ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
Лекция 6 Статистическая физика. Распределение Больцмана.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

План лекции:

План лекции:

- Каноническое распределение в классической и квантовой статистике.

План лекции:

- Каноническое распределение в классической и квантовой статистике.
- Идеальный больцмановский газ.

План лекции:

- Каноническое распределение в классической и квантовой статистике.
- Идеальный больцмановский газ.
-

В качестве примера применения канонического распределения рассмотрим одномерный гармонический осциллятор в контакте с термостатом. Практический пример – колебания атомов в твердом теле или в молекуле, которые можно разложить по нормальным колебаниям. Потенциальная энергия

$$u(x) = \frac{m}{2}\omega^2 x^2. \tag{333}$$

При высоких температурах применима классическая статистика. Функции распределения по импульсам и координатам являются независимыми:

$$w(x)dx = \frac{1}{Z_u} e^{-u(x)/T} dx, \quad Z_u = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m\omega^2 x^2/2T} dx \sim T^{1/2}, \tag{334}$$

Отсюда

$$\langle \frac{m}{2}\omega^2 x^2 \rangle = \frac{T}{2}, \quad \langle x^2 \rangle = \frac{T}{m\omega^2}. \tag{335}$$

$$w(p)dp = \frac{1}{Z_p} e^{-p^2/2mT} dp, \quad Z_p = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2/2mT} dp \sim T^{1/2}. \qquad (336)$$

Отсюда

$$\langle \frac{p^2}{2m} \rangle = \frac{T}{2}, \quad \langle p^2 \rangle = mT, \qquad (337)$$

При низких температурах необходимо использовать квантовый подход. Энергия отсчитывается от основного уровня гармонического осциллятора. Статистическая сумма равна

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega n/T} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha}}, \tag{338}$$

$\alpha = \hbar\omega/T$. Средняя энергия

$$\bar{E} = \frac{-d\ln Z}{d\beta} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}, \tag{339}$$

теплоемкость

$$C = \frac{d\bar{E}}{dT} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/T}}{\left(e^{\hbar\omega/T} - 1\right)^2}. \tag{340}$$

При $T \ll \hbar\omega$ теплоемкость $C \to 0$, при $T \gg \hbar\omega$ теплоемкость $C \to 1$.

Найдем среднеквадратичное смещение

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{\infty} \langle n|x^2|n\rangle \; e^{-\hbar\omega n/T}. \tag{341}$$

Удобно выразить операторы координаты и импульса через оператоы уничтожения $\hat{a}$ и рождения $\hat{a}^\dagger$:

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\hat{a} + \hat{a}^\dagger\right), \;\; \hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}\left(\hat{a}^\dagger - \hat{a}\right). \tag{342}$$

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \quad \left[\hat{a}, \hat{a}^\dagger\right] = 1.. \tag{343}$$

Получим

$$\langle n|x^2|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}(2n+1), \quad \langle n|p^2|n\rangle = \frac{\hbar m\omega}{2}(2n+1). \tag{344}$$

Значит

$$\langle x^2\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)\ e^{-\hbar\omega n/T} = \frac{\hbar}{2m\omega}\left(\frac{2e^{-\alpha}}{1-e^{-\alpha}}+1\right), \tag{345}$$

где использовано

$$\frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\alpha n} = -\frac{d}{Z d\alpha}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n} = -\frac{d}{d\alpha}\ln Z = \frac{e^{-\alpha}}{1-e^{-\alpha}}. \tag{346}$$

Итак

$$\langle x^2\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\,\mathrm{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right). \tag{347}$$

Аналогично
$$\langle p^2 \rangle = \frac{\hbar m\omega}{2} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right). \tag{348}$$
При низких температурах $T \ll \hbar\omega$
$$\langle x^2 \rangle \approx \frac{\hbar}{2m\omega}, \quad \langle p^2 \rangle \approx \frac{\hbar m\omega}{2}, \tag{349}$$
где для $\alpha \gg 1$ приближенно $\operatorname{cth}\alpha \approx 1$.
При высоких температурах $T \gg \hbar\omega$
$$\langle x^2 \rangle \approx \frac{T}{m\omega^2}, \quad \langle p^2 \rangle \approx mT, \tag{350}$$
где для $\alpha \ll 1$ приближенно $\operatorname{cth}\alpha \approx 1/\alpha$. Воспроизвели классический результат.

Полученный результат можно использовать для качественного рассмотрения эффекта Мессбауэра.
Возбужденные ядра атомов испускают гамма-излучение. При излучении ядро испытывает отдачу, так что энергия гамма-излучения E_γ для свободного ядра будет равна

$$E_\gamma = E_0 - R \approx E_0 - \frac{E_0^2}{2Mc^2}, \tag{351}$$

где E_0 – разность энергий возбужденного и основного состояния ядра, R – энергия отдачи, M – масса ядра. В результате уменьшения энергии гамма-излучение уже не может поглотиться такими же ядрами, находящимися в основном состоянии, поскольку сечение поглощения имеет очень узкую ширину.

Например, для ядра ^{57}Fe для энергии излучения $E_0 = 14.4$ КэВ, энергия отдачи $R = 2 \cdot 10^{-3}$ эВ, а ширина резонансной кривой поглощения $\Gamma = 6 \cdot 10^{-8}$ эВ. Однако если излучающее ядро находится в связанном состоянии в кристаллической решетке, то есть вероятность, что ядро после излучения гамма-кванта останется в том же колебательном состоянии и отдачу примет на себя весь кристалл. Тогда энергия отдачи будет ничтожно мала и испущенное гамма-излучение может поглотиться другими ядрами в основном состоянии, находящимися также в кристаллической решетке.

Вероятность ядру, испустившему гамма-квант, остаться в том же колебательном состоянии $|n\rangle$ равна

$$P_{n\to n} = \left|\langle n|e^{-ikx}|n\rangle\right|^2 \approx \left|1 - \frac{k^2}{2}\langle n|x^2|n\rangle\right|^2, \tag{352}$$

где $k = p_\gamma/\hbar = E_\gamma/\hbar c$ и в качестве оси x выбрано направление испускания гамма-кванта (приближение верно для “мягкого” гамма-излучение). Усредняя полученную величину по больцмановскому распределению, получим вероятность испускания гамма-кванта без отдачи

$$P_0 = \frac{1}{Z}\sum_n \left(1 - k^2\langle n|x^2|n\rangle\right) e^{-n\hbar\omega/T} \approx e^{-k^2\langle x^2\rangle} = e^{-R/\hbar\omega}. \tag{353}$$

Для реального кристалла следовало бы учесть весь спектр возможных колебаний, то есть просуммировать независимые вклады всех нормальных колебаний. В этом случае получается результат

$$P_0 = e^{-3R/2\theta_D}, \tag{354}$$

где θ_D – характерная для каждого кристалла энергия колебаний – температура Дебая.

Приложение: *Чтобы найти функцию распределения по координате $w(x)$ для квантового осциллятора, находящегося в контакте с термостатом, удобно вычислить характеристическую функцию*

$$\langle e^{-ikx}\rangle = \frac{1}{Z}\sum_n \langle n|e^{-ikx}|n\rangle e^{-\beta\hbar\omega n}. \tag{355}$$

Выражая координату x через операторы рождения и уничтожения, получим

$$\langle n|e^{-ikx}|n\rangle = \langle n|e^{\alpha(\hat{a}+\hat{a}^{\dagger})}|n\rangle, \tag{356}$$

где

$$\alpha = -ik\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}. \tag{357}$$

Используем известное тождество

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} e^{-[\hat{A},\hat{B}]/2}, \qquad (358)$$

если коммутатор $[\hat{A}, \hat{B}]$ – *число. Имеем*

$$\langle n | e^{\alpha \hat{a}} = \sum_{r=0}^{\infty} \langle n | \frac{(\alpha \hat{a})^r}{r!} = \sum_{r=0}^{\infty} \langle n + r | \frac{(\alpha)^r}{r!} \sqrt{\frac{(n+r)!}{n!}}, \qquad (359)$$

Аналогично

$$e^{\alpha \hat{a}^\dagger} | n \rangle = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(\alpha \hat{a}^\dagger)^s}{s!} | n \rangle = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(\alpha)^s}{s!} \sqrt{\frac{(n+s)!}{n!}} | n + s \rangle, \qquad (360)$$

Поскольку

$$\langle n+r||n+s\rangle = \delta_{r,s}, \tag{361}$$

получим

$$\langle n|e^{\alpha(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)}|n\rangle = e^{-\alpha^2/2}\sum_{s=0}^{\infty}\frac{(\alpha^2)^s}{(s!)^2}\frac{(n+s)!}{n!}, \tag{362}$$

Тогда

$$\frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{\infty}\langle n|e^{\alpha(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)}|n\rangle e^{-n\beta\hbar\omega} = e^{-\alpha^2/2}\frac{1}{Z}\sum_{s=0}^{\infty}\frac{(\alpha^2)^s}{s!}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(n+s)!}{s!n!}e^{-n\beta\hbar\omega}, \tag{363}$$

Последняя сумма есть

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+s)!}{s!n!} e^{-n\beta\hbar\omega} = \frac{1}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^{s+1}}. \tag{364}$$

Значит

$$\frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{\infty} \langle n|e^{\alpha(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)}|n\rangle e^{-n\beta\hbar\omega} = e^{-\alpha^2/2}\frac{1}{Z(1-e^{-\beta\hbar\omega})}\sum_{s=0}^{\infty}\frac{(\alpha^2)^s}{s!(1-e^{-\beta\hbar\omega})^s}. \tag{365}$$

Итого

$$\frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{\infty} \langle n|e^{\alpha(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)}|n\rangle e^{-n\beta\hbar\omega} = e^{-\alpha^2/2+\alpha^2/(1-e^{-\beta\hbar\omega})} = e^{-k^2\langle x^2\rangle/2}, \tag{366}$$

где

$$\langle x^2\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right). \tag{367}$$

Если характеристическая функция имеет гауссово распределение

$$\phi(k) = \langle e^{-ikx} \rangle = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle /2} \tag{368}$$

то и сама функция распределения

$$w(x) = \int e^{ikx} \phi(k) dk = \sqrt{\frac{1}{2\pi \langle x^2 \rangle}} e^{-x^2/2\langle x^2 \rangle} = \tag{369}$$

$$= \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar} \operatorname{th}(\hbar\omega/2T)} e^{-(x^2 m\omega/\pi\hbar) \operatorname{th}(\hbar\omega/2T)}. \tag{370}$$

является гауссовой.

Рассмотрим более сложный пример ангармонического осциллятора с потенциалом

$$u(x) = ax^2 + bx^4. \tag{371}$$

Используем классическую статистику. В области $|x| < x_0 = \sqrt{a/b}$ доминирует первый член, в области $|x| > x_0$ – второй. Определим характерную температуру

$$T_0 \sim ax_0^2 \sim bx_0^4 \sim \frac{a^2}{b}. \tag{372}$$

Тогда при низких температурах $T \ll T_0$ основной вклад в статистический интеграл будет давать квадратичный член потенциала

$$Z_u = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-u/T} dx \approx \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2/T} dx \sim T^{1/2}. \tag{373}$$

Средняя потенциальная энергия будет равна

$$\bar{u} = \frac{T}{2}, \tag{374}$$

а вклад в теплоемкость от потенциальной энергии $C_u = 1/2$.
При высоких температурах $T \gg T_0$ основной вклад в статистический интеграл будет давать второй член потенциала

$$Z_u \approx \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-bx^4/T} dx \sim T^{1/4}. \tag{375}$$

Средняя потенциальная энергия будет равна

$$\bar{u} = \frac{T}{4}, \tag{376}$$

а вклад в теплоемкость от потенциальной энергии $C_u = 1/4$.

Найдем поправку к теплоемкости при низких $T \ll T_0$ температурах. Существенный вклад в статистический интеграл дает область

$$\frac{ax^2}{T} \leqslant 1, \tag{377}$$

в которой величина

$$\frac{bx^4}{T} \ll 1. \tag{378}$$

Тогда

$$Z_u \approx \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2/T}\left(1 - \frac{bx^4}{T}\right) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} - \frac{b}{T}\frac{d^2}{d\alpha^2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \sqrt{\frac{\pi T}{a}}\left(1 - \frac{3bT}{4a^2}\right), \tag{379}$$

где $\alpha = a/T$.

Средняя потенциальная энергия равна

$$\bar{u} = T^2 \frac{d \ln Z_u}{dT} \approx \frac{T}{2} - \frac{3bT^2}{4a^2}, \tag{380}$$

а вклад в теплоемкость

$$C_u = \frac{1}{2} - \frac{3bT}{2a^2}. \tag{381}$$

При высоких температурах $T \gg T_0$ аналогичное вычисление дает

$$C_u = \frac{1}{4} + \frac{\Gamma(3/4)}{4\Gamma(1/4)} \frac{a}{\sqrt{bT}}. \tag{382}$$

Распределение Больцмана

В качестве другого примера использования канонического распределения рассмотрим идеальный газ из N частиц в ящике размера L_x, L_y, L_z при температуре T и вычислим для него термодинамические величины. Уровни энергии частицы

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2}+\frac{n_y^2}{L_y^2}+\frac{n_z^2}{L_z^2}\right), \tag{383}$$

где $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3\ldots$. Статистическая сумма для одной частицы есть

$$Z_1 = \sum_{n_x,n_y,n_z} e^{-\varepsilon/T}. \tag{384}$$

Для ящика макроскопических размеров плотность уровней энергии очень высока, а движение является квазиклассичным, поэтому удобно перейти от суммирования по дискретным уровням энергии к интегрированию в фазовом пространстве.

Из выражения для энергии для одномерного случая

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\frac{n_x^2}{L_x^2} \tag{385}$$

получаем

$$n_x = \frac{L_x\sqrt{2m\varepsilon}}{\pi\hbar}, \quad \to \quad dn_x = \frac{L_x dp_x}{2\pi\hbar}, \tag{386}$$

где дополнительный множитель 2 в знаменателе появился из-за того, что одному значению энергии ε соответствуют два значения импульса $\pm\sqrt{2m\varepsilon}$. Если система находится во внешнем поле, характерный масштаб изменения которого много больше длины волны частицы, то число состояний в физически малой области фазового пространства $dxdp_x$ дается выражением

$$dn_x = \frac{dxdp_x}{2\pi\hbar}. \tag{387}$$

Обобщение на три измерения очевидно

$$dn = \frac{d^3 r d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{388}$$

Для достаточно разреженного газа вероятность двум и более частицам оказаться на одном и том же уровне ничтожно мала, значит можно провести для каждой из N частиц независимое суммирование. Однако следует учесть, что нам нужны только различимые конфигурации, то есть поделить полученный результат на число перестановок тождественных частиц $N!$:

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!}, \tag{389}$$

где

$$Z_1 = \int e^{-\varepsilon/T} \frac{d^3 r d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V 2\pi (2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\varepsilon/T} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \tag{390}$$

Распределение Больцмана

Итого

$$Z_N = \left(\frac{eV}{N}\right)^N \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2}, \tag{391}$$

где использовали $N! \approx (N/e)^N$. Свободная энергия равна

$$F = -T \ln Z_N = -NT \ln \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right]. \tag{392}$$

Отсюда получаем давление

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NT}{V} \tag{393}$$

и энтропию как функцию температуры и объема

$$S(V,T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = N \ln \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}N. \tag{394}$$

Энтропия как функция температуры и давления равна

$$S(P,T) = N\ln\left[\frac{eT}{P}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}N. \qquad (395)$$

Отсюда находим теплоемкости при постоянном объеме и давлении

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}N, \quad C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{5}{2}N, \qquad (396)$$

Следует отметить экстенсивность энтропии

$$S(V,T) \sim N\ln\left(\frac{V}{N}\right), \quad S(P,T) \sim N. \qquad (397)$$

Зависимость

$$S(V,T) \sim N \ln\left(\frac{V}{N}\right), \tag{398}$$

полученная с помощью методов статистической механики, разрешает парадокс Гиббса. Найдем изменение энтропии при смешивании газов из одинаковых частиц, первоначально имеющих объемы V_1, V_2 и число частиц N_1, N_2, но одинаковые температуры и давления. Получим

$$\Delta S = N_1 \ln\left[\frac{(V_1+V_2)N_1}{(N_1+N_2)V_1}\right] + N_2 \ln\left[\frac{(V_1+V_2)N_2}{(N_1+N_2)V_2}\right] = 0. \tag{399}$$

В термодинамике было найдено выражение

$$S(V,T) \sim N \ln V, \tag{400}$$

которое приводило к парадоксу Гиббса.

Найдем другие термодинамические потенциалы. Средняя энергия

$$U = -\frac{d}{d\beta}\ln Z_N = \frac{d}{d\beta}N\ln\beta^{3/2} = \frac{3}{2}NT. \tag{401}$$

Энергия зависит только от температуры и не зависит от объема, как и положено идеальному газу. Энтальпия

$$H = U + PV = \frac{5}{2}NT. \tag{402}$$

Потенциал Гиббса

$$\Phi = F + PV = -NT\ln\left[\frac{T}{P}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right]. \tag{403}$$

Другой способ вычисления давления. Исходим из выражения

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2}+\frac{n_y^2}{L_y^2}+\frac{n_z^2}{L_z^2}\right), \tag{404}$$

получая вклад в давление от одной частицы

$$P_1 = \frac{\bar{F}_x}{L_y L_z} = \frac{1}{L_y L_z}\frac{(-1)}{Z}\sum_{n_x,n_y,n_z}\frac{\partial\varepsilon}{\partial L_x}e^{-\varepsilon/T}, \tag{405}$$

где

$$Z = \sum_{n_x,n_y,n_z} e^{-\varepsilon/T} = Z_x Z_y Z_z. \tag{406}$$

а например

$$Z_x = \sum_{n_x} e^{-\hbar^2\pi^2 n_x^2/(2mTL_x^2)} \approx \int_0^\infty e^{-\beta\hbar^2\pi^2 n_x^2/(2mL_x^2)}dn_x \sim \beta^{-1/2}. \tag{407}$$

Тогда

$$P_1 = \frac{1}{V}\frac{(-1)}{Z_x}\sum_{n_x} 2\frac{\hbar^2\pi^2 n_x^2}{2mL_x^2} e^{-\beta\hbar^2\pi^2 n_x^2/(2mL_x^2)} =$$

$$= -\frac{2}{V}\frac{d}{d\beta}\ln Z_x = \frac{T}{V}. \tag{408}$$

Для идеального газа вклады всех частиц независимы, поэтому полное давление есть

$$P = \frac{NT}{V}. \tag{409}$$

Критерий применимости больцмановского распределения. Доступный фазовый объем при данных температуре T и объеме V. который занимают частицы газа,

$$\Delta\Gamma \sim V\,(mT)^{3/2} \tag{410}$$

должен быть гораздо больше минимального фазового объема, доступного N частицам

$$\Delta\Gamma_0 \sim N\hbar^3, \tag{411}$$

Иначе

$$\frac{N}{V} \ll \left(\frac{mT}{\hbar^2}\right)^{3/2}. \tag{412}$$

Для применимости больцмановской статистики требуется маленькая плотность и высокая температура. Эквивалентное утверждение: характерная длина волны де Бройля должна быть много меньше среднего расстояния между частицами

$$\frac{\hbar}{\bar{p}} \sim \frac{\hbar}{\sqrt{mT}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}. \tag{413}$$

В случае когда число доступных состояний в фазовом пространстве становится сравнимым с числом частиц, необходимо учитывать квантовые эффекты, связанные с симметрией волновых функций относительно перестановки частиц.
Например электроны (фермионы), при $T \to 0$ заполняют все низшие уровни энергии вплоть до максимальной, называемой энергией Ферми E_F, причем на каждый уровень помещается по два электрона с разными проекциями спина. При повышении температуры электроны вблизи энергии Ферми в энергетическом слое толщиной порядка T могут занять у термостата энергию порядка T. В результате энергия системы увеличится на величину

$$\Delta E \sim NT^2/E_F. \tag{414}$$

Тогда теплоемкость электронов при низких температурах ведет себя как

$$C_v \sim NT/E_F. \tag{415}$$

Энтропия системы также линейно зависит от температуры

Распределение Больцмана

Бозоны при уменьшении температуры, когда число доступных мест в фазовом пространстве становится меньше числа частиц, стремятся занять наименьший уровень энергии. Тогда частицы на основном уровне не вносят вклад в энергию, теплоемкость, энтропию, давление. То есть частицы на возбужденных состояниях, число которых порядка

$$N \sim V \left(\frac{mT}{\hbar^2}\right)^{3/2}, \tag{417}$$

с энергией порядка T дают вклад в энергию

$$E \sim TV \left(\frac{mT}{\hbar^2}\right)^{3/2}. \tag{418}$$

Тогда теплоемкость

$$C_v \sim T^{3/2} \tag{419}$$

и такую же зависимость имеет энтропия $S \sim T^{3/2}$.

Третий закон термодинамики. Теорема Нернста утверждает, что при $T \to 0$, энтропия $S \to 0$. Эта теорема есть следствие квантовой статистики. Для теплоемкости получим

$$C = T\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T} \quad \to \quad 0. \tag{420}$$

Обращается в ноль коэффициент теплового расширения

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \to 0 \tag{421}$$

а также

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \to 0. \tag{422}$$

Однако сжимаемость

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{423}$$

в общем остается конечной.