_e^{3/2} \Gamma(3/2) (kT)^{3/2} e^{(\mu-\Delta)/kT}, \end{aligned}$$

тобто

$$N_e^{(c)} \simeq \frac{gV}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} (m_e kT)^{3/2} e^{(\mu-\Delta)/kT}, \quad (7.72)$$

де ми врахували, що $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$. З другого боку, для дірок знаходимо:

$$N_h^{(v)} \simeq \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{2} m_h^{3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} e^{-\mu/kT} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = \frac{gV}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} (m_h kT)^{3/2} e^{-\mu/kT}. \quad (7.73)$$

З умови електронейтральності та результатів (7.72), (7.73) випливає:

$$m_e^{3/2} e^{(\mu-\Delta)/kT} = m_h^{3/2} e^{-\mu/kT}, \quad \left(\frac{m_e}{m_h}\right)^{3/2} = e^{(-2\mu+\Delta)/kT},$$

$$\frac{3}{2} \ln \frac{m_e}{m_h} = \frac{1}{kT} (-2\mu + \Delta),$$

звідки

$$\mu = \frac{\Delta}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_h}{m_e}. \quad (7.74)$$

Легко бачити, що при $m_h = m_e$ значення μ відповідає середині забороненої зони. Однак, як правило, $m_h > m_e$, тому при $T \neq 0$ рівень Фермі у власних напівпровідниках лежить ближче до зони провідності.

При $\mu \approx \Delta/2$ обидві умови статистичного невиродження $e^{(\Delta-\mu)/kT} \gg 1$, $e^{\mu/kT} \gg 1$ збігаються і зводяться до умови $kT \lesssim \Delta/4$. Для довільних (але реалістичних) значень m_h і m_e вони гарантовано виконуються, якщо $kT \ll \Delta$. Ця нерівність відповідає температурам $T \lesssim 10^3$ К.

Помноживши $N_e^{(c)}$ і $N_h^{(v)}$, дістанемо:

$$N_e^{(c)} N_h^{(v)} = \frac{(gV)^2}{(2\pi\hbar^2)^3} (m_e kT)^{3/2} (m_h kT)^{3/2} e^{-\Delta/kT}.$$

Звідси, скориставшись рівністю $N_e^{(c)} = N_h^{(v)}$, знаходимо, що концентрації власних носіїв заряду в напівпровіднику дорівнюють

$$n_e = n_h = \frac{g}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} (m_e m_h)^{3/4} (kT)^{3/2} e^{-\Delta/2kT}. \quad (7.75)$$

Для чистого германію при $T \simeq 300$ К, $\Delta \simeq 0,665$ еВ та $m_e = m_h \approx 0,46 m$ (m – маса вільного електрона) маємо оцінку $n_e = n_h \simeq 2,1 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$ = $2,1 \cdot 10^{19}$ м $^{-3}$.

Питома електропровідність власного напівпровідника дається формулою $\sigma = en_e \mu_e + en_h \mu_h$, де e – елементарний заряд, μ_e і μ_h – рухливості електронів та дірок. При достатньо високих T температурна залежність σ визначається в основному температурною залежністю концентрації власних носіїв заряду (7.75) і може бути апроксимована як $\sigma(T) \sim e^{-\Delta/2kT}$. Зобразіть її графічно.

Завдання 106*. Знайдіть електронно-діркові внески у внутрішню енергію та теплоємність власного напівпровідника.

Розв'язання. Шукана частина внутрішньої енергії власного напівпровідника

$$U = U_e + U_h,$$

де

$$U_e = \sum_a \frac{\varepsilon_a}{e^{(\varepsilon_a - \mu)/kT} + 1}, \quad U_h = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{(-\varepsilon_i + \mu)/kT} + 1}.$$

Оскільки для електронів у зоні провідності $\varepsilon_a(p) = \Delta + \varepsilon$, $\varepsilon = p^2/2m$, можемо виконати такі обчислення (трьома крапками позначаємо коефіцієнт перед першим інтегралом):

$$\begin{aligned} U_e &= \frac{4\pi g V \sqrt{2} m_e^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{(\Delta + \varepsilon) \varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon + \Delta - \mu)/kT} + 1} d\varepsilon \simeq \\ &\simeq \dots e^{(\mu - \Delta)/kT} \int_0^\infty (\Delta + \varepsilon) \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \dots e^{(\mu-\Delta)/kT} \left[\Delta \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon + \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon \right] = \\
&= \dots e^{(\mu-\Delta)/kT} \left[\Delta (kT)^{3/2} \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx + (kT)^{5/2} \int_0^\infty x^{3/2} e^{-x} dx \right] = \\
&= \dots e^{(\mu-\Delta)/kT} (kT)^{3/2} [\Gamma(3/2)\Delta + \Gamma(5/2)kT] = \\
&= \frac{gV m_e^{3/2}}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} e^{(\mu-\Delta)/kT} (kT)^{3/2} \left(\Delta + \frac{3}{2}kT \right),
\end{aligned}$$

де ми скористалися тим, що $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ і $\Gamma(5/2) = (3/2)\Gamma(3/2)$. Аналогічно, урахувавши, що для дірок $\varepsilon_i(p) = -\varepsilon = -p^2/2m$, знаходимо:

$$\begin{aligned}
U_h &= \frac{4\pi gV \sqrt{2} m_h^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^0 \frac{(-\varepsilon) \varepsilon^{1/2}}{e^{(\varepsilon+\mu)/kT} + 1} d\varepsilon \simeq \dots e^{-\mu/kT} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = \\
&= \dots e^{-\mu/kT} (kT)^{5/2} \Gamma(5/2) = \frac{3gV m_h^{3/2}}{2(2\pi\hbar^2)^{3/2}} e^{-\mu/kT} (kT)^{5/2}.
\end{aligned}$$

Електронно-діркова частина внутрішньої енергії напівпровідника

$$U = \frac{gV}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} (kT)^{3/2} \left[m_e^{3/2} e^{(\mu-\Delta)/kT} \left(\Delta + \frac{3}{2}kT \right) + m_h^{3/2} e^{-\mu/kT} \frac{3}{2}kT \right].$$

З огляду на співвідношення (7.74) можемо записати:

$$\begin{aligned}
e^{(\mu-\Delta)/kT} &= e^{-\Delta/2kT} e^{(3/4)\ln(m_h/m_e)} = \left(\frac{m_h}{m_e} \right)^{3/4} e^{-\Delta/2kT}, \\
e^{-\mu/kT} &= e^{-\Delta/2kT} e^{-(3/4)\ln(m_h/m_e)} = \left(\frac{m_e}{m_h} \right)^{3/4} e^{-\Delta/2kT}.
\end{aligned}$$

Дістаємо:

$$\begin{aligned}
U &= \frac{gV}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} (kT)^{3/2} \times \\
&\times \left[m_e^{3/2} \left(\frac{m_h}{m_e} \right)^{3/4} \left(\Delta + \frac{3}{2}kT \right) + m_h^{3/2} \left(\frac{m_e}{m_h} \right)^{3/4} \frac{3}{2}kT \right] e^{-\Delta/2kT} = \\
&= \frac{gV}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} (m_e m_h)^{3/4} (kT)^{3/2} (\Delta + 3kT) e^{-\Delta/2kT}.
\end{aligned}$$

Залишилося знайти електронно-діркову частину теплоємності. Маємо:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V =$$

$$= \frac{gV}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} (m_e m_h)^{3/4} (kT)^{3/2} k \left[\frac{15}{2} + 3\frac{\Delta}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta}{kT} \right)^2 \right] e^{-\Delta/2kT}.$$

Порівняйте її з теплоємністю кристалічної ґратки напівпровідника. Нагадаємо, що в усіх цих формулах $g = 2$.

Вироджений бозе-газ

Завдання 107*. Для виродженого ідеального бозе-газу:

а) доведіть, що існує певна температура T_0 , нижче якої частинки газу скупчуються в його основному стані, де вони мають нульові імпульси та енергії (конденсація Бозе–Ейнштейна). Визначте T_0 та оцініть її значення для ${}^4\text{He}$;

б) знайдіть кількість частинок газу в “конденсаті” (основному стані газу);

в) обчисліть енергію, тиск, теплоємність та ентропію газу при температурах $T < T_0$ та безпосередньо над T_0 . Покажіть, що всі ці величини неперервні при $T = T_0$;

г) доведіть, що в точці $T = T_0$ теплоємність C_V газу має максимум, а її похідна $(\partial C_V / \partial T)_V$ – розрив (фазовий перехід третього роду).

Вказівки. а) Розподіл Бозе–Ейнштейна має зміст за умови, що $\varepsilon - \mu > 0$, де $\varepsilon \geq 0$ – енергії частинок газу, тобто хімічний потенціал газу обмежений зверху і його допустимими є щонайменше значення $\mu < 0$. З виразу

$$N = \sum_i \bar{n}_i = AV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1}, \quad A = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi\sqrt{2} m^{3/2}, \quad (7.76)$$

для кількості частинок N ідеального нерелятивістського бозе-газу та термодинамічної рівності ($n = N/V$ – концентрація частинок газу)

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_n \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_\mu \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T = -1$$

випливає, що

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_\mu = \frac{A}{kT^2} \int_0^\infty \frac{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \varepsilon^{1/2} (\varepsilon - \mu) d\varepsilon}{[e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1]^2} > 0,$$

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T = \frac{A}{kT} \int_0^\infty \frac{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{[e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1]^2} > 0,$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_n = - \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_\mu / \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T < 0.$$

Отже, з наближенням до абсолютного нуля температури при заданій концентрації n хімічний потенціал бозе-газу має зростати, залишаючись при цьому від'ємним. Можна припустити, що при деякій температурі $T = T_0$ він досягає і гранично можливого значення $\mu = 0$. Для цієї температури справджується співвідношення

$$N = AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT_0} - 1} = AV (kT_0)^{3/2} \Gamma(3/2) \zeta(3/2) = \frac{\pi^{1/2}}{2} \zeta(3/2) AV (kT_0)^{3/2}. \quad (7.77)$$

б) Після переходу у формулі (7.76) від підсумовування за станами частинок до інтегрування за енергією частинки з інтеграла випадає внесок частинок у конденсаті, що мають енергії $\varepsilon = 0$. Тому при $T < T_0$ інтегралом (7.76) визначається кількість частинок $N' = N'(T)$ газу з енергіями $\varepsilon > 0$ (над конденсатом):

$$N' = AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1}.$$

Кількість частинок у конденсаті $N_0(T) = N - N'(T)$.

в, г) При $T < T_0$ енергія газу як функція температури обчислюється за формулою

$$E = AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1}.$$

При відомій функції $E = E(T)$ тиск P , теплоємність C_V та ентропія газу визначаються із співвідношень

$$P = \frac{2E}{3V}, \quad C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT.$$

При $T = T_0 + \delta > T_0$ вираз для енергії

$$\begin{aligned} E &= AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} = [\text{заміна } z = \varepsilon/kT, \text{ позначення } \alpha \equiv |\mu|/kT \geq 0] = \\ &= AV (kT)^{5/2} I(\alpha), \quad \text{де } I(\alpha) \equiv \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{e^{z+\alpha} - 1}, \end{aligned}$$

треба аналізувати разом з відповідним виразом для кількості частинок

$$N = AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} = AV (kT)^{3/2} J(\alpha), \quad J(\alpha) \equiv \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} dz}{e^{z+\alpha} - 1}. \quad (7.78)$$

У безпосередньому околі T_0 можна скористатися наближенням $\delta \downarrow 0$ і $|\mu| \rightarrow 0$. Подавши $J(\alpha)$ у вигляді

$$J(\alpha) = J(0) + [J(\alpha) - J(0)] = \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} dz}{e^z - 1} + (1 - e^\alpha) \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} e^z dz}{(e^{z+\alpha} - 1)(e^z - 1)},$$

бачимо, що при $\alpha \rightarrow 0$ останній інтеграл є розбіжним на нижній межі. Характер цієї розбіжності можна встановити, замінивши вирази в чисельнику і знаменнику їх наближеними значеннями при малих z і α : $e^z \simeq 1$, $e^z - 1 \simeq z$, $e^{z+\alpha} - 1 \simeq z + \alpha$. Маємо:

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} dz}{(z + \alpha)z} = [\text{заміна } z = t^2] = 2 \int_0^{\infty} \frac{dt}{t^2 + \alpha} = \frac{2}{\alpha^{1/2}} \operatorname{arctg} \frac{t}{\alpha^{1/2}} \Big|_0^{\infty} = \frac{\pi}{\alpha^{1/2}}.$$

Додавши цей інтеграл до вихідного та віднявши його з нього, дістаємо:

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} e^z dz}{(e^{z+\alpha} - 1)(e^z - 1)} = \frac{\pi}{\alpha^{1/2}} + \int_0^{\infty} dz z^{1/2} \left[\frac{e^z}{(e^{z+\alpha} - 1)(e^z - 1)} - \frac{1}{(z + \alpha)z} \right],$$

де інтеграл справа є обмеженим при $\alpha = 0$. Отже, при $\alpha \rightarrow 0$

$$J(\alpha) = \Gamma(3/2)\zeta(3/2) - \pi\alpha^{1/2} + O(\alpha).$$

Отриманий результат та формула (7.77) дозволяють переписати вираз (7.78) у вигляді

$$\begin{aligned} & \frac{\pi^{1/2}}{2} \zeta(3/2) AV k^{3/2} T_0^{3/2} \simeq \\ & \simeq \frac{\pi^{1/2}}{2} \zeta(3/2) AV k^{3/2} (T_0 + \delta)^{3/2} - \pi AV k^{3/2} (T_0 + \delta)^{3/2} \alpha^{1/2}, \end{aligned}$$

звідки, урахувавши, що $\delta \rightarrow 0$, $|\mu| \rightarrow 0$ і $\mu \leq 0$,

$$\mu = -\frac{9}{16\pi} [\zeta(3/2)]^2 \frac{k(T - T_0)^2}{T_0} + o((T - T_0)^2), \quad T \downarrow T_0.$$

Графік температурної залежності хімічного потенціалу ідеального бозе-газу в околі точки T_0 наведено на рис. 107.1.

Аналогічним способом та з використанням попереднього результату визначається температурна поведінка енергії, її перших двох похідних за температурою та тиск газу в безпосередньому околі T_0 . Ентропія газу знаходиться за допомогою його вільної енергії $F = \Phi - PV = \mu N - \frac{2}{3}E$.

$$\text{Відповіді: а) } T_0 = \frac{2\pi}{[\zeta(3/2)]^{2/3}} \frac{\hbar^2}{g^{2/3} m k} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \simeq 3,3125 \frac{\hbar^2}{g^{2/3} m k} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

Для ^4He справджується оцінка $T_0 \approx 3,1 \text{ К}$;

$$\text{б) } N_0(T) = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right], \quad T \leq T_0;$$

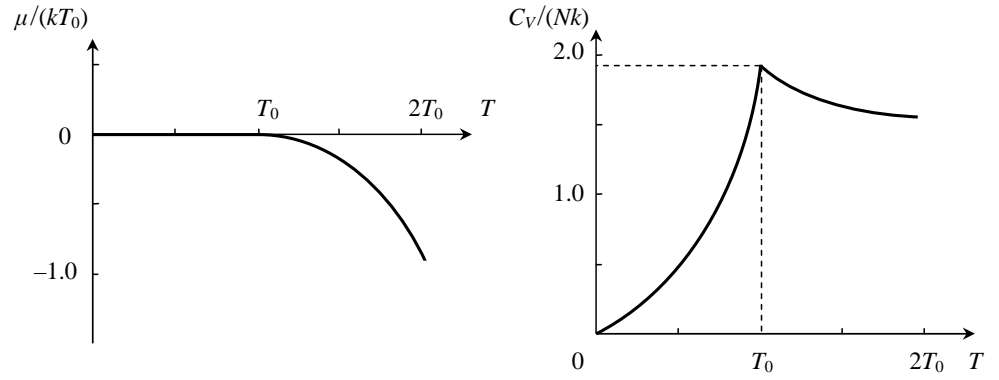


Рис. 107.1. Температурні залежності хімічного потенціалу (зліва) та теплоємності (справа) виродженого ідеального бозе-газу.

$$в) \quad E = \frac{3\zeta(5/2)}{2^{5/2}\pi^{3/2}} \frac{gVm^{3/2}(kT)^{5/2}}{\hbar^3} \simeq 0,1278 \frac{gVm^{3/2}(kT)^{5/2}}{\hbar^3}$$

$$\text{або} \quad E = \frac{3\zeta(5/2)}{2\zeta(3/2)} NkT \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \simeq 0,7703 NkT \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2},$$

$$P \simeq 0,0852 \frac{gm^{3/2}(kT)^{5/2}}{\hbar^3},$$

$$C_V \simeq 0,3194 \frac{gVm^{3/2}k(kT)^{3/2}}{\hbar^3} \simeq 1,926 Nk \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2},$$

$$S \simeq 0,2129 \frac{gVm^{3/2}k(kT)^{3/2}}{\hbar^3} \simeq 1,284 Nk \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2};$$

$$г) \quad \lim_{T \rightarrow T_0+0} (\partial C_V / \partial T)_V = \left\{ \frac{45}{8} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} - \frac{27}{16\pi} [\zeta(3/2)]^2 \right\} \frac{kN}{T_0} \simeq -0,777 \frac{kN}{T_0},$$

$$\lim_{T \rightarrow T_0-0} (\partial C_V / \partial T)_V = \frac{45}{8} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \frac{kN}{T_0} \simeq 2,889 \frac{kN}{T_0}.$$

Температурну поведінку теплоємності C_V в околі точки T_0 показано на рис. 107.1.

8. Статистична термодинаміка конденсованих систем

Фонони

Завдання 108. Знайдіть закон дисперсії та розподіл частот для коливальних мод одновимірного ланцюжка однакових атомів, рівномірно розподілених по прямій з інтервалом a .

Розв'язання. Нехай кількість атомів у ланцюжку довжиною L становить $N + 1$, координати їх положень у стані рівноваги $x_n^{(0)} = an$ ($n = 0, 1, \dots, N$), атоми з номерами 0 та N жорстко закріплені (див. рис. 108.1). Припустимо, що при зміщенні з цих положень сусідні атоми ланцюжка починають взаємодіяти між собою за допомогою квазіпружної сили. Потенціальну енергію парної взаємодії моделюватимемо у вигляді $\frac{1}{2}\kappa(\Delta x)^2$, де κ – коефіцієнт “пружності”, Δx – “деформація”, тобто величина, на яку змінюється відстань між сусідніми атомами в порівнянні з відстанню a між ними у стані рівноваги. Така модель відповідає ситуації, коли коливання атомів можуть уважатися малими.

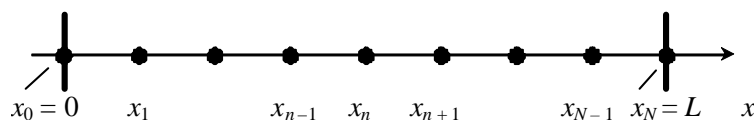


Рис. 108.1. Одновимірний ланцюжок атомів. Показано координати окремих атомів.

Щоб побудувати рівняння руху атомів ланцюжка, обчислимо повну потенціальну енергію системи. Для цього запишемо потенціальні енергії взаємодії для кожної окремої пари сусідніх атомів, потім додамо їх. Маємо: потенціальна енергія парної взаємодії атомів з номерами 0 і 1 та миттєвими координатами x_0 і x_1 дорівнює

$$V_{01} = \frac{\kappa}{2}(x_1 - x_0 - a)^2 = \frac{\kappa}{2}(x_1 - a)^2,$$

атомів 1 і 2 –

$$V_{12} = \frac{\kappa}{2}(x_2 - x_1 - a)^2,$$

.....,

атомів $k - 1$ і k –

$$V_{k-1,k} = \frac{\kappa}{2}(x_k - x_{k-1} - a)^2,$$

.....,

і, нарешті, останньої пари атомів з номерами $N - 1$ і N –

$$V_{N-1,N} = \frac{\kappa}{2}(x_N - x_{N-1} - a)^2.$$

Повна потенціальна енергія взаємодії атомів ланцюжка

$$V = \frac{\kappa}{2} \sum_{k=1}^N (x_k - x_{k-1} - a)^2.$$

Тепер будемо рівняння руху для атомів з номерами $n = 1, 2, \dots, N - 1$.
Маємо:

$$m\ddot{x}_n = -\frac{\partial V}{\partial x_n} = -\kappa \sum_{k=1}^N (x_k - x_{k-1} - a) \left(\frac{\partial x_k}{\partial x_n} - \frac{\partial x_{k-1}}{\partial x_n} \right).$$

Узявши до уваги, що

$$\frac{\partial x_k}{\partial x_n} = \delta_{kn}, \quad \frac{\partial x_{k-1}}{\partial x_n} = \delta_{k-1,n},$$

де δ_{kn} – символ Кронекера, дістаємо:

$$m\ddot{x}_n = -\kappa(x_n - x_{n-1} - a) + \kappa(x_{n+1} - x_n - a) = -\kappa(2x_n - x_{n-1} - x_{n+1}).$$

Для подальшого аналізу цих рівнянь перейдемо до величин q_n , що характеризують зміщення атомів із своїх положень рівноваги:

$$q_n = x_n - x_n^{(0)} = x_n - an, \quad n = 1, 2, \dots, N - 1, \\ q_0 = 0, \quad q_N = 0.$$

Оскільки $x_n = q_n + an$, то

$$\ddot{x}_n = \ddot{q}_n,$$

$2x_n - x_{n-1} - x_{n+1} = 2q_n + 2an - q_{n-1} - a(n-1) - q_{n+1} - a(n+1) = 2q_n - q_{n-1} - q_{n+1}$,
і рівняння для зміщень q_n набирають вигляду

$$m\ddot{q}_n = -\kappa(2q_n - q_{n-1} - q_{n+1}). \quad (8.1)$$

Шукаємо розв'язки рівнянь (8.1) у вигляді

$$q_n(t) = A \sin(kan) \sin(\omega t + \delta),$$

де $A \sin(kan)$, ω і δ – відповідно амплітуда, частота і початкова фаза коливань, A і k – деякі сталі. Очевидно, що такі розв'язки автоматично задовольняють крайову умову $q_0 = 0$. Друга крайова умова $q_N = 0$ дає співвідношення

$$\sin(kaN) = 0,$$

звідки

$$kaN = \pi l, \quad k_l = \frac{\pi l}{aN} = \frac{\pi l}{L}, \quad l = 1, 2, \dots, N - 1. \quad (8.2)$$

Тут, при визначенні допустимих значень l , ми врахували, що всі розв'язки

$$q_{nl}(t) = A_l \sin \frac{\pi l n}{N} \sin(\omega_l t + \delta_l), \quad (8.3)$$

які відповідають певному значенню n , мають бути лінійно незалежними між собою.

Залишається переконатися, що розв'язки (8.3) справді задовольняють рівняння руху (8.1), та визначити частоти ω_l . Підставивши (8.3) у (8.1), отримуємо:

$$-m\omega_l^2 \sin \frac{\pi ln}{N} = -\kappa \left[2 \sin \frac{\pi ln}{N} - \sin \frac{\pi l(n-1)}{N} - \sin \frac{\pi l(n+1)}{N} \right].$$

Вираз у квадратних дужках можна спростити. Він дорівнює

$$\begin{aligned} 2 \sin \frac{\pi ln}{N} - \sin \frac{\pi ln}{N} \cos \frac{\pi l}{N} + \cos \frac{\pi l}{N} \sin \frac{\pi l}{N} - \sin \frac{\pi ln}{N} \cos \frac{\pi l}{N} - \cos \frac{\pi l}{N} \sin \frac{\pi l}{N} = \\ = 2 \sin \frac{\pi ln}{N} \left(1 - \cos \frac{\pi l}{N} \right) = 4 \sin \frac{\pi ln}{N} \sin^2 \frac{\pi l}{2N}. \end{aligned}$$

Повертаючись до попереднього рівняння, дістаємо

$$\omega_l^2 = 4 \frac{\kappa}{m} \sin^2 \frac{\pi l}{2N},$$

звідки

$$\omega_l = 2 \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \sin \frac{\pi l}{2N}, \quad l = 1, 2, \dots, N-1. \quad (8.4)$$

Отже, довільне мале коливання атома з номером $n \in$ в загальному випадку суперпозицією $N-1$ незалежних коливань (8.3) з частотами (8.4).

Звернемо тепер увагу, що розв'язки (8.3) можна подати у вигляді

$$q_{nl}(t) = A_l \sin \left(k_l x_n^{(0)} \right) \sin(\omega_l t + \delta_l).$$

Видно, що вони описують індивідуальні зміщення атомів ланцюжка зі своїх положень рівноваги при колективних коливаннях цих атомів у формі стоячих хвиль

$$q_l(x, t) = A_l \sin(k_l x) \sin(\omega_l t + \delta_l),$$

з частотами ω_l та хвильовими векторами k_l . Утворення таких хвиль є результатом інтерференції збурень, що спричиняються окремими атомами при зміщенні з положень рівноваги та поширюються по ланцюжку в обох напрямках, багаторазово відбиваючись від його кінців. Довжини стоячих хвиль (див. (8.2))

$$\lambda_l = \frac{2\pi}{k_l} = \frac{2\pi a N}{\pi l} = \frac{2aN}{l}.$$

Найкоротша хвиля має довжину $\lambda_{N-1} = 2aN/(N-1) \simeq 2a$, а найдовша – довжину $\lambda_1 = 2aN = 2L$.

Закон дисперсії для колективних коливальних мод атомів ланцюжка дістаємо з (8.2) і (8.4):

$$\omega_l = 2 \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \sin \frac{k_l a}{2}. \quad (8.5)$$

Зокрема, у довгохвильовому наближенні $k_l a \rightarrow 0$ знаходимо, що

$$\omega \simeq \sqrt{\frac{\kappa}{m}} k a \quad (8.6)$$

і, відповідно, швидкість поширення звукових коливань по ланцюжку

$$u = \frac{\omega}{k} \simeq \sqrt{\frac{\kappa}{m}} a. \quad (8.7)$$

Для довгого ланцюжка ($N \gg 1$) зміна модуля хвильового вектора на величину dk та відповідна зміна Δl параметра l , який нумерує стоячі хвилі, пов'язані співвідношенням $dk = (\pi/L) \Delta l$ (див. (8.2)). Звідси випливає, що кількість коливальних мод з хвильовими векторами, модулі яких лежать в інтервалі від k до $k + dk$, дорівнює $\Delta l = (L/\pi) dk$. Відповідно, кількість коливальних мод ланцюжка з частотами, що лежать в інтервалі від ω до $\omega + d\omega$, дається формулою

$$g_1(\omega) d\omega = \frac{L}{\pi} dk = \frac{L}{\pi} \left(\frac{dk}{d\omega} \right) d\omega.$$

У довгохвильовому наближенні з (8.6) і (8.7) дістаємо формулу Дебая для одновимірного кристала:

$$g_1(\omega) d\omega = \frac{L}{\pi u} d\omega.$$

Максимальна частота коливань ω_D у наближенні Дебая для нашої системи визначається із співвідношення

$$\int_0^{\omega_D} g_1(\omega) d\omega = N - 1 \simeq N,$$

звідки

$$\omega_D = \frac{\pi u N}{L}.$$

У загальному ж випадку з (8.5) знаходимо

$$k = \frac{2}{a} \arcsin \frac{\omega}{\omega_{\max}},$$

де $\omega_{\max} = 2\sqrt{\kappa/m} = (2/\pi)\omega_D$ – гранична частота коливань лінійного ланцюжка в розглядуваній моделі (вона в $\pi/2$ разів менша за максимальну частоту коливань в одновимірній моделі Дебая). Відповідно,

$$\frac{dk}{d\omega} = \frac{2}{a} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}},$$

$$g_1(\omega) = \frac{2L}{\pi a} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}.$$

Зауважимо, що

$$\int_0^{\omega_{\max}} g_1(\omega) d\omega = \frac{2L}{\pi a} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{d\omega}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}} = \frac{2L}{\pi a} \arcsin 1 = \frac{L}{a} = N.$$

Спектр коливальних мод одновимірного ланцюжка атомів показано на рис. 108.2.

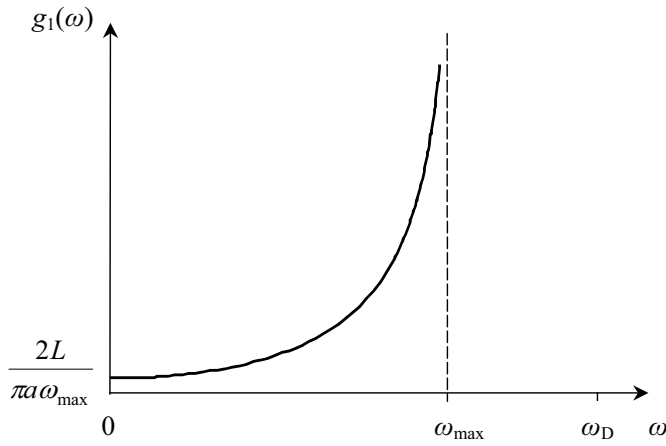


Рис. 108.2. Функція розподілу частот коливань одновимірного ланцюжка атомів.

Зауваження. Повна механічна енергія атомів ланцюжка дорівнює сумі енергій усіх його колективних коливальних мод – стоячих хвиль, чи біжучих хвиль із протилежними напрямками поширення. Після квантування і переходу до зображення чисел заповнення енергетичний спектр ланцюжка набирає вигляду $E_{n_1, \dots, n_{N-1}} = \sum_{l=1}^{N-1} \hbar \omega_l (n_l + \frac{1}{2})$, тобто може інтерпретуватися як енергетичний спектр ідеального газу деяких квазічастинок – фононів – з енергіями $\varepsilon_l = \hbar \omega_l$ (та імпульсами $p_l = \hbar k_l$). Числа n_l мають зміст кількості відповідних фононів і можуть пробігати невід’ємні цілі значення. Відповідно, газ фононів описується розподілом Бозе–Ейнштейна. Хімічний потенціал цього газу дорівнює нулю, оскільки фонони неперервно породжуються і поглинаються в системі (їх кількість не фіксована).

Модель Дебая

Завдання 109. Покажіть, що в наближенні Дебая для моделі тривимірного кристала кількість власних коливань у спектрі звукових хвиль, обчислених на інтервал частот $(\omega, \omega + d\omega)$, визначається виразом

$$g_3(\omega)d\omega = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} k^2 dk = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{u}^3} \omega^2 d\omega, \quad \text{де} \quad \frac{3}{\bar{u}^3} = \frac{1}{u_{\parallel}^3} + \frac{2}{u_{\perp}^3},$$

а для моделей дво- та одновимірного кристалів – виразами

$$g_2(\omega)d\omega = \frac{S}{2\pi} \left(\frac{1}{u_{\parallel}^2} + \frac{1}{u_{\perp}^2} \right) \omega d\omega, \quad g_1(\omega)d\omega = \frac{Ld\omega}{\pi u},$$

де V , S і L – об’єм, площа і довжина відповідних кристалів. Знайдіть граничні значення частот коливань у кожному з цих випадків, оцініть їх величини за швидкостями звуку u_{\parallel} і u_{\perp} .

Розв'язання. Почнемо з моделі двовимірного макроскопічного кристала з розмірами $L_1 \times L_2$. Кількість його власних коливань із хвильовими векторами, компоненти яких мають значення в інтервалах $(k_x, k_x + dk_x)$ і $(k_y, k_y + dk_y)$, де $k_i = (2\pi/L_i) n_i$, n_i – невід'ємні цілі числа, що задовольняють умову $n_x^2 + n_y^2 > 0$, дорівнює

$$\Delta n_x \Delta n_y = \frac{L_1 L_2}{(2\pi)^2} dk_x dk_y.$$

Перейшовши у просторі хвильових векторів до полярних координат, де елемент площі $dk_x dk_y = k dk d\alpha$, α – азимутальний кут, та зінтегрувавши за α від 0 до 2π , знаходимо, що кількість власних коливань кристала, модулі хвильових векторів яких лежать в інтервалі від k до $k + dk$, становить

$$\frac{L_1 L_2}{2\pi} k dk.$$

Урахуємо тепер, що у плоскому кристалі можуть поширюватися два типи звукових хвиль: поздовжні хвилі, із законом дисперсії $\omega = u_{\parallel} k$ (звідси $k = \omega/u_{\parallel}$, $dk = d\omega/u_{\parallel}$), та поперечні, для яких $\omega = u_{\perp} k$ ($k = \omega/u_{\perp}$, $dk = d\omega/u_{\perp}$); u_{\parallel} і u_{\perp} – їх швидкості. Ці хвилі поширюються внаслідок збудження відповідних типів колективних коливань атомів кристала. Кількості таких коливань із частотами в інтервалі від ω до $\omega + d\omega$ визначаються виразами

$$\frac{L_1 L_2}{2\pi} \frac{1}{u_{\parallel}^2} \omega d\omega \quad \text{та} \quad \frac{L_1 L_2}{2\pi} \frac{1}{u_{\perp}^2} \omega d\omega,$$

а їх загальна кількість у цьому частотному інтервалі – сумою

$$\frac{S}{2\pi} \left(\frac{1}{u_{\parallel}^2} + \frac{1}{u_{\perp}^2} \right) \omega d\omega \equiv g_2(\omega) d\omega,$$

де $S = L_1 L_2$ – площа кристала.

Загальна кількість коливальних ступенів вільності для двовимірного кристала дорівнює $2N - 3 \simeq 2N$, де N – кількість атомів кристала (із загальної кількості $2N$ ступенів вільності для плоского руху цих атомів віднімаємо два поступальні та один обертальний ступені вільності, які описують рух кристала як цілого). Відповідно, умова для відшукування максимальної частоти коливань ω_D має вигляд

$$\int_0^{\omega_D} g_2(\omega) d\omega = 2N.$$

Звідси дістаємо:

$$\frac{S}{2\pi} \left(\frac{1}{u_{\parallel}^2} + \frac{1}{u_{\perp}^2} \right) \frac{\omega_D^2}{2} = 2N,$$

$$\omega_D = 2\bar{u} \sqrt{\frac{\pi N}{S}} = 2\bar{u} \sqrt{\frac{\pi}{s}},$$

де швидкість \bar{u} визначається співвідношенням

$$\frac{2}{\bar{u}^2} = \frac{1}{u_{\parallel}^2} + \frac{1}{u_{\perp}^2},$$

а s дорівнює площі, яка припадає на один атом кристала. Користуючись ω_D , для двовимірного кристала можемо також записати:

$$g_2(\omega)d\omega = 4N \frac{\omega}{\omega_D^2} d\omega.$$

У випадку одновимірного макроскопічного кристала довжиною L кількість власних коливань із хвильовими векторами, що мають значення в інтервалі $(k_x, k_x + dk_x)$, дається виразом

$$\frac{L}{2\pi} dk_x.$$

Зінтегрувавши його за k_x у межах від $-k$ до k , дістаємо кількість власних коливань кристала, модулі хвильових векторів яких не перевищують значення k ; вона становить Lk/π . Звідси знаходимо, що кількість власних коливань зі значеннями модулів хвильових векторів в інтервалі від k до $k + dk$ дорівнює

$$\frac{L(k + dk)}{\pi} - \frac{Lk}{\pi} = \frac{L}{\pi} dk.$$

В одновимірному кристалі можуть поширюватися лише поздовжні хвилі. Якщо їх швидкість u , а частоти та хвильові вектори пов'язані співвідношенням $\omega = uk$, то $dk = d\omega/u$ і, отже, кількість відповідних одновимірних власних коливань із частотами в інтервалі від ω до $\omega + d\omega$ дається формулою

$$\frac{L}{\pi u} d\omega \equiv g_1(\omega)d\omega.$$

Загальна кількість коливальних ступенів вільності незакріпленого одновимірного кристала дорівнює $N - 1 \simeq N$, тому для максимальної частоти коливань ω_D маємо умову

$$\int_0^{\omega_D} g_1(\omega)d\omega = N.$$

Дістаємо:

$$\omega_D = \frac{\pi u N}{L} = \frac{\pi u}{l},$$

де l – довжина кристала, обчислена на один атом. Також можемо записати:

$$g_1(\omega)d\omega = N \frac{1}{\omega_D} d\omega.$$

Випадок тривимірного кристала проаналізуйте самостійно. Зауважте, що в такому кристалі можуть поширюватися як поздовжні, так і поперечні хвилі. Останні характеризуються двома незалежними поляризаційними станами – при поширенні поперечної хвилі коливання атомів кристала відбуваються у площині, перпендикулярній до напрямку її поширення, і можуть розглядатися як суперпозиція двох незалежних одновимірних коливань.

Завдання 110. Обчисліть теплоємності дво- та одновимірного кристалів методом Дебая. Дослідіть їх високо- та низькотемпературні асимптотики, порівняйте їх з відповідними асимптотиками в моделі Дебая для тривимірного кристала.

Розв'язання. У рамках моделі Дебая внутрішня енергія двовимірного кристала

$$U = \int_0^{\omega_D} \bar{\varepsilon}(\omega) g_2(\omega) d\omega,$$

де $\bar{\varepsilon}(\omega)$ – середнє значення енергії власного коливання з частотою ω , $g_2(\omega)$ – звукова гілка функції розподілу власних частот коливань:

$$g_2(\omega) = 4N \frac{\omega}{\omega_D^2}, \quad \omega \leq \omega_D = 2\bar{u} \sqrt{\frac{\pi N}{S}}.$$

Припустимо, що $\bar{\varepsilon}(\omega)$ збігається із середньою енергією квантового осцилятора, що має таку саму частоту ω , тобто

$$\bar{\varepsilon}(\omega) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Тут перший доданок – внесок нульових коливань. Внутрішня енергія системи таких осциляторів з функцією розподілу частот $g_2(\omega)$ дається формулою

$$U = U_0 + \frac{4N\hbar}{\omega_D^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1},$$

де $U_0 = (2/3)N\hbar\omega_D$ – внесок нульових коливань, який від температури не залежить. Якщо додатково включити в U_0 енергію взаємодії атомів у стані нульових коливань, то отриману формулу можемо поширити і на двовимірний кристал. Суттєво, що й у цьому випадку U_0 не залежить від температури, а тому не дає внеску в теплоємність.

Перейдемо до безрозмірної змінної інтегрування $x = \hbar\omega/kT$. Маємо:

$$U = U_0 + \frac{4N\hbar}{\omega_D^2} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\hbar\omega_D/kT} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}.$$

Увівши характеристичну температуру Дебая

$$\Theta = \frac{\hbar\omega_D}{k} = \frac{2\hbar\bar{u}}{k} \sqrt{\frac{\pi N}{S}},$$

дістаємо остаточний вираз для внутрішньої енергії двовимірного кристала в наближенні Дебая:

$$U = U_0 + 4Nk \frac{T^3}{\Theta^2} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}.$$

Граничні випадки:

а) високі температури $T \gg \Theta$. Тоді $\Theta/T \rightarrow 0$,

$$\int_0^{\Theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \simeq \int_0^{\Theta/T} x dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2,$$

$$U \simeq U_0 + 2NkT.$$

Дістаємо результат класичної статистики: $2N$ коливальних ступенів вільності дають внесок величиною $2NkT$ у внутрішню енергію кристала. Теплоємність кристала у цьому випадку

$$C_V \simeq 2Nk;$$

б) низькі температури $T \ll \Theta$. Тоді на верхній межі інтеграла можна перейти до границі $\Theta/T \rightarrow \infty$ та скористатися відомим результатом

$$\int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \Gamma(3)\zeta(3) \simeq 2 \cdot 1,202 = 2,404.$$

Бачимо, що низькотемпературні залежності внутрішньої енергії та теплоємності двовимірного кристала мають структуру (a – стала, обчисліть її)

$$U \simeq U_0 + aT^3,$$

$$C_V \sim T^2.$$

Переходимо до аналізу одновимірної моделі. Тепер (див. попередні завдання)

$$U = \int_0^{\omega_D} \bar{\varepsilon}(\omega) g_1(\omega) d\omega,$$

$$g_1(\omega) = N \frac{1}{\omega_D}, \quad \omega \leq \omega_D = \frac{\pi u N}{L},$$

отже,

$$U = U_0 + \frac{N\hbar}{\omega_D} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} = \left[\Theta = \frac{\hbar\omega_D}{k} \right] = U_0 + Nk \frac{T^2}{\Theta} \int_0^{\Theta/T} \frac{x dx}{e^x - 1}.$$

При $T \gg \Theta$ (високі температури)

$$U \simeq U_0 + NkT, \quad C_V \simeq Nk.$$

При $T \ll \Theta$ (низькі температури)

$$U \simeq U_0 + bT^2, \quad C_V \sim T.$$

Значення сталих U_0 та b для цієї моделі визначте самостійно.

Зауваження. У моделі Дебая для тривимірного кристала функція розподілу частот коливань та максимальна частота коливань даються формулами (див. завдання 109)

$$g_3(\omega) = \begin{cases} 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3}, & \omega \leq \omega_D, \\ 0, & \omega > \omega_D, \end{cases}$$

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \bar{u}, \quad \frac{3}{\bar{u}^3} = \frac{1}{u_{\parallel}^3} + \frac{2}{u_{\perp}^3}.$$

Як результат, внутрішня енергія та теплоємність тривимірного кристала

$$U = U_0 + 3NkT\mathcal{D}\left(\frac{\Theta}{T}\right),$$

$$C_V = 3Nk \left[\mathcal{D}\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{\Theta}{T} \mathcal{D}'\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right] = 3Nk \left[4\mathcal{D}\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{3\Theta}{T} \frac{1}{e^{\Theta/T} - 1} \right],$$

де U_0 – енергія всіх атомів кристала у стані нульових коливань, $\Theta = \hbar\omega_D/k$ – температура Дебая,

$$\mathcal{D}(z) \equiv \frac{3}{z^3} \int_0^z \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

– функція Дебая. Поведінку останньої демонструє рис. 110.1.

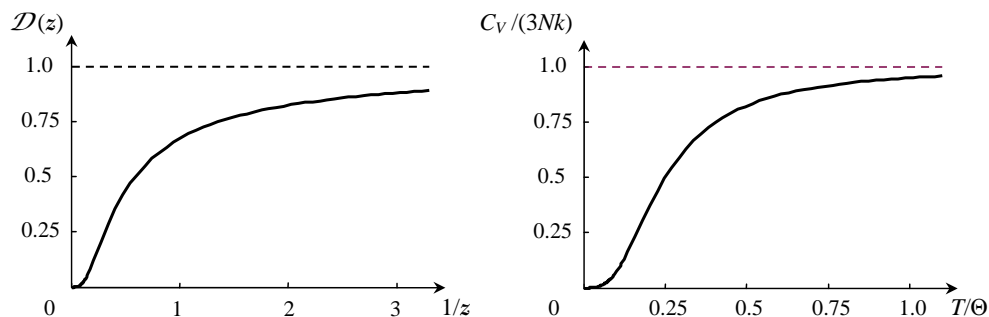


Рис. 110.1. Функція Дебая (зліва) та температурна залежність теплоємності тривимірного кристала в моделі Дебая (справа).

Асимптотичні вирази для функції $\mathcal{D}(z)$ при малих і великих значеннях аргументу:

$$\mathcal{D}(z) \simeq \begin{cases} 1, & z \ll 1, \\ \frac{\pi^4}{15z^3}, & z \gg 1. \end{cases}$$

Відповідно,

$$U \simeq \begin{cases} U_0 + \frac{3\pi^4}{5}NkT \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, & T \ll \Theta, \\ U_0 + 3NkT, & T \gg \Theta, \end{cases}$$

$$C_V \simeq \begin{cases} \frac{12\pi^4}{5}Nk \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, & T \ll \Theta, \\ 3Nk, & T \gg \Theta. \end{cases}$$

Залежність теплоємності кристала від температури показано на рис. 110.1. Значення температури Дебая для кількох кристалічних речовин наведено в таблиці 110.1. Вони були обчислені двома способами: 1) безпосередньою інтерполяцією даних для теплоємності в доступному інтервалі температур (другий рядок); 2) за значеннями пружних сталих кристалів при кімнатній температурі (третій рядок).

Таблиця 110.1

Кристал	Al	Cu	Ag	Au	NaCl
Θ, K (інтерполяція теплоємності)	410	310	220	185	275
Θ, K (за пружними сталими)	394	342	212	158	302

Аналіз експериментальних даних показує, що теорія Дебая найліпше працює при низьких та високих температурах. Зокрема, закон $C_V \sim T^3$ для кристалічної ґратки добре виконується для температур $T \lesssim \Theta/10$. У проміжній області температур починає проявлятися структура кристалів, тобто відхилення функції розподілу $g_3(\omega)$ від дебайівської. Для реальних кристалів додатково треба враховувати ангармонізм коливань атомів ґратки, внесок оптичних фононів, вплив домішок тощо.

Рівняння стану Мі–Грюнаїзена

Завдання 111. Виведіть рівняння стану Мі–Грюнаїзена для кристала.

Розв'язання. Оскільки хімічний потенціал газу фононів $\mu = 0$, вільна енергія кристала

$$F = \Omega = F_0 + kT \sum_j \ln(1 - e^{-\hbar\omega_j/kT}),$$

де підсумовування ведеться за коливальними модами ω_j , $F_0 = N\varepsilon_0$ – енергія взаємодії всіх атомів кристала в положенні рівноваги (сюди включається й енергія нульових коливань). Ця енергія залежить від взаємного розташування атомів, а тому є функцією густини: $F_0 = F_0(N/V)$. Тиск у такій системі

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial F_0}{\partial V} \right)_T - \sum_j \frac{\hbar e^{-\hbar\omega_j/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_j/kT}} \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial V} \right)_T.$$

Грюнайзен увів параметр γ , який характеризує відносну зміну температури Дебая Θ кристала при відносній зміні його об'єму на одиницю:

$$\gamma = - \left(\frac{d\Theta}{\Theta} \right) / \left(\frac{dV}{V} \right) = - \frac{d \ln \Theta}{d \ln V} = - \frac{d \ln \omega_D}{d \ln V}.$$

Якщо припустити, що залежність частот від об'єму однакова для всіх коливальних мод кристала, то

$$\gamma = - \frac{d \ln \omega_j}{d \ln V} = - \frac{V}{\omega_j} \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial V} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial \omega_j}{\partial V} \right)_T = - \frac{\gamma \omega_j}{V},$$

$$P = - \left(\frac{\partial F_0}{\partial V} \right)_T + \frac{\gamma}{V} \sum_j \frac{\hbar \omega_j}{e^{\hbar\omega_j/kT} - 1}.$$

Сума в останньому виразі дорівнює $U - F_0$, де U – внутрішня енергія кристала, отже

$$P = - \left(\frac{\partial F_0}{\partial V} \right)_T + \frac{\gamma}{V} (U - F_0). \quad (8.8)$$

Завдання 112. Користуючись результатом попереднього завдання, покажіть, що коефіцієнт теплового розширення α_P , ізотермічна стисливість β_T та теплоємність C_V кристала пов'язані рівнянням Грюнайзена (1908 р.) $\alpha_P V = \gamma \beta_T C_V$, де γ – параметр Грюнайзена.

Розв'язання. Подамо коефіцієнт α_P наступним чином:

$$\begin{aligned} \alpha_P &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, P)} = \\ &= - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \beta_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \end{aligned}$$

Відповідь отримуємо, обчисливши останню похідну за допомогою рівняння стану (8.8) та згадавши, що значення F_0 не залежить від температури.

Квазічастинки в ${}^4\text{He}$

Завдання 113. Для рідкого ${}^4\text{He}$ обчисліть: а) внесок ротонів у вільну енергію; б) кількість ротонів; в) внесок ротонів в ентропію; г) внесок ротонів у теплоємність.

Розв'язання. Закон дисперсії елементарних збуджень у рідкому ${}^4\text{He}$ має вигляд, зображений на рис. 113.1. Область малих значень імпульсу p відповідає довгохвильовим звуковим збудженням – фононам; їх енергії

$$\varepsilon(p) = up, \quad (8.9)$$

де u – швидкість звуку в рідкому ${}^4\text{He}$. Ротонам відповідає ділянка в області мінімуму $p = p_0$; вона описується формулою

$$\varepsilon(p) = \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2m_0}. \quad (8.10)$$

Емпіричні значення параметрів у цих формулах, екстрапольовані на нульове значення тиску при густині 145 кг/м^3 , наступні: $u \simeq 240 \text{ м/с}$, $\Delta/k \simeq 8,7 \text{ К}$, $p_0/\hbar \simeq 1,9 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$, $m_0 \simeq 0,16 m$ (m – маса атома ${}^4\text{He}$).

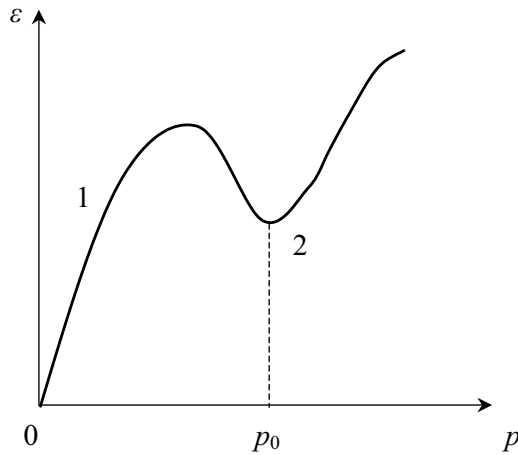


Рис. 113.1. Спектр елементарних збуджень у рідкому ${}^4\text{He}$:
1 – фононна ділянка; 2 – ротонна ділянка.

Зазначимо кілька загальних властивостей елементарних збуджень у рідкому ${}^4\text{He}$. З того факту, що вони можуть виникати поодиночі, випливає, що їх власний механічний момент повинен бути цілим, оскільки механічний момент квантовомеханічної системи може змінюватися лише на ціле число. Це означає, що фонони та ротони підкоряються статистиці Бозе–Ейнштейна. Крім того, згадавши, що низькочастотні звукові хвилі в рідинах є поздовжніми, а фонони і ротони відповідають лише різним ділянкам

одного й того самого спектра, природно припустити, що елементарні збудження в рідкому ${}^4\text{He}$ можуть мати лише один стан поляризації. Тому при переході від підсумовування за квантовими станами до інтегрування по фазовому простору в рамках квазікласики треба покласти $g = 1$. Нарешті, кількості N фононів чи ротонів не є фіксованими, тому з умови мінімуму вільної енергії системи

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0 \quad (8.11)$$

відносно N впливає, що хімічні потенціали газів цих квазічастинок $\mu = (\partial F/\partial N)_{T,V} = 0$. Самі ці гази при $T \rightarrow 0$, коли кількість елементарних збуджень у рідкому ${}^4\text{He}$ є відносно невеликою, можна вважати ідеальними.

а) З огляду на вказані властивості елементарних збуджень у рідкому ${}^4\text{He}$ термодинамічний потенціал газу ротонів

$$\begin{aligned} \Omega &= kT \sum_k \ln \left(1 - e^{(\mu - \varepsilon_k)/kT}\right) = kT \sum_k \ln \left(1 - e^{-\varepsilon_k/kT}\right) = \\ &= kT \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \ln \left(1 - e^{-\varepsilon(p)/kT}\right) = kT \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln \left(1 - e^{-\varepsilon(p)/kT}\right). \end{aligned}$$

Для достатньо низьких температур, для яких, власне кажучи, і можна говорити про газ ротонів у рідкому ${}^4\text{He}$, виконується співвідношення $e^{\Delta/kT} \gg 1$, тому $e^{-\varepsilon(p)/kT} \ll 1$. Це означає, що для опису ротонного газу замість розподілу Бозе-Ейнштейна можна користуватися розподілом Максвелла-Больцмана. Відповідний перехід у виразі для Ω здійснюємо за допомогою наближеної формули $\ln(1-x) \simeq -x$, яка справджується при $|x| \ll 1$. Дістаємо:

$$\Omega \simeq -kT \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp p^2 e^{-\varepsilon(p)/kT} = -kT \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\Delta/kT} \int_0^\infty dp p^2 e^{-(p-p_0)^2/2m_0kT}.$$

Основний внесок в останній інтеграл формується значеннями $p \simeq p_0$, тому при його обчисленні можна скористатися теоремою про середнє; крім того, нижню межу інтегрування можна відсунути на $-\infty$. Одержуємо:

$$\begin{aligned} \Omega &\simeq -kT \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\Delta/kT} p_0^2 \int_{-\infty}^\infty dp e^{-(p-p_0)^2/2m_0kT} = \\ &= -kT \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\Delta/kT} p_0^2 (2\pi m_0 kT)^{1/2}. \end{aligned}$$

Оскільки при $\mu = 0$ маємо $\Omega = F - \mu N = F$, то здобутою формулою описується й вільна енергія ротонного газу. Подамо її окремо у вигляді

$$F = -\frac{4\pi p_0^2 (2\pi m_0)^{1/2} V}{(2\pi\hbar)^3} (kT)^{3/2} e^{-\Delta/kT}. \quad (8.12)$$

б) Знайдемо середню кількість ротонів. Виходячи із загальної формули для кількості бозе-частинок з нульовим спіном та користуючись нерівністю $e^{\varepsilon(p)/kT} \gg 1$, можемо записати:

$$N_{\text{rot}} = \sum_k \frac{1}{e^{\varepsilon_k(p)/kT} - 1} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \frac{1}{e^{\varepsilon(p)/kT} - 1} \simeq \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} e^{-\varepsilon(p)/kT}. \quad (8.13)$$

Узявши до уваги (8.10), далі дістаємо:

$$\begin{aligned} N_{\text{rot}} &\simeq \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\Delta/kT} \int_0^{\infty} dp p^2 e^{-(p-p_0)^2/2m_0kT} \simeq \\ &\simeq \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} p_0^2 e^{-\Delta/kT} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-(p-p_0)^2/2m_0kT} = \frac{4\pi p_0^2 V}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\Delta/kT} (2\pi m_0 kT)^{1/2}. \end{aligned}$$

Отже, кількість ротонів у ${}^4\text{He}$

$$N_{\text{rot}} = \frac{4\pi p_0^2 (2\pi m_0)^{1/2} V}{(2\pi\hbar)^3} (kT)^{1/2} e^{-\Delta/kT}. \quad (8.14)$$

З огляду на (8.14) внесок ротонів (8.12) у вільну енергію ${}^4\text{He}$ набирає вигляду

$$F = -N_{\text{rot}} kT. \quad (8.15)$$

в) Знаходимо внесок ротонів в ентропію:

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{4\pi p_0^2 (2\pi m_0)^{1/2} V}{(2\pi\hbar)^3} \left[\frac{3}{2} (k^3 T)^{1/2} + (kT)^{3/2} \frac{\Delta}{kT^2} \right] e^{-\Delta/kT} = \\ &= \frac{4\pi p_0^2 (2\pi m_0)^{1/2} V}{(2\pi\hbar)^3} (kT)^{1/2} k \left(\frac{3}{2} + \frac{\Delta}{kT} \right) e^{-\Delta/kT}. \end{aligned}$$

Скориставшись (8.14), можемо записати:

$$S = N_{\text{rot}} k \left(\frac{3}{2} + \frac{\Delta}{kT} \right). \quad (8.16)$$

г) Внесок ротонів у теплоємність:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = N_{\text{rot}} k \left[\frac{3}{4} + \frac{\Delta}{kT} + \left(\frac{\Delta}{kT} \right)^2 \right]. \quad (8.17)$$

Зауваження. Формулу (8.13) можна отримати, розглянувши умову рівноваги ідеального класичного газу зі змінною кількістю частинок N . Вільна енергія такого газу

$$F = -kT \ln \frac{Z_1^N}{N!} = -kTN \ln Z_1 + kTN \ln N - kTN, \quad (8.18)$$

де

$$Z_1 = V \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\varepsilon(p)/kT}$$

– одночастинковий статистичний інтеграл. З умови рівноваги (8.11) дістаємо:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -kT \ln Z_1 + kT \ln \bar{N} + kT - kT = 0,$$

звідки

$$\begin{aligned} -\ln Z_1 + \ln \bar{N} &= 0, \\ \bar{N} = Z_1 &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} e^{-\varepsilon(p)/kT}. \end{aligned}$$

Завдання 114. Те саме для фононів у рідкому ${}^4\text{He}$.

Розв'язання. а) Знаходимо внесок фононів у вільну енергію ${}^4\text{He}$. Оскільки тепер $\varepsilon(p) = up$ (див. (8.9)), а хімічний потенціал газу фононів дорівнює нулю, то середні значення чисел заповнення фононних станів

$$\bar{n}(p) = \frac{1}{e^{up/kT} - 1}.$$

Відповідно,

$$F = \Omega = kT \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln(1 - e^{-up/kT}).$$

Після заміни змінної $x = up/kT$ маємо:

$$F = \frac{4\pi V (kT)^4}{(2\pi\hbar)^3 u^3} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x}).$$

Інтеграл у цій формулі обчислюємо частинами:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) &= \frac{1}{3} x^3 \ln(1 - e^{-x}) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty dx \frac{x^3}{3} \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \\ &= -\frac{1}{3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = -\frac{1}{3} \Gamma(4) \zeta(4) = -\frac{\pi^4}{45}. \end{aligned}$$

Для внеску фононів у вільну енергію ${}^4\text{He}$ остаточно знаходимо:

$$F = -\frac{\pi^2}{90} \frac{V (kT)^4}{(\hbar u)^3}. \quad (8.19)$$

б) Кількість фононів:

$$N_{\text{phon}} = \int \frac{dV d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \bar{n}(p) = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{e^{up/kT} - 1} =$$

$$= \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(kT)^3}{u^3} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^x - 1} = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(kT)^3}{u^3} \Gamma(3)\zeta(3) \simeq 2,404 \cdot \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(kT)^3}{u^3},$$

тобто

$$N_{\text{phon}} \simeq \frac{1,202}{\pi^2} \frac{V(kT)^3}{(\hbar u)^3}. \quad (8.20)$$

в) Внесок фононів в ентропію:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{2\pi^2}{45} \frac{Vk(kT)^3}{(\hbar u)^3}. \quad (8.21)$$

г) Спочатку обчислимо енергію фононів за формулою $E = F + TS$:

$$E = F + TS = - \frac{\pi^2}{90} \frac{V(kT)^4}{(\hbar u)^3} + \frac{2\pi^2}{45} \frac{Vk(kT)^4}{(\hbar u)^3} = \frac{\pi^2}{30} \frac{V(kT)^4}{(\hbar u)^3}. \quad (8.22)$$

Звідси або з (8.21) знаходимо внесок фононів у теплоємність:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{2\pi^2}{15} \frac{Vk(kT)^3}{(\hbar u)^3}. \quad (8.23)$$

Величини (8.21)–(8.23) легко виразити через кількість фононів (8.20). Зробіть це самостійно.

Використана та рекомендована література

- [1] Затовский А. В. *Термодинамика и статистическая физика*. Методические указания по решению задач для студентов физического факультета. – Одесса: ОГУ, 1981. – 51 с.
- [2] Затовский А. В., Коваленко Н. П. *Термодинамика и статистическая физика*. Методические указания по решению задач для студентов физического факультета. Часть I. – Одесса: ОГУ, 1988. – 44 с.
- [3] Затовский А. В., Коваленко Н. П. *Термодинамика и статистическая физика*. Методические указания по решению задач для студентов физического факультета. Часть II. – Одесса: ОГУ, 1988. – 30 с.
- [4] Затовський О. В., Бобров Р. О. *Термодинаміка і статистична фізика*. Методичні вказівки до практичних занять. – Одеса: Астропринт, 2005. – 36 с. (Електронна версія вказівок доступна на сайті www.theorphys.onu.edu.ua)
- [5] Ансельм А. И. *Основы статистической физики и термодинамики*. – М.: Наука, 1973. – 424 с.
- [6] Базаров И. П. *Термодинамика*. – М.: Высшая школа, 1991. – 376 с.
- [7] Callen H. В. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. – New York: John Wiley & Sons, 1985. – 495 p.
- [8] Квасников И. А. *Термодинамика и статистическая физика. Т. 1. Теория равновесных систем. Термодинамика*. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 240 с.
- [9] Квасников И. А. *Термодинамика и статистическая физика. Т. 2. Теория равновесных систем. Статистическая физика*. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 432 с.
- [10] Квасников И. А. *Термодинамика и статистическая физика. Т. 3. Теория неравновесных систем*. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 448 с.
- [11] Кондратьев А. С., Романов В. П. *Задачи по статистической физике*. – М.: Наука, 1992. – 152 с.
- [12] Кубо Р. *Статистическая механика*. – М.: Мир, 1967. – 452 с.
- [13] Кубо Р. *Термодинамика*. – М.: Мир, 1970. – 304 с.
- [14] Ландау Л. Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика. Часть 1*. – М.: Наука, 1976. – 584 с.

- [15] Ландау Л. Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред*. – М.: Наука, 1982. – 620 с.
- [16] *Задачи по термодинамике и статистической физике*, под ред. П. Ландсберга. – М.: Мир, 1974. – 640 с.
- [17] Левич В. Г. *Введение в статистическую физику*. – М.: ГИТТЛ, 1954. – 528 с.
- [18] Левич В. Г. *Курс теоретической физики. Том 1*. – М.: Наука, 1969. – 912 с.
- [19] Леонтович М. А. *Введение в термодинамику. Статистическая физика*. – М.: Наука, 1983. – 416 с.
- [20] Линтон Э. *Сверхпроводимость*. – М.: Мир, 1971. – 262 с.
- [21] Ноздрев В. Ф., Сенкевич А. А. *Курс статистической физики*. – М.: Высшая школа, 1965. – 288 с.
- [22] Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. *Термодинамика, статистическая физика и кинетика*. – М.: Наука, 1977. – 552 с.
- [23] Самойлович А. Г. *Термодинамика и статистическая физика*. – М.: ГИТТЛ, 1955. – 368 с.
- [24] Сивухин Д. В. *Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика*. – М.: Наука, 1979. – 552 с.
- [25] Сивухин Д. В. *Общий курс физики. Электричество*. – М.: Наука, 1983. – 688 с.
- [26] Смирнова Н. А. *Методы статистической термодинамики в физической химии*. – М.: Высшая школа, 1982. – 455 с.
- [27] Стенли Г. *Фазовые переходы и критические явления*. – М.: Мир, 1973. – 421 с.
- [28] Толмачев В. В. *Теория бозе-газа*. – М.: Изд-во Московского ун-та, 1969. – 412 с.
- [29] Федорченко А. М. *Вступ до курсу статистичної фізики та термодинаміки*. – К.: Вища школа, 1973. – 188 с.
- [30] Хир К. *Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы*. – М.: Мир, 1976. – 600 с.
- [31] Шиллинг Г. *Статистическая физика в примерах*. – М.: Мир, 1976. – 432 с.

Предметний покажчик

- Амплітуда критична бінодалі 137
– – ізотермічної стисливості 135
– – критичної ізотерми 132, 133
– – магнітної сприйнятливості 148
- Вага статистична 187
- Властивості екстремальні термодинамічних потенціалів 167
- Гамільтоніан Ізінга 143
- Дисперсія (*теж* Момент флуктуацій другий)
– внутрішньої енергії 174, 181
– ентропії 175
– магнітного моменту 184
– об'єму 173
– температури 173
– теплової функції 176
– тиску 175
- Закон Віна 195
– зміщення Віна 195
– зростання ентропії 168
– Кюри 46, 148
– Релея–Джинса 195
– Стефана–Больцмана 85
- Енергія вільна 49, 84, 181
– внутрішня 49, 92
– Фермі 203–206
- Ентропія 50, 85, 187
- Імовірність випадкової величини 7
- Імпульс Фермі 204
- Індекс критичний
– – бінодалі 137
– – ентропії 162
– – ізотермічної стисливості 135
– – критичної ізотерми 132, 133
– – магнітної сприйнятливості 148, 160
– – намагніченості 160, 161
– – теплоємності 161
– масштабний 159
– щільний 162
- Інтеграл перший незвідний 102, 106
- Інтеграл Пуассона 13
– статистичний 15
- Камера Вільсона 169, 170
- Кількість теплоти 80
- Коефіцієнт Джоуля–Томсона 113
– дифузії 185
– другий віріальний 103, 106–108
– калоричний 88
– “перевідний” до системи СІ 39
– рухливості частинки 185
– теплового розширення 50
– термічного тиску 87
- Конденсація Бозе–Ейнштейна 219
- Метод Дебая–Хюккеля 119
– Ланжевена 185
- Модель жорстких диполів 41
– квазіпружних диполів 38
– сферична 215
- Момент флуктуацій
– – другий (*теж* Дисперсія) 173
– – – внутрішньої енергії 174, 181, 182
– – – кількості частинок 182, 183
– – другий кореляційний 173, 182, 183
– – третій 182
– – – внутрішньої енергії 182
- Наближення адиабатичне 73
– Брегга–Вільямса 141, 144
– середнього поля 144
- Перетворення електродинамічних формул до системи СІ 39, 40
– Лежандра 78, 79
- Поляризованість молекули 38, 39
- Потенціал Леннарда–Джонса 100
– термодинамічний Гіббса 85
– термодинамічний Ω 85, 183
– хімічний 82, 85, 90, 129
- Правило важеля 138
– Максвелла 135
- Принцип Больцмана 179
- Проникність діелектрична 45
– – в системі СІ 40

- Проникність магнітна 46
 – – в системі СІ 40
- Радіус Дебая 120, 123
 – критичний краплі 162, 165, 166
- Рівень Фермі у власному напівпровіднику 214, 217
- Рівність Відома 159
 – Гріффітса 159
 – основна термодинамічна 77, 83, 92
 – Рашбрука–Куперсмита 159
- Рівняння Гіббса–Гельмгольца 49
 – гідродинаміки 94
 – Дітерічі 131
 – Клапейрона–Клаузіуса 128
 – Ланжевена 185
 – Пуассона 118
 – хвильове 96
- Робота 80
- Розв'язок Онзагера 159
- Розподіл випадкової величини 8–10
 – гауссовий 173
 – Гіббса великий канонічний 182
 – – для неінерціальної системи 36
 – – канонічний 15, 180
 – λ -Планка 195, 196
- Ротони 235
- Середнє випадкової величини дискретної 7
 – – – неперервної 9–11
- Співвідношення Гіббса–Дюгема 82
 – Ландау–Плачека 178
 – Майера 79
 – Максвелла 79, 84, 90, 92, 175
 – між α_P , β_T і γ_V 87
 – – β_S і β_T 88
 – – C_P і C_V 89
- Сприйнятливність діелектрична 45, 152
 – магнітна 46, 147
- Сталі Ван-дер-Ваальса 107
- Стисливість адіабатична 88
 – ізотермічна 50
- Сума велика статистична 183
 – статистична 181
- Температура 13
 – Бойля 108
 – виродження 203
 – Дебая 230, 232, 233
 – інверсії 114–116
 – Кюрі 139, 141
- Температура Кюрі діелектрична 151
 – Фермі 205, 206
- Теплоємність 83
 – при сталому об'ємі 50
 – – – тиску 51
- Термодинаміка діелектриків 149
 – магнетиків 149
- Тиск 49
 – Лапласа 162, 164
- Тотожність квантовомеханічна частинок 54, 56, 187
- Точка інверсії 113
 – Кюрі 146, 149
 – – діелектрична 152
 – потрійна 128
- Умова електронейтральності напівпровідника 215
 – – плазми 118
 – калібрування 89, 90, 92
 – короткосяжності потенціалу 107
 – нормування 7, 8, 10
 – рівноваги матеріальної 127
 – – механічної 127
 – – теплової 127
 – – фаз 127
 – статистичної незалежності 11
- Флуктуація відносна 177, 178, 184
- Фонони 227, 235
- Формула Ейлера–Маклорена 69
 – Ейнштейна 186
 – Планка 193, 194
 – Рутгерса 158
 – Стірлінга 28, 29
 – Стокса 185
- Функція гамма- 27, 197
 – Дебая 232
 – ζ -Рімана 197
 – Ланжевена 44, 45
 – Майера 100, 105
 – масштабна 162
 – Масье 78
 – розподілу флуктуацій 171, 175, 179
- Швидкість молекули обертальна середньоквадратична 31
 – – поступальна найбільш імовірна 17, 19
 – – – середня 18, 19
 – – – середньоквадратична 18, 19

Навчальне видання

Затовський Олександр Всеволодович
Сушко Мирослав Ярославович

**СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА
І ТЕРМОДИНАМІКА В ЗАДАЧАХ**

Навчальний посібник

За редакцією авторів

Підп. до друку 07.05.2014. Формат 70x108/16.
Умов.-друк.арк. 21,35. Тираж 100.
Зам. № 926.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №4215 від 22.11.2011 р.

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел. (048) 723-28-39. E-mail: druk@onu.edu.ua