

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

В.В. ДАЦЮК  
М.Ф. ЛЕДНЕЙ  
І.П. ПІНКЕВИЧ  
О.С. ТАРНАВСЬКИЙ

**ТЕРМОДИНАМІКА І СТАТИСТИЧНА  
ФІЗИКА**

Збірник задач

Київ - 2020

УДК  
ББК  
36.

Рецензенти:

д-р фіз.-мат. наук, проф. С.Й. Вільчинський  
д-р фіз.-мат. наук, проф. С.М. Єжов

*Рекомендовано до друку вченою радою фізичного  
факультету  
(протокол №... від ... березня 2020 року)*

**В.В. Дацюк, М.Ф. Ледней, І.П. Пінкевич,  
О.С. Тарнавський**

Термодинаміка і статистична фізика: Збірник задач /  
В.В. Дацюк, М.Ф. Ледней, І.П. Пінкевич, О.С. Тарнавський.

Збірник містить задачі з загального курсу теоретичної фізики “Термодинаміка і статистична фізика”, серед яких є як традиційні, так і оригінальні задачі, що відображають розвиток сучасної фізики. Умовам задач передують короткі теоретичні відомості. До кожної теми у збірнику уміщено кілька задач з детальними розв’язками. До решти задач у кінці збірника наведено відповіді і вказівки, які, у разі необхідності, вказують шляхи розв’язання.

Збірник призначений для студентів фізичного факультету.

## Передмова

Даний збірник задач орієнтований на студентів фізичного факультету, які слухають загальний навчальний курс теоретичної фізики “Термодинаміка і статистична фізика”. Теми та зміст задач повністю відповідають програмі навчального курсу “Термодинаміка і статистична фізика”, затвердженій Міністерством освіти та науки України.

У збірнику наведено задачі з термодинаміки і статистичної фізики рівноважних невироджених як квантових, так і класичних систем, фізики вироджених термодинамічних систем, фізики гетерогенних багатокомпонентних систем та фізико-хімічної кінетики. Набір задач розрахований на “середньостатистичного” студента і відповідає, на наш погляд, тому мінімуму знань, вмінь і навичок, який повинен мати кожен студент після курсу “Термодинаміки і статистичної фізики”. У збірнику наведено основні закони та формули, на яких базуються методи вирішення задач. Також, у межах кожної теми, як приклад, наведено детальний розв’язок типових задач, що суттєво допоможе студентам самостійно опанувати весь необхідний матеріал. Водночас частина задач є оригінальними, спрямованими на ознайомлення читача з досягненнями сучасної фізики. Даний збірник суттєво полегшить складання робочого плану практичних занять з курсу “Термодинаміка і статистична фізика” викладачам, які приступають до проведення таких занять. У кінці збірника наведено список літератури, використаної під час його укладання.

# Зміст

<b>Список позначень</b> .....	6
<b>1. ТЕРМОДИНАМІКА</b> .....	8
<b>1.1. Основні закони, формули та поняття</b> .....	8
1.1.1. Аксиоматика термодинаміки .....	8
1.1.2. Співвідношення Дюгема–Гіббса .....	9
1.1.3. Термічні коефіцієнти .....	9
1.1.4. Функціональні визначники .....	10
<b>1.2. Задачі</b> .....	10
1.2.1. Аксиоматика термодинаміки .....	10
1.2.2. Дослідження роботи теплових машин .....	14
1.2.3. Співвідношення між параметрами стану термодинамічних систем .....	19
1.2.4. Термодинамічний метод моделювання .....	27
1.2.5. Розширення та змішування газів .....	32
<b>2. СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА НЕВИРОДЖЕНИХ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ СИСТЕМ</b> .....	38
<b>2.1. Основні закони, формули та поняття</b> .....	38
2.1.1. Ансамблі Гіббса .....	38
2.1.2. Мікроканонічний розподіл Гіббса .....	39
2.1.3. Обчислення термодинамічних величин у класичній статистичній фізиці .....	40
2.1.4. Канонічний розподіл Гіббса .....	41
2.1.5. Великий канонічний розподіл Гіббса .....	42
<b>2.2. Задачі</b> .....	42
2.2.1. Дослідження термодинамічних систем за допомогою принципу Больцмана .....	42
2.2.2. Молекулярно-кінетична теорія газів .....	51
2.2.3. Обчислення середніх величин .....	52
2.2.4. Дослідження термодинамічних систем методом канонічного ансамблю .....	57
2.2.5. Властивості ідеального молекулярного газу ..	64
2.2.6. Властивості великого канонічного ансамблю ..	69

<b>3. СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА ВИРОДЖЕНИХ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ СИСТЕМ</b>	73
3.1. Основні закони, формули та поняття	73
3.2. Задачі	75
3.2.1. Властивості електронів у металах	75
3.2.2. Властивості електронів у напівпровідниках	85
3.2.3. Конденсація Бозе–Ейнштейна	90
3.2.4. Термодинамічні властивості теплового випромінювання і твердого тіла	95
<b>4. НЕІДЕАЛЬНИЙ ГАЗ, ГЕТЕРОФАЗНІ І БАГАТОКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ</b>	105
4.1. Основні закони, формули та поняття	105
4.2. Задачі	107
4.2.1. Властивості неідеального газу	107
4.2.2. Фазова рівновага	110
4.2.3. Хімічна рівновага	114
<b>5. ФЛУКТУАЦІЇ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЕЛИЧИН</b>	118
5.1. Основні закони, формули та поняття	118
5.2. Задачі	119
5.2.1. Статистична теорія флуктуацій	119
5.2.2. Термодинамічна теорія флуктуацій	126
<b>6. ФІЗИЧНА КІНЕТИКА</b>	128
6.1. Основні закони, формули та поняття	128
6.2. Задачі	129
6.2.1. Електропровідність твердих тіл	129
6.2.2. Дифузія, теплопровідність, та термоелектрорушійна сила	132
<b>Відповіді та вказівки</b>	135
<b>ЛІТЕРАТУРА</b>	164

## Список позначень

$A$  — робота;  
 $\mathbf{B}$  — вектор індукції магнітного поля;  
 $c$  — теплоємність;  
 $c_P$  — теплоємність за сталого тиску;  
 $c_V$  — теплоємність за сталого об'єму;  
 $c_X$  — теплоємність за сталого параметра  $X$ ;  
 $d$  — знак диференціала;  
 $D(\varepsilon)$  — густина станів однієї частинки;  
 $E_n$  — енергія системи  $N$  частинок, яка перебуває у стані  $n$ ;  
 $\mathbf{E}$  — вектор напруженості електричного поля;  
 $g$  — кратність виродження енергетичного рівня, найчастіше  $g = 2s + 1$ , де  $s$  — спин частинки;  
 $F$  — вільна енергія Гельмгольца;  
 $\mathcal{F}$  — сила;  
 $h$  — стала Планка,  $\hbar = h/(2\pi)$ ;  
 $\hbar\omega$  — коливальний квант;  
 $H$  — ентальпія;  
 $\mathcal{H}$  — функція Гамільтона;  
 $\mathbf{H}$  — вектор напруженості магнітного поля;  
 $k$  — стала Больцмана,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;  
 $kT$  — теплова енергія;  
 $m$  — маса частинки;  
 $m_e$  — ефективна маса електрона провідності у твердому тілі;  
 $m_p$  — ефективна маса дірки в напівпровіднику;  
 $\mathbf{M}$  — магнітний момент середовища;  
 $\langle n_\tau \rangle$  — середня кількість частинок у стані  $\tau$ ;  
 $N$  — кількість частинок;  
 $N_A$  — число Авагадро;  
 $n_e$  — концентрація електронів,  $n_e = N_e/V$ ;  
 $P$  — тиск;  
 $\mathcal{P}$  — вектор поляризації середовища;  
 $Q$  — кількість тепла;  
 $R$  — універсальна газова стала;  
 $s$  — питома ентропія,  $s = S/N$ ;

$S$  — ентропія;  
 $\mathfrak{S}$  — площа поверхні;  
 $T$  — абсолютна температура;  
 $u$  — питома внутрішня енергія,  $u = U/N$ ;  
 $U$  — внутрішня енергія;  
 $\mathcal{U}$  — потенціал взаємодії між частинками;  
 $\mathbf{v}$  — вектор швидкості частинки;  
 $v$  — питомий об'єм;  
 $V$  — об'єм;  
 $Z$  — статистичний інтеграл або статистична сума системи  $N$  частинок;  
 $z_1$  — статистичний інтеграл або статистична сума, знайдені для однієї частинки;  
 $\alpha_P$  — коефіцієнт об'ємного розширення;  
 $\beta$  — коефіцієнт стисливості;  
 $\gamma$  — показник адіабати,  $\gamma = c_P/c_V$ ;  
 $\gamma_V$  — ізохорний коефіцієнт тиску;  
 $\epsilon$  — діелектрична проникність;  
 $\epsilon_0$  — діелектрична стала;  
 $\varepsilon_\tau$  — енергія частинки, що перебуває в стані  $\tau$ ;  
 $\varepsilon_F$  — енергія Фермі;  
 $\eta$  — коефіцієнт корисної дії;  
 $\kappa$  — парамагнітна сприйнятливість;  
 $\lambda_{dB}$  — довжина хвилі де Бройля;  
 $\mu$  — хімічний потенціал;  
 $\mu_B$  — магнетон Бора;  
 $\Xi$  — велика статистична сума;  
 $\sigma$  — коефіцієнт електропровідності;  
 $\varsigma$  — коефіцієнт поверхневого натягу;  
 $\tau$  — час вільного пробігу частинки;  
 $\Phi$  — потенціал Гіббса;  
 $\Omega$  — великий термодинамічний потенціал.

# 1. ТЕРМОДИНАМІКА

## 1.1. ОСНОВНІ ЗАКОНИ, ФОРМУЛИ ТА ПОНЯТТЯ

### 1.1.1. Аксиоматика термодинаміки

*Термодинаміка* — феноменологічна фізична модель, тобто модель, основана на узагальненні дослідних даних. Термодинаміка оперує невеликою кількістю параметрів, які описують стан термодинамічних систем. Існують інтенсивні та екстенсивні параметри стану,  $A$  та  $a$ , відповідно (табл. 1). Термодинамічні параметри вводять, використовуючи універсальні, справедливі для всіх термодинамічних систем узагальнення дослідних даних, які називають принципами, або основними законами, термодинаміки. Нульовий принцип термодинаміки дозволяє ввести температуру  $T$ , перший — внутрішню енергію  $U$ , другий — ентропію  $S$ , третій визначає особливості систем, що спостерігаються під час зменшення температури до абсолютного нуля. Формулу, що об'єднує перший і другий принципи термодинаміки, називають *основним рівнянням термодинаміки*. Для найпростішої рівноважної системи воно має такий вигляд:

$$dU = T dS - P dV + \mu dN. \quad (1)$$

Оскільки рівняння (1) визначає диференціал  $dU$ , то природними змінними, від яких залежить  $U$ , є  $S$ ,  $V$  і  $N$ , а  $U$  — термодинамічний потенціал. Окрім внутрішньої енергії  $U$ , використовують й інші термодинамічні потенціали, які наведено в табл. 2.

Таблиця 1.  
Параметри  
стану

$A$	$a$
$P$	$V$
$T$	$S$
$\mu$	$N$

Таблиця 2. Термодинамічні потенціали

$U(S, V, N)$	внутрішня енергія
$F(T, V, N)$	вільна енергія Гельмгольца
$\mathcal{H}(S, P, N)$	ентальпія
$\Phi(P, T, N)$	потенціал Гіббса
$\Omega(T, V, \mu)$	великий термодинамічний потенціал



Специфічні властивості окремих термодинамічних систем описують за допомогою рівнянь стану. Із дослідів визначають термічне рівняння стану

$$P = P(T, V, N) \quad (2)$$

та калоричне рівняння стану

$$c_X = c_X(T, V, N). \quad (3)$$

Термодинаміка використовує систему рівнянь (1) – (3) як основу для дослідження будь-якої термодинамічної системи. Указану систему доповнюють додатковими рівняннями, що враховують особливості досліджуваних процесів. Наприклад, для адіабатичних процесів  $\delta Q = 0$ , де  $\delta Q$  — зміна кількості тепла в системі.

### 1.1.2. Співвідношення Дюгема–Гіббса

Виходячи з основного рівняння термодинаміки (1) та визначення хімічного потенціалу  $\mu = \Phi/N$ , можна отримати співвідношення Дюгема–Гіббса:

$$d\mu = -s dT + v dP, \quad (4)$$

де  $s = S/N$ ,  $v = V/N$ . Формула (4) вказує на те, що хімічний потенціал залежить від двох, а не трьох термодинамічних параметрів:  $\mu = \mu(T, P)$ . Таким чином, відповідно до правила фаз Гіббса кількість термодинамічних ступенів вільності для системи, яка складається з однієї хімічної речовини, дорівнює 2. Зокрема, рівняння стану (2) насправді визначає функцію двох змінних,  $P = P(T, v)$ . Для диференціала питомої внутрішньої енергії  $u = U/N$  маємо

$$du = T ds - P dv. \quad (5)$$

### 1.1.3. Термічні коефіцієнти

Визначають термічні коефіцієнти розширення ( $\alpha$ ), стисливості ( $\beta$ ), тиску ( $\gamma$ ); зокрема,

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ — коефіцієнт об'ємного розширення,}$$

$\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$  — (ізотермічна) стисливість, або коефіцієнт (ізотермічної) стисливості,

$\gamma_V = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  — (ізохорний) коефіцієнт тиску.

#### 1.1.4. Функціональні визначники

Функціональним визначником, або визначником Якобі, називають визначник

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \begin{vmatrix} \left( \frac{\partial x}{\partial u} \right)_v & \left( \frac{\partial x}{\partial v} \right)_u \\ \left( \frac{\partial y}{\partial u} \right)_v & \left( \frac{\partial y}{\partial v} \right)_u \end{vmatrix}. \quad (6)$$

З означення (6) випливають такі властивості:

$$\left( \frac{\partial x}{\partial u} \right)_v = \frac{\partial(x, v)}{\partial(u, v)}; \quad \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = -\frac{\partial(y, x)}{\partial(u, v)} = -\frac{\partial(x, y)}{\partial(v, u)}; \quad (7)$$

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(s, t)} \frac{\partial(s, t)}{\partial(u, v)}. \quad (8)$$

## 1.2. ЗАДАЧІ

### 1.2.1. Аксиоматика термодинаміки

#### Приклад 1

Довести співвідношення Майєра  $c_P = c_V + R$  між ізобаричною теплоємністю і теплоємністю при сталому об'ємі для одного моля ідеального газу.

#### Розв'язок

З першого начала термодинаміки маємо

$$d'Q = dU + pdV.$$

Оскільки внутрішня енергія  $U$  ідеального газу не залежить від об'єму  $V$ , можна вважати, що  $dU = c_V(T)dT$ , де за означенням  $c_V = (d'Q/dT)_V$ , і

$$d'Q = c_V(T)dT + pdV.$$

Перепишучи це співвідношення у вигляді

$$d'Q = c_V dT + d(pV) - Vdp,$$

і підставляючи сюди рівняння стану одного моля ідеального газу  $pV = RT$ , матимемо

$$d'Q = (c_V + R)dT - Vdp$$

звідки

$$c_P = \left( \frac{d'Q}{dT} \right)_{dp=0} = c_V + R.$$

Для  $n$  молів ідеального газу відповідно матимемо

$$c_P = c_V + nR.$$

## Приклад 2

Користуючись третім началом термодинаміки довести, що теплоємність прямує до нуля при наближенні температури до абсолютного нуля.

### Розв'язок

Теплоємність для певного заданого термодинамічного процесу можна записати у вигляді  $c_X = T(\partial S/\partial T)_x$ . Тут  $(\partial S/\partial T)_x$  є частинною похідною по абсолютній температурі, взятою при постійному значенні величини  $x$ . Згідно з третім началом термодинаміки границя  $\lim_{T \rightarrow 0} S$  існує і рівна 0. Але

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} S &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{TS}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{[\partial(TS)/\partial T]_x}{(\partial T/\partial T)_x} = \\ &= \lim_{T \rightarrow 0} \left[ S + T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \right] = \lim_{T \rightarrow 0} S + \lim_{T \rightarrow 0} c_X. \end{aligned}$$

Звідки  $\lim_{T \rightarrow 0} c_X = 0$ .

### Приклад 3

Знайти адіабатичну стисливість  $\kappa_{ad}$  ідеального газу при квазістатичному адіабатичному стиску. Швидкість звуку визначається виразом  $c = \sqrt{dp/d\rho}$ , де  $\rho$  – густина газу. Вважаючи процес поширення звуку адіабатичним, знайти залежність швидкості звуку від температури.

### Розв'язок

З рівняння Пуассона (див. Приклад 1 розділу 1.2.2)  $pV^\gamma = \text{const}$  маємо

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0.$$

Отже

$$\kappa_{ad} = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{ad} = \gamma p.$$

Якщо стиск і розрідження газу в звуковій хвилі наближено вважати квазістатичними адіабатичними процесами, що припустимо для звуку достатньо низької частоти, то

$$\left( \frac{dp}{d\rho} \right)_{ad} = -\frac{V}{\rho} \left( \frac{dp}{dV} \right)_{ad} = \frac{\kappa_{ad}}{\rho} = \frac{\gamma p}{\rho},$$

оскільки  $dp/\rho = -dV/V$ . Якщо молекулярна вага газу рівна  $M$ , а в об'ємі  $V$  міститься  $n$  молів газу, тоді  $\rho = nM/V$ . Тому рівняння стану для газу можна записати у вигляді

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M}.$$

Звідки

$$c = \sqrt{\left( \frac{dp}{d\rho} \right)_{ad}} = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}.$$

### Приклад 4

Отримати вираз для ентропії ідеального газу для випадку, коли питома теплоємність при сталому об'ємі  $c_V$  є сталою.

## Розв'язок

Якщо стан одного моля ідеального газу міняється квазістатично, зміна ентропії буде рівна

$$dS = \frac{dU + p dV}{T},$$

де  $U$  – внутрішня енергія,  $p$  – тиск, а  $V$  – об'єм. Скориставшись рівностями  $dU = c_V dT$  та  $pV = RT$ , отримаємо

$$dS = \frac{c_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV.$$

Отже

$$S = c_V \ln T + R \ln V + S_0.$$

Для  $n$  молів газу, в силу екстенсивності ентропії, отримаємо

$$S(T, V, n) = n \left( c_V \ln T + R \ln \frac{V}{n} + S_0 \right).$$

## Задачі для самостійного опрацювання

1. Показати, що умову сумісності калоричного та термічного рівнянь стану можна записати у вигляді  
а)  $\left( \frac{\partial c_P}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$ ; б)  $\left( \frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V$ .
2. Речовина має термічне рівняння стану  $V = a + bT$ , де  $a$  і  $b$  – сталі величини; калоричне рівняння стану  $c_P = \text{const}$ . Знайти рівняння адіабати для такого газу.
3. Речовина має термічне рівняння стану  $P = a + bT + dV^n$ , де  $a$ ,  $b$ ,  $d$  і  $n$  – сталі величини; калоричне рівняння стану:  $c_V = \text{const}$ . Знайти вираз для ентропії газу.
4. Знайти зміну ентропії тіла у випадку його розширення при сталому тиску.
5. Отримати рівняння адіабати ідеального газу.

6. У хімічній реакції  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  виділяється кількість тепла  $\Delta Q_P$ , якщо тиск підтримується сталим, і  $\Delta Q_V$ , якщо під час реакції відсутня робота. Обчислити різницю  $\Delta Q_P - \Delta Q_V$  для ізотермічного утворення 1 молю пари води (за  $T = 300\text{ K}$ ).

### 1.2.2. Дослідження роботи теплових машин

#### Приклад 1

Показати, що для квазістатичного адіабатичного процесу, що здійснюється над ідеальним газом, має місце рівняння Пуассона  $pV^\gamma = \text{const}$ . Визначити яку роботу виконує газ при переході зі стану  $(p_1, V_1, T_1)$  в стан  $(p_2, V_2, T_2)$ , якщо його питома теплоємність є сталою.

#### Розв'язок

Для ідеального газу при квазістатичному процесі перше начало термодинаміки має вигляд  $d'Q = c_V dT + p dV$ . Звідки, використовуючи умову адіабатичності  $d'Q = 0$  і рівняння стану  $pV = nRT$ , матимемо

$$c_V dT + nRT \frac{dV}{V} = 0.$$

Інтегруючи і використовуючи співвідношення Майєра для  $n$  молів газу (див. Приклад 1 розділу 1.2.1)  $c_P = c_V + nR$ , матимемо

$$c_V \ln T + (c_P - c_V) \ln V = \text{const},$$

що, використовуючи позначення  $\gamma = c_P/c_V$ , можна переписати у вигляді

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}.$$

Використовуючи рівняння стану остаточно матимемо  $pV^\gamma = \text{const}$ .

При адіабатичній зміні об'єму від  $V_1$  до  $V_2$  робота  $W$  яку виконує газ рівна

$$\begin{aligned} W = -A &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} (V_1^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}) = \\ &= \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) = c_V (T_1 - T_2). \end{aligned}$$

Тут використано співвідношення  $pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma$  та  $c_V(\gamma - 1) = c_P - c_V = nR$ .

## Приклад 2

Теплова машина працює за циклом, що складається з двох ізоterm і двох адіабат. Показати, що відношення кількості теплоти, що поглинається при ізоtermічному розширенні, до кількості теплоти, що виділяється при ізоtermічному стиску не залежить від вибору адіабат.

## Розв'язок

Якщо цикл складається з квазістатичних процесів нерівність Клаузіуса стає рівністю яка в розглядуваному випадку запишеться у вигляді

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

де  $Q_1$  та  $Q_2$  є кількостями поглинутого і виділеного тепла при ізоtermічному розширенні та стисненні, що відбуваються при температурах  $T_1$  і  $T_2$  відповідно. Звідси відношення

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}$$

справді залежить лише від температур  $T_1$  і  $T_2$  якими визначаються ізоtermи і не залежить від вибору адіабат.

## Приклад 3

Довести, що ККД теплової машини  $\eta$  не може перевищувати  $1 - T_{\min}/T_{\max}$ , де  $T_{\max}$  – максимальна температура теплових резервуарів від яких теплова машина отримує тепло,

а  $T_{min}$  – мінімальна температура теплових резервуарів яким вона віддає тепло.

### Розв'язок

Згідно з нерівністю Клаузіуса

$$0 \geq \int \frac{|d'Q_1|}{T} - \int \frac{|d'Q_2|}{T} \geq \int \frac{|d'Q_1|}{T_{max}} - \int \frac{|d'Q_2|}{T_{min}} = \frac{|Q_1|}{T_{max}} - \frac{|Q_2|}{T_{min}},$$

де  $Q_1$  – тепло, що поглинається тепловою машиною,  $Q_2$  – тепло, що виділяється тепловою машиною. Звідси

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} \geq \frac{T_{min}}{T_{max}}.$$

За означенням ККД теплової машини дорівнює

$$\eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \leq 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}}.$$

### Приклад 4

Знайти вираз для ККД  $\eta$  теплової машини з робочим циклом, що складається з двох ізобар, яким відповідають тиски  $p_1$  та  $p_2$  ( $p_1 < p_2$ ) і двох адіабат. Робочою речовиною теплової машини є ідеальний газ.

### Розв'язок

Позначимо  $a, b, c, d$  вершини циклу в координатах  $p - V$  так, що адіабатам відповідають процеси  $c \rightarrow d$  і  $a \rightarrow b$ , а ізобарам  $b \rightarrow c$  та  $d \rightarrow a$ . Робота, що виконується в адіабатичних процесах рівна (див. Приклад 1 цього розділу)

$$A_1 = c_V[(T_c - T_d) - (T_b - T_a)],$$

а в ізобаричних

$$A_2 = p_2(V_c - V_b) - p_1(V_d - V_a).$$



Використовуючи рівняння стану ідеального газу  $pV = nRT = (c_P - c_V)T = c_V(\gamma - 1)T$  роботу виконану за увесь цикл можна переписати у вигляді

$$W = A_1 + A_2 = c_P(T_c - T_b - T_d + T_a).$$

В процесі  $b \rightarrow c$  газ отримує тепло  $Q = c_P(T_c - T_b)$ . Для адіабатичного процесу  $pV^\gamma = \text{const}$  і  $Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const}$ , звідки випливають рівності

$$\frac{T_a}{T_b} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad \text{і} \quad \frac{T_d}{T_c} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

Отже

$$\eta = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

### Задачі для самостійного опрацювання

7. Обчислити роботу, виконану ідеальним газом, та одержану газом кількість тепла в ізотермічному, ізобаричному, ізохоричному та адіабатичному процесах.
8. Обчислити роботу, виконану ідеальним газом, і кількість одержаного газом тепла при його розширенні від об'єму  $V_1$  до об'єму  $V_2$ , якщо процес політропічний ( $P V^\gamma = \text{const}$ ).
9. Показати, що робота, яка виконується ідеальним газом у процесі з  $P = C V^{-\gamma}$ , де  $\gamma = c_P/c_V$ , дорівнює  $c_V(T_1 - T_2)$ , де  $T_1, T_2$  — початкове та кінцеве значення температури, відповідно.
10. Обчислити роботу зовнішньої сили, що підіймає невагомий поршень у замкненому циліндрі з ідеальним газом від висоти  $h_1$  до висоти  $h_2$ , якщо зовнішній тиск сталий і дорівнює  $P_0$ , а процес проходить а) ізотермічно, б) адіабатично.
11. Знайти роботу зовнішньої сили під час а) ізотермічного, б) адіабатичного стиснення ідеального газу в циліндрі від висоти  $h_1$  до висоти  $h_2$ . Порівняти відповідь з результатами попередньої задачі.

12. Показати, що для ідеального газу рівняння процесу, у якому параметр  $X$  зберігається, має вигляд  $P V^f = \text{const}$ , де  $f = \frac{c_P - c_X}{c_V - c_X}$ .
13. На компенсацію яких процесів витрачається тепло під час опалення приміщень узимку? Який ефект може дати використання сучасних склопакетів? Чому склопакети рекомендують заповнювати аргоном?
14. Дослідити роботу теплової машини, робочою речовиною якої є ідеальний газ. Побудувати діаграми процесів у системах координат  $P$ ,  $V$  та  $T$ ,  $S$ . Обчислити коефіцієнт корисної дії (ККД).

Розглянути цикл, що складається з адіабати, ізохори, адіабати та ізохори (цикл Отто).

15. Так само, як у задачі 14, дослідити цикл, що складається з ізобари, адіабати, ізобари та адіабати (цикл Джоуля).
16. Так само, як у задачі 14, дослідити цикл, що складається з адіабати, ізобари, адіабати та ізохори (цикл Дизеля).
17. Так само, як у задачі 14, дослідити цикл, у якому ідеальний газ спочатку вільно й адіабатично розширюється, далі стискується ізобарично до початкового об'єму і згодом нагрівається за сталого об'єму, поки тиск не зрівняється з початковим (цикл Майєра).
18. Так само, як у задачі 14, дослідити цикл, що складається з двох ізотерм і двох адіабат (цикл Карно).
19. Дослідити цикл Карно для випадку, коли робоча речовина має такі рівняння стану:  $V = a + bT$ ,  $c_P = \text{const}$ , де  $a$  і  $b$  — сталі величини. Побудувати діаграми процесів у системах координат  $P$ ,  $V$  та  $T$ ,  $S$ . Знайти ККД як функцію максимальної та мінімальної температури газу.
20. Дослідити цикл Карно для випадку, коли робоча речовина має такі рівняння стану:  $P = a + bT + dV^n$ ,  $c_V = \text{const}$ , де  $a$ ,  $b$ ,  $d$  і  $n$  — сталі величини. Побудувати діаграми процесів у системах координат  $P$ ,  $V$  та  $T$ ,  $S$ . Знайти ККД як функцію максимальної та мінімальної температури газу.
21. Чи залежить ККД  $\eta_K$  циклу Карно від термічного та кало-

- ричного рівнянь стану робочого тіла?
22. Довести, що ККД будь-якого циклу при зміні температури  $T$  робочого тіла в діапазоні від  $T_1$  до  $T_2$  не може бути більше ніж ККД циклу Карно, якщо в циклі Карно  $T$  змінюється в тому ж самому діапазоні.
  23. Нехай як робоче тіло в циклах Отто, Джоуля і Дизеля використовується однакова речовина, мінімальні та максимальні температури циклів однакові. Ефективність якого циклу найменша, а якого — найбільша?

### 1.2.3. Співвідношення між параметрами стану термодинамічних систем

#### Приклад 1

Показати, що  $(\partial U/\partial p)_T = 0$  у випадку  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ .

#### Розв'язок

Зробимо перехід від незалежних змінних  $p, T$  до  $V, T$  наступним чином

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial(U, T)}{\partial(p, T)} = \frac{\partial(U, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} = \frac{(\partial U/\partial V)_T}{(\partial p/\partial V)_T}.$$

Таким чином,  $(\partial U/\partial p)_T = 0$  у випадку  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ , якщо тільки  $(\partial p/\partial V)_T \neq 0$ .

#### Приклад 2

Показати, що у випадку квазістатичного розширення однорідного тіла при сталому тиску ентропія тіла збільшується або зменшується в залежності від того, додатний чи від'ємний коефіцієнт теплового розширення при сталому тиску.

#### Розв'язок

Для відповіді на питання потрібно встановити знак похідної  $(\partial S/\partial V)_p$ . Для дослідження коефіцієнта теплового розширення при сталому тиску  $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$  зручно за незалежні змінні взяти  $p$  і  $T$ . Тоді задача зводиться до заміни змінних  $V, p$  на  $T, p$  у похідній  $(\partial S/\partial V)_p$ . Тоді запишемо

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(V, p)} = \frac{(\partial S/\partial T)_p}{(\partial V/\partial T)_p} = \frac{C_p}{\alpha VT}.$$

Для однорідного тіла  $C_p \geq 0$ . Оскільки  $T \geq 0$  і  $V \geq 0$ , то знак похідної  $(\partial S / \partial V)_p$  визначається знаком коефіцієнта  $\alpha$ .

### Приклад 3

Показати, що між адіабатичною  $\kappa_S = -(1/v)(\partial v / \partial p)_S$  та ізотермічною  $\kappa_T = -(1/v)(\partial v / \partial p)_T$  стискуваністю має місце співвідношення  $\kappa_S = (c_v / c_p) \kappa_T$ , де  $c_v$ ,  $c_p$  – питомі теплоємності при сталому об'ємі і сталому тиску відповідно.

### Розв'язок

Очевидно, в задачі мова йде про стискуваність при квазі-статичному адіабатичному або квазістатичному ізотермічному стисканні. Розглядаючи внутрішню енергію  $u$  як функцію змінних  $p$  і  $v$ , запишемо умову адіабатичності  $du + p dv = 0$  у наступному вигляді

$$\left( \frac{\partial u}{\partial p} \right)_v dp + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_p + P \right] dv = 0,$$

де величини  $u$  і  $v$  віднесені до одиниці маси. Звідки

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_S = - \frac{p + (\partial u / \partial v)_p}{(\partial u / \partial p)_v}. \quad (9)$$

Вважаючи  $u = u(T(p, v), v)$ , запишемо

$$\left( \frac{\partial u}{\partial p} \right)_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = c_v \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v. \quad (10)$$

Якщо вважати  $u = u(T(p, v), p)$ , то матимемо

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_p = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p.$$

Звідки випливає

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_p + p = \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = c_p \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p. \quad (11)$$

Тут використано співвідношення  $c_p = (\partial u / \partial T)_p + p(\partial v / \partial T)_p$ . Підставляючи (10) і (11) в (9), отримуємо

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = -\frac{c_p (\partial T / \partial v)_p}{c_v (\partial T / \partial p)_v}.$$

За допомогою співвідношення  $(\partial p / \partial v)_T = -(\partial T / \partial v)_p / (\partial T / \partial p)_v$ , яке випливає з рівності

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp,$$

знаходимо

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T.$$

Звідси безпосередньо випливає співвідношення, яке потрібно довести.

#### Приклад 4

Для системи, що складається з  $N$  частинок одного сорту довести наступні співвідношення:

- а)  $\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} - \mu = -T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N};$
- б)  $\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu/T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V};$
- в)  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\mu/T} - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}^2 \geq 0,$

де  $U$ ,  $T$ ,  $V$ ,  $\mu$  – відповідно внутрішня енергія, абсолютна температура, об'єм і хімічний потенціал, віднесений до однієї частинки системи.

#### Розв'язок

а) У випадку незалежних змінних  $T$ ,  $V$  і  $N$  в якості термодинамічної функції вибираємо вільну енергію Гельмгольца  $F = U - TS$ . Звідси матимемо

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

б) Зробимо перехід від незалежних змінних  $T, V, \xi = \mu/T$  до  $T, V, \mu$ , враховуючи, що

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{\mu, V} = -\frac{\mu}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial \xi}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \frac{1}{T^2}.$$

Тоді отримаємо

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V, \xi} &= \frac{\partial(N, \xi, V)}{\partial(T, \xi, V)} = \frac{\partial(N, \xi, V)}{\partial(T, \mu, V)} \frac{\partial(T, \mu, V)}{\partial(T, \xi, V)} = \\ &= \left| \begin{array}{cc} \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu, V} & \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T, V} \\ \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{\mu, V} & \left(\frac{\partial \xi}{\partial \mu}\right)_{T, V} \end{array} \right| \frac{1}{(\partial \xi / \partial \mu)_{T, V}} = \\ &= \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu, V} - \frac{(\partial \xi / \partial T)_{\mu, V}}{(\partial \xi / \partial \mu)_{T, V}} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \\ &= \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu, V} + \frac{\mu}{T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \end{aligned}$$

Перший доданок переписується в наступному вигляді

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu, V} &= \frac{\partial(N, \mu, V)}{\partial(T, \mu, V)} = \frac{\partial(N, \mu, V)}{\partial(N, T, V)} \frac{\partial(N, T, V)}{\partial(T, \mu, V)} = \\ &= -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N, V} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \end{aligned}$$

Таким чином, матимемо

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V, \mu/T} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T, V} \left[ \frac{\mu}{T} - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V, N} \right].$$

Підставляючи в це співвідношення вираз, отриманий у пункті а), отримаємо потрібний результат.

в) Для вирішення задачі потрібно знати різницю теплоємностей при сталому об'ємі у випадку сталого числа частинок

та в випадку  $\xi = \text{const}$ . Перейдемо від незалежних змінних  $T$ ,  $V$  і  $\xi$  до  $T$ ,  $V$  і  $N$ . Матимемо

$$\begin{aligned}
 \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} &= \frac{\partial(U, \xi, V)}{\partial(T, \xi, V)} = \frac{\partial(U, \xi, V)/\partial(T, N, V)}{\partial(T, \xi, V)/\partial(T, N, V)} = \\
 &= \left| \begin{array}{cc} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, V} & \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, V} \\ \left( \frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{N, V} & \left( \frac{\partial \xi}{\partial N} \right)_{T, V} \end{array} \right| \frac{1}{(\partial \xi / \partial N)_{T, V}} = \\
 &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, V} - \frac{(\partial \xi / \partial T)_{N, V}}{(\partial \xi / \partial N)_{T, V}} \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, V} = \\
 &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, V} + \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, V} \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\xi, V}.
 \end{aligned}$$

Рівність пункту в) отримується шляхом підстановки співвідношення б). Для доведення нерівності скористаємось тим, що  $(\partial \mu / \partial N)_{T, V} \geq 0$ . Тоді, очевидно, що  $(\partial N / \partial \mu)_{T, V} = 1 / (\partial \mu / \partial N)_{T, V} \geq 0$ .

### Приклад 5

Довести наступні співвідношення:

$$\text{а) } \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p; \quad \text{б) } \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V.$$

### Розв'язок

а) З рівності

$$dU = TdS - pdV = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV \quad (12)$$

випливає

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right], \implies \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Підставляючи це співвідношення у вираз для  $\partial U / \partial V$ , отриманий з (12), матимемо

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_V - p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p.$$

б) Із визначення ентальпії  $H = U + pV$ , приймаючи до уваги  $dU = TdS - pdV$ , отримуємо  $dS = (dH - Vdp)/T$ . Звідки випливає

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - \frac{V}{T}.$$

Врахування рівності других похідних  $\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p}$  дає

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{T}\right) = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V.$$

### Приклад 6

Довести наступні співвідношення:

а)  $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T};$

б)  $\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} = T \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v}, \quad \frac{\partial^2 h}{\partial T \partial p} = T \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial p};$

в)  $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$  (співвідношення

Максвелла),

де  $u$ ,  $h$  і  $s$  – відповідно енергія, ентальпія та ентропія одиниці маси,  $c_v$  і  $c_p$  – питомі теплоємності при сталому об'ємі і сталому тиску.

### Розв'язок

а) Згідно визначення  $c_v = (dq)_v/dT$ . Згідно другого закону термодинаміки  $dq = Tds$ , звідки маємо

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v.$$

Аналогічно отримуємо

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p.$$



б) Із співвідношення  $du = Tds - pdv$  випливають рівності  $(\partial u / \partial T)_v = T(\partial s / \partial T)_v$ ,  $\partial^2 u / \partial v \partial T = T \partial^2 s / \partial v \partial T$ . Крім того, із визначення ентальпії  $h = u + pv$  маємо  $dh = Tds + vdp$ , а також  $\partial^2 h / \partial T \partial p = T \partial^2 s / \partial T \partial p$ .

в) Перша рівність доведена в пункті а) попередньої задачі 5. Друга рівність доводиться наступним чином. Із рівності  $du = Tds - pdv$  випливає

$$\left( \frac{\partial u}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T - p \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p - p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Оскільки  $\partial^2 u / \partial T \partial p = \partial^2 u / \partial p \partial T$ , то  $(\partial s / \partial p)_T = -(\partial v / \partial T)_p$ .

### Задачі для самостійного опрацювання

- 24.** Скориставшись означенням (6) та основними властивостями (7), (8) функціонального визначника, довести такі рівності:

$$\text{а) } \left( \frac{\partial A}{\partial C} \right)_B = 1 / \left( \frac{\partial C}{\partial A} \right)_B; \quad \text{б) } \left( \frac{\partial A}{\partial B} \right)_C \left( \frac{\partial B}{\partial C} \right)_A \left( \frac{\partial C}{\partial A} \right)_B = -1.$$

Тут кожна з трьох змінних  $A$ ,  $B$ ,  $C$  є диференційовною функцією двох інших.

- 25.** Використовуючи властивості функціональних визначників,

знайти зв'язок між різницею  $c_P - c_V$  і термічним рівнянням стану речовини. Різницю  $c_P - c_V$  шукати як функцію

а)  $T$ ,  $V$ ; б)  $T$ ,  $P$ .

- 26.** Довести нерівність  $\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V < \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ .

*Зауваження:* Згідно з *принципом ле Шательє-Брауна* між похідними термодинамічних величин існує таке співвідношення [4]:

$$\left( \frac{\partial a_1}{\partial A_1} \right)_{a_2} < \left( \frac{\partial a_1}{\partial A_1} \right)_{A_2}, \quad (13)$$

тут  $a$  — зовнішній параметр ( $S$ ,  $V$ ,  $N$ ,  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{M}$ ),  $A$  — узагальнена сила ( $T$ ,  $P$ ,  $\mu$ ,  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$ ).

27. Довести, що  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{c_V} \left[ P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right]$ .
28. Показати, що якобіан  $\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1$ .
29. Довести, що між термічними коефіцієнтами існує співвідношення  $\alpha_P = P \beta_T \gamma_V$ .
30. Довести, що  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{c_P} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right]$ . Обчислити  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$  для ідеального газу.
31. Довести, що

$$\alpha_P \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad \gamma_V \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad (14)$$

оскільки згідно з *третім принципом термодинаміки*

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = 0, \quad (15)$$

де  $x$  — будь-який термодинамічний параметр ( $a$  або  $A$ ).

32. Показати, що для газу, рівняння стану якого має вигляд  $P = f(V) T$ , ентропія зростає зі зростанням об'єму:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T > 0.$$

33. Довести нерівності  $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H < 0$ ,  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U > 0$ .

34. Показати, що  $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{c_V}{c_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ . На цьому прикладі перевірити принцип ле Шательє-Брауна (13).

35. Довести рівність

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, V} = - \frac{V^2}{N^2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, N}, \quad (16)$$

що використовується в теорії флуктуацій (див., напр., формулу (37.20) підручника [1]).

*Зауваження:* Скористатися співвідношенням Дюгема-Гіббса (4).

#### **1.2.4. Термодинамічний метод моделювання**

##### **Приклад 1**

Для деякого газу експериментально встановлено, що добуток тиску  $p$  і питомого об'єму  $v$ , а також внутрішня енергія залежать тільки від температури. Встановити вигляд рівняння стану такого газу з точки зору термодинаміки.

##### **Розв'язок**

Відомо, що  $pv = f(T)$  і  $u = u(T)$ . Із основного рівняння термодинаміки  $ds = (du + pdv)/T$  маємо

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = 0.$$

Помноживши дане співвідношення на  $v$ , отримаємо рівняння

$$T \frac{d}{dT} f(T) - f(T) = 0,$$

інтегрування якого дає залежність

$$f(T) = CT.$$

Тут стала  $C$  не залежить від об'єму і температури. Як наслідок рівняння стану має вигляд

$$\frac{pv}{T} = \text{Const.}$$

##### **Приклад 2**

Обчислити густину ентропії  $s$  поля випромінювання, використавши наступні співвідношення між густиною енергії  $u$ , радіальним тиском  $p$  та абсолютною температурою  $T$ :  $p = u/3$ ,  $u = \sigma T^4$ , де  $\sigma$  – стала. Зобразити ізотерми та адіабати такого газу, а також розглянути його цикл Карно.

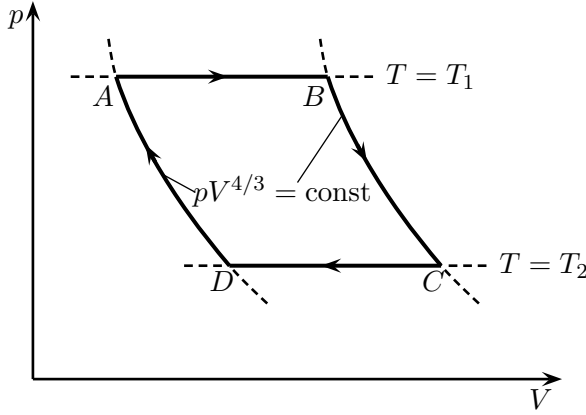


Рис. 1: Цикл Карно.

### Розв'язок

Враховуючи  $dU = TdS - pdV$ , можна записати

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{d(\sigma T^4 V) + \sigma T^4 dV/3}{T} = 4\sigma T^2 V dT + \frac{1}{3}\sigma T^3 dV = d\left(\frac{4}{3}\sigma T^3 V\right), \quad \Rightarrow \quad S = \frac{4}{3}\sigma T^3 V + S_0,$$

де  $S_0$  – стала. Звідки густина ентропії  $s = \frac{4}{3}\sigma T^3$ .

Для ізотермічного процесу  $u = \text{const}$  і  $p = \text{const}$ , а для адіабатичного  $T^3 V = \text{const}$  і відповідно  $pV^{4/3} = \text{const}$ .

Цикл Карно зображено на рис. 1. Кількість теплоти, якою система обмінюється з термостатом в процесах  $A \rightarrow B$  і  $C \rightarrow D$ , рівна відповідно  $Q_1$  і  $Q_2$

$$Q_1 = \int_A^B (dU + pdV) = \frac{4}{3}\sigma T_1^4 (V_B - V_A), \quad Q_2 = \frac{4}{3}\sigma T_2^4 (V_C - V_D).$$

За допомогою співвідношень для адіабатичних процесів

$$V_B T_B^3 = V_C T_C^3 \text{ і } V_A T_A^3 = V_D T_D^3 \text{ або } V_B T_1^3 = V_C T_2^3 \text{ і } V_A T_1^3 =$$

$V_D T_2^3$  отримаємо  $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$ . Тоді, робота, виконана газом за весь цикл  $ABCD$ , виявляється рівною

$$A = \frac{4}{3} \sigma T_1^3 (T_2 - T_1) (V_B - V_A) = Q_1 - Q_2.$$

### Приклад 3

Внутрішня енергія  $u$  одиниці об'єму газу залежить тільки від температури  $T$ , а рівняння стану газу має вигляд  $p = u(T)/3$ . Встановити вигляд залежності  $u(T)$ .

### Розв'язок

Внутрішню енергію  $U$  газу, що знаходиться в об'ємі  $V$  при температурі  $T$ , можна записати у вигляді  $U = V u(T)$ . Беручи до уваги співвідношення

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p,$$

неважко отримати

$$u(T) = \frac{1}{3} T \frac{du(T)}{dT} - \frac{1}{3} u(T), \quad \Rightarrow \quad T \frac{du(T)}{dT} - 4u(T) = 0.$$

Інтегруючи останнє рівняння, знаходимо

$$\ln u(T) - 4 \ln T = C, \quad \Rightarrow \quad u(T) = C T^4,$$

де  $C$  – стала. Таким чином, внутрішня енергія  $u$  виявляється пропорційною четвертій степені температури. Очевидно, газом є теплове поле випромінювання, тобто газ фотонів — квантів світла.

### Приклад 4

Показати, що внутрішня енергія речовини з рівнянням стану у вигляді  $p = f(V)T$ , де  $f(V)$  – довільна функція об'єму, не залежить від об'єму.

### Розв'язок

Виходячи із  $dU = TdS - pdV$ , запишемо для внутрішньої енергії  $U$  та ентропії  $S$  наступні співвідношення

$$dS = (dU + pdV)/T,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

Із рівності других похідних  $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$  маємо

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial V} \right) + \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right).$$

Оскільки  $\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$ , то

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right)_V \quad \text{або} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p.$$

Підстановка рівняння стану  $p = f(V)T$  в праву частину отриманого співвідношення приводить до  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ , тобто  $U$  не залежить від  $V$ .

### Приклад 5

Для деякого газу задані співвідношення

$$pV = f(\theta) \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0.$$

Показати, що функція  $f(\theta)$  має зміст абсолютної температури. Тут  $\theta$  – температура в деякій довільній температурній шкалі,  $p$  – тиск,  $V$  – об'єм,  $U$  – внутрішня енергія.

### Розв'язок

З рівності  $(\partial U / \partial V)_\theta = 0$  випливає  $dU = g(\theta)d\theta$ . Розділимо на  $f(\theta)$  рівняння для квазістатичного процесу

$$dQ = dU + pdV = g(\theta)d\theta + pdV.$$

У результаті отримаємо

$$\frac{dQ}{f(\theta)} = \frac{g(\theta)d\theta}{f(\theta)} + \frac{pdV}{f(\theta)} = \frac{g(\theta)d\theta}{f(\theta)} + \frac{dV}{V}.$$

Неважко бачити, що отримане співвідношення є повним диференціалом. Якщо тепер покласти

$$\frac{dQ}{f(\theta)} = dS,$$

то  $S$  буде функцією стану. Із розгляду циклу Карно випливає, що відношення кількості теплоти  $Q_1$ , отриманої від гарячого теплового резервуару з температурою  $\theta_1$ , до кількості теплоти  $Q_2$ , переданої холодному тепловому резервуару з температурою  $\theta_2$ , визначається із співвідношення

$$\oint dS = \frac{Q_1}{f(\theta_1)} - \frac{Q_2}{f(\theta_2)} = 0,$$

звідки

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(\theta_1)}{f(\theta_2)}.$$

Тому, згідно визначення абсолютної температури, маємо

$$f(\theta) = \text{const} \cdot T.$$

### Задачі для самостійного опрацювання

- 36.** Довести, що питома внутрішня енергія рівноважної термодинамічної системи  $u = U/N$  є функцією двох незалежних змінних,

$$du = T ds - P dv, \quad (17)$$

де  $s = S/N$ ,  $v = V/N$ .

- 37.** Виходячи із заданих термічного та калоричного рівнянь стану, вивчити властивості певних термодинамічних систем. Обчислити ентропію  $S$ , вільну енергію  $F$ , внутрішню

енергію  $U$  (або теплоємність за сталого об'єму  $c_V$ ), теплоємність за сталого тиску  $c_P$ , стисливість ізотермічну  $\beta_T$  та адіабатичну  $\beta_S$ , хімічний потенціал  $\mu$ .

Провести обчислення для ідеального газу, для якого

$$P V = N k T, \quad c_V = \frac{\kappa}{2} N k,$$

де  $\kappa = 3, 5$ , або  $6$ . Знайти ентропію, припускаючи, що

а)  $S = N s(T, v)$ , б)  $S = S(T, V, N)$ .

- 38.** Так само, як у задачі 37, провести обчислення для газу Ван дер Ваальса, для якого

$$\left( P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - N b) = N k T, \quad c_V = \frac{\kappa}{2} N k,$$

де  $a, b$  — сталі.

- 39.** Так само, як у задачі 37, дослідити теплове випромінювання абсолютно чорного тіла:

$$P V = \frac{1}{3} U, \quad U = A T^4 V,$$

де величина  $A$  пов'язана зі сталою Стефана–Больцмана  $\sigma = A c / 4 = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}^4}$ ,  $c$  — швидкість світла у вакуумі  $[1, 3, 5, 7]$ .

- 40.** Знайти роботу, яка виконується під час ізотермічного розширення газу Ван дер Ваальса.

- 41.** Визначити та перевірити умову сумісності термічного та калоричного рівнянь стану; обчислити такі термодинамічні характеристики ідеального парамагнетика: внутрішню енергію  $U$ , ентропію  $S$ , теплоємність  $c_M$ , магнітні сприйнятливості — ізотермічну  $\left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$  та адіабатичну  $\left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_S$ .

Термічне рівняння стану системи —  $M = b \frac{H}{T}$ , калоричне

рівняння —  $c_H = C(T) + b \frac{H^2}{T^2}$ , де  $b$  — стала.

### 1.2.5. Розширення та змішування газів



## Приклад 1

Ідеальний газ адіабатично розширюється з об'єму  $V_1$  у вакуум. Обчислити зростання ентропії, якщо в кінцевому стані газ займає об'єм  $V_2$  та показати, що процес розширення є необоротним.

## Розв'язок

Оскільки газ розширюється у вакуум він не виконує роботи ( $d'A = 0$ ). А оскільки розширення є адіабатичним газ не обмінюється теплом з навколишнім середовищем ( $d'Q = 0$ ). Тоді, згідно з першим началом термодинаміки, зміна його внутрішньої енергії також рівна нулю. Але тоді зміна його температури також рівна нулю в силу  $dU = nC_V dT$ . Ентропія ідеального газу задана виразом (див. Приклад 4 розділу 1.2.1)

$$S(T, V, n) = n \left( C_V \ln T + R \ln \frac{V}{n} + S_0 \right).$$

Тому приріст ентропії при розширенні газу

$$\Delta S = S(T, V_2, n) - S(T, V_1, n) = nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Звідки випливає, що  $\Delta S > 0$ , оскільки  $V_2 > V_1$ . Таким чином ентропія в процесі розширення газу збільшується, тому згідно з другим началом термодинаміки такий процес є необоротним.

## Приклад 2

В експерименті Джоуля–Томсона газ, продавлюється поршнем крізь пористу перегородку так, що його тиск залишається постійним і рівним  $p_1$ , а об'єм між поршнем і перегородкою змінюється з  $V_1$  до 0 (перегородка перешкоджає молекулам газу які проходять крізь неї збільшувати свою кінетичну енергію). За перегородкою тиск газу підтримується рівним  $p_2$  завдяки поступовому відсуванню другого поршня, а об'єм газу за перегородкою при цьому змінюється від 0 до  $V_2$ . Вважаючи, що обмін теплом системи з зовнішнім середовищем

відсутній, показати, що в цьому процесі переходу газу крізь перегородку з об'єму  $V_1$  в об'єм  $V_2$  ентальпія  $H = U + pV$  зберігається, а зміну температури  $T_1 - T_2$  можна знайти з умови збереження ентальпії.

### Розв'язок

Повна робота виконана поршнями при продавлюванні газу крізь перегородку рівна

$$A = - \int_{V_1}^0 p_1 dV - \int_0^{V_2} p_2 dV = p_1 V_1 - p_2 V_2.$$

Тоді з першого начала термодинаміки, враховуючи відсутність теплообміну з зовнішнім середовищем, матимемо

$$U(p_2, V_2) - U(p_1, V_1) = p_1 V_1 - p_2 V_2.$$

Звідки  $U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$  або  $H(p_1, V_1) = H(p_2, V_2)$ . Ентальпія є термодинамічним потенціалом і може бути виражена через змінні  $p$  і  $T$ . Тоді умова збереження ентальпії запишеться

$$H(p_1, T_1) = H(p_2, T_2),$$

звідки можна знайти  $T_2$  при заданих  $p_1$ ,  $T_1$  і  $p_2$ .

### Приклад 3

Відбувається дифузійне змішування двох різних ідеальних газів, що знаходились в двох ємностях при однакових тисках і температурах, шляхом усунення перегородки, що розділяє ємності. Показати, що ентропія після змішування зростає на величину

$$\Delta S = -R \left( n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right),$$

де  $n_1$  і  $n_2$  число молів змішуваних газів. Вважати, що при змішуванні не відбувається зміни тиску і температури, а парціальний тиск кожного компонента суміші пропорційний молярній концентрації.

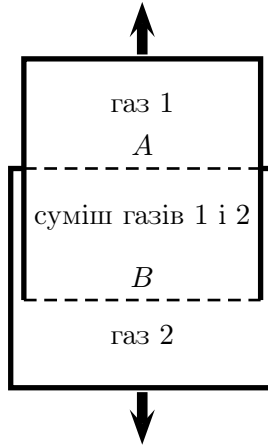


Рис. 2: Два вкладені контейнери рівного об'єму з напівпроникними перегородками  $A$  і  $B$ , що пропускають лише газ 1 і газ 2 відповідно. Розсуваючи контейнери можна розділити суміш газів не змінюючи ентропії системи.

### Розв'язок

Спочатку гази займали об'єми  $V_1 = n_1 RT/p$  і  $V_2 = n_2 RT/p$  та були розділені перегородкою. Після усунення перегородки вони переміщуються за рахунок дифузії. Суміш займає об'єм  $V = V_1 + V_2$ . Замість розгляду дифузійного процесу змішування, розглянемо уявний зворотній процес переходу від суміші газів до їх початкового стану. При цьому шукана зміна ентропії відрізнятиметься від зміни ентропії в зворотньому процесі знаком.

Спочатку покажемо, що перехід від суміші до початкового стану газів можна здійснити в два етапи, першим з яких є оборотне (без зміни ентропії) розділення суміші в стані  $(V = V_1 + V_2, T, p)$  на чисті гази в станах  $(V, T, p_1)$  і  $(V, T, p_2)$ . Такий процес можна здійснити за допомогою пристрою показаного на рис. 2 на якому зображено два вкладених один в одний контейнери об'ємом  $V$ . Напівпроникна стінка  $B$  одного

з них пропускає лише молекули газу 2, натомість напівпроникна стінка  $A$  іншого контейнера пропускає лише молекули газу 1. В середині внутрішнього контейнера міститься суміш газів. Якщо вийняти внутрішній контейнер з зовнішнього, гази розділяться. Тиск, який створює на напівнепроникну стінку газ, який вона не пропускає, дорівнює його парціальному тиску. Звідки, при розділенні контейнерів стінки контейнера з газом 1 відчують парціальний тиск  $p_1$ . Тому повна сила, що діє на контейнер рівна нулю. Те саме має місце для контейнера з газом 2. Таким чином, якщо процес розділення контейнерів є адіабатичним, робота не виконується, а внутрішня енергія і температура залишаються сталими. Відповідно, і зміна ентропії рівна нулю. На другому етапі, для того, щоб повернути розділені гази до початкового стану, їх необхідно ізотермічно стиснути від об'єму  $V$  до об'ємів  $V_1$  та  $V_2$  відповідно. Інтегруючи вираз  $dS = d'Q/T = pdV/T = nRdV/V$ , в якому використано рівняння стану ідеального газу, отримаємо зміну ентропії для кожної компоненти

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1}{V}, \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_2}{V}.$$

Зміна ентропії системи при оберненому процесі розділення газів рівна

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \left( n_1 \ln \frac{V_1}{V} + n_2 \ln \frac{V_2}{V} \right) = \\ &= R \left( n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \end{aligned}$$

Тому збільшення ентропії при дифузійному змішуванні газів рівне

$$\Delta S = -R \left( n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right).$$

**Задачі для самостійного опрацювання**

42. Теплоізольована посудина розділена на дві частини тонкою перегородкою. Одна частина заповнена ідеальним газом частинок  $A_1$ , а друга — газом частинок  $A_2$  (див. рис. нижче). Як зміниться сумарна ентропія, якщо перегородку між газами усунути?

газ атомів $A_1$ $T_1, P_1, N_1$	газ атомів $A_2$ $T_2, P_2, N_2$
-------------------------------------	-------------------------------------

Стани газів до змішування

Розглянути випадки:

- а)  $A_1 = A_2 = A, T_1 = T_2, P_1 \neq P_2, N_1 = N_2 = N$ ;
  - б)  $A_1 = A_2 = A, T_1 \neq T_2, P_1 = P_2, N_1 = N_2 = N$ ;
  - в)  $A_1 \neq A_2$  (частинки  $A_1$  і  $A_2$  різні, але мають як завгодно близькі властивості);  $T_1 = T_2, P_1 = P_2, N_1 = N_2 = N$ .
43. Дослідити процес Джоуля–Томсона. Обчислити  $\Delta T/\Delta P$  для ідеального газу і газу Ван дер Ваальса. Визначити температуру інверсії для газу Ван дер Ваальса.  
Зауваження: Скористатися розв'язком задачі 30.
44. Визначити швидкість газу, що витікає з реактивного двигуна або сопла газодинамічного лазера.

## 2. СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА НЕВИРОДЖЕНИХ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ СИСТЕМ

### 2.1. ОСНОВНІ ЗАКОНИ, ФОРМУЛИ ТА ПОНЯТТЯ

#### 2.1.1. Ансамблі Гіббса

Статистична фізика вивчає властивості термодинамічних систем з урахуванням мікроскопічної будови речовини. В основі статистичної фізики лежить процедура усереднення за ансамблем.

*Статистичним ансамблем* називають сукупність усіх можливих мікроскопічних реалізацій термодинамічної системи, що перебуває в певному макростані. Залежно від того, які параметри стану термодинамічної системи вважають заданими, розрізняють мікроканонічний, канонічний та великий канонічний ансамблі Гіббса (табл. 3) .

Таблиця 3. Ансамблі Гіббса

Задані параметри стану	Назва ансамблю Гіббса
$U, N$	мікроканонічний
$T, N$	канонічний
$T, \mu$	великий канонічний

Значення величини  $A$ , усереднене за ансамблем, визначають як

$$\langle A \rangle = \sum_n A_n \rho_n, \quad (18)$$

тут  $n$  — сукупність параметрів, що визначають мікростан системи,  $\rho_n$  — ймовірність того, що система перебуває в мікростані  $n$ , причому

$$\sum_n \rho_n = 1. \quad (19)$$

Якщо розглядається система частинок, рух яких описується законами класичної механіки, то  $n = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$ ,  $\mathbf{p} = p_1, p_2, \dots, p_f$ ,

$\mathbf{q} = q_1, q_2, \dots, q_f$  — сукупність узагальнених імпульсів і узагальнених координат,  $f$  — кількість ступенів вільності. У цьому випадку під  $\sum_n$  слід розуміти операцію інтегрування:

$$\langle A \rangle = \int \cdots \int A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \, d\mathbf{p} \, d\mathbf{q}.$$

Для квантової системи  $n$  — сукупність квантових чисел, що задають стани всіх частинок, з яких складається термодинамічна система  $A_n = \langle n | \hat{A} | n \rangle$ .

### 2.1.2. Мікроканонічний розподіл Гіббса

Для системи із заданими енергією  $U$ , кількістю частинок  $N$  (та об'ємом  $V$ , якщо частинки рухаються) маємо

$$\rho_n = \begin{cases} \frac{1}{W}, & U \leq E_n \leq U + \Delta U, \\ 0, & E_n < U, \quad E_n > U + \Delta U, \end{cases} \quad (20)$$

тут  $E_n = \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  у класичній терії,  $E_n = \langle n | \hat{\mathcal{H}} | n \rangle$  у квантовій теорії,  $\mathcal{H}$ ,  $\hat{\mathcal{H}}$  — функція та оператор Гамільтона системи, відповідно. Величина  $\Delta U$  набагато менша від  $U$  і не впливає на властивості термодинамічної системи.

У формулі (20)  $W$  — статистична вага макростану, параметр, що дорівнює кількості систем у мікроканонічному ансамблі,

$$W = \sum_n 1. \quad (21)$$

Способи обчислення  $W$  для класичних систем зазначені нижче.

Принцип Больцмана стверджує, що

$$S = k \ln W. \quad (22)$$

Обчислення  $W(U, V, N)$  дозволяє знайти ентропію як функцію природних змінних, оскільки

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (23)$$

відповідно до основного рівняння термодинаміки (1). Рівняння (22) і (23) дозволяють визначити всі термодинамічні характеристики системи.

### 2.1.3. Обчислення термодинамічних величин у класичній статистичній фізиці

Один мікростан класичної системи, яка має  $f$  ступенів вільності, займає у фазовому просторі об'єм  $h^f$ . Отже, кількість мікростанів (21) дорівнює

$$W = \frac{1}{h^f} \Delta\Gamma, \quad \text{де } \Delta\Gamma = \int \cdots \int_{U \leq \mathcal{H} \leq U + \Delta U} d\mathbf{p} d\mathbf{q}. \quad (24)$$

Нехай у  $d\mathbf{q}$  входять  $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$  — просторові координати частинок, а в  $d\mathbf{p}$  —  $p_1, p_2, \dots, p_{3N}$  — відповідні їм імпульси. Внаслідок тотожності частинок область інтегрування за  $dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}$  необхідно зменшити в  $N!$  разів. Якщо цього не зробити, праву частину формули (24) треба розділити на  $N!$  :

$$W = \frac{1}{h^f N!} \Delta\Gamma(V), \quad \text{де } \Delta\Gamma(V) = \int \cdots \int_{U \leq \mathcal{H} \leq U + \Delta U, q_i \in V} d\mathbf{p} d\mathbf{q}. \quad (25)$$

Для термодинамічних систем з  $N \gg 1$  маємо (див. формулу (1.27) в [5]):

$$\ln \Delta\Gamma(V) \simeq \ln \Gamma(V), \quad (26)$$

де

$$\Gamma = \int \cdots \int_{\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq U, q_i \in V} d\mathbf{p} d\mathbf{q}. \quad (27)$$

Тому замість (22) можна скористатися формулою

$$S = k \ln \left( \frac{\Gamma}{h^f} \right). \quad (28)$$

Якщо система складається з тотожних частинок, що рухаються, інтегрування по координатах кожної окремої частинки



в правій частині рівняння (27) можна провести за всім об'ємом  $V$ , але результат потрібно розділити на  $N!$  (подібно до правила (25)):

$$S = k \ln \left[ \frac{\Gamma(V)}{N! h^f} \right]. \quad (29)$$

#### 2.1.4. Канонічний розподіл Гіббса

Ймовірність того, що термодинамічна система із заданими  $T$  і  $N$  перебуває в мікростані  $n$ , визначається *канонічним* розподілом Гіббса:

$$\rho_n = \frac{1}{Z} \exp \left( - \frac{E_n}{kT} \right), \quad (30)$$

де  $Z$  — статистичний інтеграл у класичній статистичній фізиці або статистична сума у квантовій статистичній фізиці:

$$Z = \sum_n \exp \left( - \frac{E_n}{kT} \right). \quad (31)$$

Означення  $E_n$  дано в коментарі до формули (20).

Для системи тотожних частинок, що рухаються в об'ємі  $V$ , маємо

$$Z = \frac{1}{N!} z_1^N(T, V), \quad (32)$$

де  $z_1(T, V)$  — статистичний інтеграл або статистична сума однієї частинки. Якщо поступальний рух у системі частинок відсутній, то

$$Z = z_1^N(T). \quad (33)$$

Обчислення  $Z$  дозволяє знайти вільну енергію  $F$ :

$$F = -kT \ln Z. \quad (34)$$

Якщо функція  $F(T, V, N)$  відома, то за допомогою рівняння

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN \quad (35)$$

можна розрахувати термічне рівняння стану

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}, \quad (36)$$

калоричне рівняння стану

$$c_v = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{V, N} \quad (37)$$

та знайти інші параметри стану термодинамічної системи.

### **2.1.5. Великий канонічний розподіл Гіббса**

*Великий канонічний* розподіл Гіббса визначає ймовірність того, що рівноважна термодинамічна система містить  $N$  частинок і перебуває в мікростані  $n$  з енергією  $E_n$  :

$$\rho_{N, n} = \frac{1}{\Xi} \exp \left( \frac{\mu N - E_n}{kT} \right). \quad (38)$$

Тут  $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n \exp \left( \frac{\mu N - E_n}{kT} \right)$  — велика статистична сума.

З нею пов'язаний великий термодинамічний потенціал —

$$\Omega = -kT \ln \Xi; \quad (39)$$

$$d\Omega = -S dT - P dV - N d\mu. \quad (40)$$

## **2.2. Задачі**

### **2.2.1. Дослідження термодинамічних систем за допомогою принципу Больцмана**

#### **Приклад 1**

Ідеальний газ, що складається із  $N$  точкових молекул, займає об'єм  $V$ . Знайти число станів газу в класичному випадку та отримати рівняння стану.

## Розв'язок

Енергія системи рівна

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

де  $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$  – вектори імпульсу кожної молекули. Число станів визначається наступним чином

$$\Gamma_0(E, N, V) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int \dots \int_{\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 \leq 2mE} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N.$$

Оскільки, інтеграл рівний об'єму  $3N$ -вимірної сфери радіуса  $(2mE)^{1/2}$ , то

$$\Gamma_0(E, N, V) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{(2mE)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3}{2}N + 1)}.$$

Звідки, ентропія системи

$$\begin{aligned} S(E, N, V) &= k \ln \Gamma_0 = \\ &= Nk \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2mE}{3N} + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} e^{5/2}}{h^3} \right], \end{aligned}$$

де використана формула Стірлінга  $\ln N! \approx N \ln N - N = N \ln(N/e)$ .

Із визначення статистичної температури,  $\partial S / \partial E = 1/T$ , знаходимо

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = \frac{3Nk}{2E}, \quad \Rightarrow \quad kT = \frac{2E}{3N} = \frac{2}{3} \bar{\epsilon}.$$

Із визначення тиску, матимемо

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = \frac{Nk}{V}, \quad \Rightarrow \quad pV = NkT.$$

## Приклад 2

Система складається з  $N$  незалежних осциляторів з частотою  $\omega$  та енергією  $\varepsilon = \hbar\omega(n + 1/2)$ . Енергія системи рівна  $E = \frac{1}{2}N\hbar\omega + M\hbar\omega$ , де  $M$  – ціле число. Знайти термодинамічну вагу  $W$  системи та встановити зв'язок між температурою  $T$  та енергією системи  $E$ .

### Розв'язок

Якщо позначити через  $n_i$  квантове число  $i$ -ого осцилятора, то  $n_1 + n_2 + \dots + n_N = M$ . Тоді, термодинамічна вага  $W$  макроскопічного стану системи з енергією  $E$  рівна числу способів розподілу  $M$  білих кульок серед  $N$  занумерованих корзинок. Корзинка може бути пустою, оскільки, можливо  $n_i = 0$ . Розташуємо білі кульки в один ряд разом з  $N - 1$  червоною кулькою, які позначають перегородки між сусідніми корзинками. Якщо пронумерувати всі кульки підряд, то число перестановок буде рівне  $(M + N - 1)!$ . Якщо тепер на кульках витерти їх номери, то число нерозрізняваних перестановок кульок одного кольору буде рівним  $M!(N - 1)!$ . Звідки отримуємо

$$W = \frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!}.$$

Ентропія системи буде рівна

$$S = k \ln W = k((M + N) \ln(M + N) - M \ln M - N \ln N).$$

Тут використана формула Стірлінга за умови  $N \gg 1$ ,  $M \gg 1$ .  
Із визначення температури випливає

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial E} = k \ln \frac{M + N}{M} \frac{\partial M}{\partial E} = \\ &= \frac{k}{\hbar\omega} \ln \left( \frac{E/N + \hbar\omega/2}{E/N - \hbar\omega/2} \right). \end{aligned}$$

Розв'язавши отримане співвідношення відносно  $E$ , матимемо

$$E = N \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp\left\{\frac{\hbar\omega}{kT}\right\} - 1} \right).$$

### Приклад 3

Система складається із  $N$  осциляторів, частота коливань яких рівна  $\omega$ . У класичному підході визначити число станів системи та знайти залежність енергії системи від температури.

### Розв'язок

Гамільтоніан системи має вигляд

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (p_i^2 + \omega^2 q_i^2).$$

Відповідно фазовий інтеграл має вигляд

$$W(E) = \frac{\Delta\Gamma(E)}{h^N} = \frac{1}{h^N} \int_{H \leq E} \prod_{i=1}^N dq_i dp_i.$$

Заміною змінних  $p_i/\sqrt{2} = x_i$ ,  $\omega q_i/\sqrt{2} = x_{N+i}$  гамільтоніан системи приводиться до вигляду  $H = \sum_{i=1}^{2N} x_i^2$ , звідки

$$W(E) = \frac{2^N}{(h\omega)^N} \int_{\sum x_i^2 \leq E} \prod_{i=1}^{2N} dx_i.$$

Враховуючи, що інтеграл дає об'єм  $2N$ -вимірної сфери радіуса  $E$ , матимемо

$$W = \frac{(2\pi)^N}{(h\omega)^N \Gamma(N+1)} E^N = \frac{1}{N!} \left( \frac{2E}{h\omega} \right)^N.$$

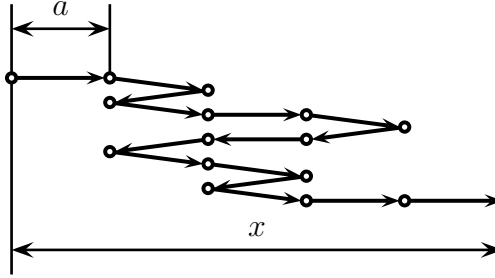


Рис. 3: Схематичне зображення одновимірного ланцюжка з відстанню між кінцями  $x$  та довжиною ланки  $a$ .

За допомогою формули Стірлінга, знаходимо ентропію системи

$$S \approx k \ln W = Nk \ln \frac{2\pi E}{h\omega} - N \ln \frac{N}{e}.$$

Звідки отримуємо

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{Nk}{E}, \quad \Rightarrow \quad E = NkT.$$

#### Приклад 4

Одновимірний ланцюжок складається із  $n$  елементів ( $n \gg 1$ ). Довжина кожного елемента рівна  $a$ , відстань між кінцями ланцюжка  $x$ . Знайти ентропію системи як функцію  $x$ . Отримати зв'язок між температурою ланцюжка  $T$  і силою натягу, яка необхідна, щоб утримувати кінці ланцюжка на відстані  $x$ , вважаючи, що елементи ланцюжка можуть вільно повертатися на з'єднаннях.

#### Розв'язок

Для опису всіх можливих конфігурацій ланцюжка будемо позначати послідовно положення кожного елемента знаком “+”, якщо він повернутий вправо, і знаком “-”, якщо вліво. У випадку, зображеному на рис. 3, конфігурація ланцюжка має вигляд (+ + - + + + - - - + + - + + +). Кількість елементів  $n_+$ , повернутих вправо, і число елементів  $n_-$ , повернутих

вліво, разом визначають відстань  $x$  між кінцями ланцюжка:

$$x = (n_+ - n_-)a, \quad n = n_+ + n_-,$$

звідки

$$n_+ = \frac{na + x}{2a}, \quad n_- = \frac{na - x}{2a}.$$

Число конфігурацій з одним і тим же значенням  $x$ , а відповідно, з одними й тими ж числами  $n_+$  і  $n_-$  рівне

$$W(x) = \frac{n!}{n_+!n_-!}.$$

За допомогою формули Стірлінга, отримаємо вираз для ентропії

$$\begin{aligned} S &= k \ln W(x) = k(n \ln n - n_+ \ln n_+ - n_- \ln n_-) = \\ &= nk \left[ \ln 2 - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{x}{na} \right) \ln \left( 1 + \frac{x}{na} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{x}{na} \right) \ln \left( 1 - \frac{x}{na} \right) \right]. \end{aligned}$$

Оскільки елементи ланцюжка можуть вільно повертатися, то внутрішня енергія не залежить від величини  $x$ . Тому натяг  $X$  визначається тільки ентропією і знаходиться із виразу для вільної енергії Гельмгольца

$$X = \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_T = -T \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = \frac{kT}{2a} \ln \frac{na + x}{na - x}.$$

У випадку малих значень  $x$ , а саме  $x \ll na$ , натяг виявляється рівним

$$X \approx \frac{kT}{na^2} x,$$

що відповідає закону Гука.

### Приклад 5

Система складається з  $N$  незалежних частинок. Кожна частинка може перебувати тільки на одному з двох енергетичних рівнів  $-\varepsilon_0$  і  $\varepsilon_0$ . Визначити термодинамічну вагу  $W_M$

макроскопічного стану системи з енергією  $E = M\varepsilon_0$  ( $M = -N, \dots, N$ ) та проаналізувати статистично-термодинамічні властивості системи в області  $E < 0$ . Зокрема, отримати співвідношення між температурою, енергією і теплоємністю.

### Розв'язок

Якщо  $N_-$  – число частинок у стані з енергією  $-\varepsilon_0$ , а  $N_+$  – число частинок у стані з енергією  $\varepsilon_0$ , то енергія всієї системи

$$E = M\varepsilon_0 = (N_+ - N_-)\varepsilon_0, \quad M = N_+ - N_-.$$

Оскільки  $N = N_+ + N_-$ , то

$$N_- = (N - M)/2, \quad N_+ = (N + M)/2.$$

Очевидно, існує  $N!/(N_-!N_+!)$  можливих способів вибору  $N_-$  частинок з енергією  $-\varepsilon_0$  з їх загальної кількості  $N$ . Кожному з таких способів відповідає свій макроскопічний стан з енергією  $E$ . Тому, термодинамічна вага рівна

$$W_M = \frac{N!}{[(N - M)/2]! [(N + M)/2]!}$$

Звідки, використовуючи формулу Стірлінга, ентропія системи буде рівна

$$S(E) = k \ln W_M \approx k \left( N \ln N - \frac{N - M}{2} \ln \frac{N - M}{2} - \frac{N + M}{2} \ln \frac{N + M}{2} \right) = -k \left( N_- \ln \frac{N_-}{N} + N_+ \ln \frac{N_+}{N} \right).$$

Температуру визначаємо за співвідношенням

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial S}{\partial M} = \frac{k}{2\varepsilon_0} \ln \frac{N - M}{N + M}.$$

Як звідси видно,  $T < 0$  при  $M > 0$  ( $E > 0$ ), тому така система не є нормальною з точки зору статистичної механіки. Проте,



вона є нормальною в області  $M < 0$  ( $E < 0$ ) і в цій області можна проаналізувати її властивості. Із вище наведеного співвідношення для температури, отримаємо

$$\frac{N_-}{N_+} = \frac{N - M}{N + M} = e^{\frac{2\varepsilon_0}{kT}},$$

або

$$\frac{N_-}{N} = \frac{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}}}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}, \quad \frac{N_+}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}.$$

Отримані співвідношення дають ймовірність виявлення однієї частинки відповідно в станах з енергією  $-\varepsilon_0$  і  $\varepsilon_0$  та мають форму канонічного розподілу. Як наслідок,

$$E = (N_+ - N_-)\varepsilon_0 = -N\varepsilon_0 \operatorname{th} \frac{\varepsilon_0}{kT}.$$

Теплоємність системи матиме вигляд

$$C = \frac{dE}{dT} = Nk \left( \frac{\varepsilon_0}{kT} \right)^2 \operatorname{ch}^{-2} \frac{\varepsilon_0}{kT}.$$

### Задачі для самостійного опрацювання

- 45.** Знайти статистичну вагу  $W$  стану термодинамічної системи із заданими значеннями внутрішньої енергії  $U$  та кількість частинок  $N$ . Обчислити ентропію  $S = k \ln W$ , калоричні рівняння стану  $U = U(T, N)$  та  $c = c(T, N)$ , відношення  $\mu/T$ . Побудувати графіки залежності теплоємності  $c$  від температури  $T$ .

Дослідити мікроканонічний ансамбль квантових одновимірних гармонічних осциляторів. Вважати, що у формулі

$$U = M\hbar\omega + \frac{N}{2}\hbar\omega, \text{ де } \omega \text{ — циклічна частота коливань, маємо } M \gg 1, N \gg 1.$$

- 46.** Так само, як у задачі 45, дослідити мікроканонічний ансамбль  $N$  частинок,  $N_1$  з яких можуть перебувати у станах з енергією  $\varepsilon_1 = -\varepsilon$ , а  $N_2$  — у станах з енергією  $\varepsilon_2 = \varepsilon$ ;  $N_1 \gg 1, N_2 \gg 1$ .

47. Потенціальна енергія електрона в магнітному полі з напруженістю  $\mathbf{H}$  набуває двох значень:  $\varepsilon_1 = -\mu_B H$ , якщо проекція власного магнітного моменту електрона  $\mu_B$  на напрямок  $\mathbf{H}$  додатна, і  $\varepsilon_2 = \mu_B H$ , якщо проекція  $\mu_B$  на напрямок  $\mathbf{H}$  від'ємна. Використовуючи розв'язок попередньої задачі, обчислити магнітний момент  $\mathbf{M} = \kappa \mathbf{H}$  і парамагнітну сприйнятливість  $\kappa$  ідеального газу електронів,  $\mathbf{M} = (\mu_B N_1 - \mu_B N_2) \mathbf{e}_H$ ,  $\mathbf{e}_H = \mathbf{H}/H$ , зазвичай  $\mu_B H \ll kT$ . Дослідити температурну залежність  $\kappa$ .
48. Частинки термодинамічної системи можуть перебувати на одному з двох невироджених енергетичних рівнях — 1 або 2, з енергіями  $-\varepsilon$  і  $\varepsilon$ , відповідно. Побудувати графіки залежностей температури і теплоємності від  $N_2/N$  для  $0 \leq N_2 \leq N$ , тут  $N_i$  — кількість частинок на  $i$ -му рівні,  $i = 1, 2$ ,  $N = N_1 + N_2$ .
49. Користуючись означенням ймовірності та розв'язками задач 45 і 46, знайти ймовірність перебування частинки на певному енергетичному рівні як функцію температури  $T$ . Розглянути систему: а) квантових гармонічних осциляторів; б) частинок з енергією  $\pm \varepsilon$ .
50. Довести, що об'єм кулі радіуса  $R$  у  $n$ -вимірному просторі дорівнює

$$V_n(R) = \frac{(\sqrt{\pi} R)^n}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)}. \quad (41)$$

51. Знайти об'єм  $\Gamma$ , що займає система  $N$  частинок із заданою внутрішньою енергією  $U$  у фазовому просторі. Обчислити ентропію  $S$ , калоричні рівняння стану  $U = U(T, N)$  та  $c = c(T, N)$ ; хімічний потенціал  $\mu$ .

Дослідити ідеальний газ атомів. Для цього газу додатково знайти термічне рівняння стану  $P = P(V, N, T)$ .

52. Так само, як у задачі 51, дослідити мікроканонічний ансамбль класичних одновимірних гармонічних осциляторів. Порівняти теплоємності класичної і квантової систем, скориставшись розв'язком задачі 45.

53. Так само, як у задачі 51, дослідити термодинамічні властивості суміші двох ідеальних газів, які складаються з атомів з масами  $m_1$  та  $m_2$ . Перевірити правило Гіббса обчислення ентропії суміші газів:

$$S = S_1\left(T, \frac{V}{N_1}\right) + S_2\left(T, \frac{V}{N_2}\right).$$

54. Користуючись конкретним виглядом фазових траєкторій, проілюструвати теорему Ліувілля на прикладі руху частинок у полі сили земного тяжіння. Дослідити рух частинок, які в початковий момент часу займали у фазовому просторі область, обмежену прямокутним трикутником з вершинами  $A(p, z)$ ,  $B(p, z + \Delta z)$ ,  $C(p + \Delta p, z)$ .

### 2.2.2. Молекулярно-кінетична теорія газів

#### Задачі для самостійного опрацювання

55. Виходячи з канонічного розподілу Гіббса, отримати розподіл Максвелла молекул за швидкостями.
56. Обчислити  $\langle v^n \rangle$  і знайти
- а) середню довжину хвилі де Бройля  $\lambda = \frac{h}{m} \langle v^{-1} \rangle$ ;
  - б) середню швидкість  $\langle v \rangle$ ;
  - в) середню кінетичну енергію  $\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ ;
  - г) дисперсію швидкості  $\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2$ ;
  - д) дисперсію кінетичної енергії частинки  $\langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2$ .
57. Обчислити  $\nu$  — частоту зіткнень частинок ідеального газу з одиницею площі стінки посудини.
58. Обчислити кількість руху, яка передається в пружних зіткненнях частинок ідеального газу з одиницею поверхні за 1 с, тобто тиск газу на стінку посудини.

### 2.2.3. Обчислення середніх величин

#### Приклад 1

Класична система знаходиться в контактї з термостатом при температурі  $T$ . Показати, що виконується співвідношення

$$\overline{q_i \frac{\partial U}{\partial q_j}} = kT \delta_{ij}$$

за умови, що потенціальна енергія  $U$  обертається в  $+\infty$  на межі області зміни координат  $q_j$ .

#### Розв'язок

Використовуючи канонічний розподіл, матимемо

$$\overline{q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j}} = C \int q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} e^{-\beta \mathcal{H}} d\Gamma = C \int q_i \left( -kT \frac{\partial e^{-\beta \mathcal{H}}}{\partial q_j} \right) d\Gamma,$$

де  $\mathcal{H}$  – функція Гамільтона системи,  $\beta = 1/(kT)$ ,  $d\Gamma$  – елемент фазового об'єму, а  $C = \left( \int e^{-\beta \mathcal{H}} d\Gamma \right)^{-1}$  – стала нормування. Інтегруючи по  $q_j$  частинами матимемо

$$\overline{q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j}} = CkT \int \dots \int \left\{ \left[ -q_i e^{-\beta \mathcal{H}} \right]_{q_j=-\infty}^{q_j=+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} dq_j \frac{\partial q_i}{\partial q_j} e^{-\beta \mathcal{H}} \right\} d\Gamma_{(j)},$$

де  $d\Gamma_{(j)}$  – елемент фазового об'єму, що не містить  $q_j$ . Зауважимо, що вираз в квадратних дужках обертається в нуль, в силу умови  $U \rightarrow +\infty$  при  $q_j \rightarrow \pm\infty$ . Враховуючи, що  $\mathcal{H} = K + U$ , де кінетична енергія  $K$  не залежить від координат, а також, що  $\partial q_i / \partial q_j = \delta_{ij}$ , матимемо

$$\begin{aligned} \overline{q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j}} &= \overline{q_i \frac{\partial U}{\partial q_j}} = CkT \delta_{ij} \int \dots \int \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \mathcal{H}} dq_j d\Gamma_{(j)} = \\ &= CkT \delta_{ij} \int e^{-\beta \mathcal{H}} d\Gamma \end{aligned}$$

звідки, використовуючи означення  $C$ , матимемо

$$\overline{q_i \frac{\partial U}{\partial q_j}} = kT \delta_{ij}.$$

## Приклад 2

Показати, що в класичній системі, яка знаходиться в контакті з термостатом при температурі  $T$ , на одну ступінь вільності припадає середня кінетична енергія рівна  $(1/2)kT$ .

### Розв'язок

Позначимо імпульси, спряжені з узагальненими координатами системи  $q_i$ , через  $p_i$ . Замінюючи  $q_i$  на  $p_i$  у викладах попереднього прикладу, отримаємо

$$\overline{p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j}} = kT \delta_{ij}.$$

Враховуючи, що  $\mathcal{H} = K + U$ , і вважаючи, що  $K$  є однорідною квадратичною функцією імпульсів, а  $U$  від імпульсів не залежить, матимемо

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = \frac{\partial K}{\partial p_i}.$$

Крім того, за теоремою Ейлера про однорідні функції

$$\sum_{i=1}^f p_i \frac{\partial K}{\partial p_i} = 2K,$$

де проведено підсумовування по усіх  $f$  ступенях вільності. Таким чином

$$\overline{K} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \overline{p_i \frac{\partial K}{\partial p_i}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \overline{p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}} = \frac{1}{2} f kT.$$

Звідки середня кінетична енергія, яка припадає на одну ступінь вільності, рівна

$$\frac{\overline{K}}{f} = \frac{1}{2} kT.$$

### Приклад 3

Позначимо узагальнені координати, що описують стан системи з  $3N$  ступенями вільності, через  $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$ . Нехай  $X_j$  – сила, що відповідає координаті  $q_j$ . (Якщо функція Гамільтона системи  $\mathcal{H}$ , то  $X_j = -\partial\mathcal{H}/\partial q_j$ .) Показати, що

$$\overline{\sum_{j=1}^{3N} q_j X_j} = -3NkT,$$

де  $T$  – абсолютна температура.

Зокрема показати, що для газу, який займає об'єм  $V$  і складається з  $N$  молекул, потенціал взаємодії між якими рівний  $U(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$ , має місце співвідношення

$$pV = NkT - \frac{1}{3} \overline{\sum_{j=1}^{3N} q_j \frac{\partial U}{\partial q_j}},$$

де  $p$  – тиск газу, а  $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$  – декартові координати, що задають положення молекул.

### Розв'язок

Використовуючи доведене у Прикладі 1 співвідношення

$$q_i \overline{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j}} = kT \delta_{ij},$$

та враховуючи, що

$$X_j = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j},$$

маємо

$$\overline{\sum_{j=1}^{3N} q_j X_j} = - \sum_{j=1}^{3N} q_j \overline{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j}} = -3NkT.$$

Зауважимо, що  $X_j$  можна розділити на дві складові: перша визначається потенціалом міжмолекулярної взаємодії  $U$ , а інша пов'язана з потенціалом, створюваним стінками посудини, в якій міститься газ:

$$X_j = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} + F_j,$$

де  $F_j$  – компонента сили, що діє з боку стінки на молекулу в напрямку  $q_j$  і істотно відрізняється від нуля лише тоді, коли молекула знаходиться поблизу стінки. Для зручності перейдемо від  $3N$  узагальнених координат до  $N$  векторів  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ , а замість  $F_1, F_2, \dots, F_{3N}$  використаємо відповідно вектори  $\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2, \dots, \mathbf{F}_N$ . Тоді після перепозначення

$$\overline{\sum_{j=1}^{3N} q_j F_j} = \overline{\sum_{s=1}^N \mathbf{r}_s \cdot \mathbf{F}_s}.$$

Якщо вектор  $\mathbf{r}_s$  потрапляє на стінку, тоді на стінку з боку молекули діє сила  $-\mathbf{F}_s$ . Підсумувавши і усереднивши ці сили отримаємо тиск на стінку поверхні з боку газу. Отже

$$\overline{\sum_{s=1}^N \mathbf{r}_s \cdot \mathbf{F}_s} = \iiint \mathbf{r} \cdot (-\mathbf{p}\mathbf{n}) df = -p \iiint \operatorname{div} \mathbf{r} dV = -3pV,$$

де  $df$  – елемент поверхні посудини, а  $\mathbf{n}$  – одиничний вектор зовнішньої нормалі до поверхні. Таким чином маємо

$$\overline{\sum_{j=1}^{3N} q_j X_j} = \overline{\sum_{s=1}^N \mathbf{r}_s \cdot \mathbf{F}_s} - \overline{\sum_{j=1}^{3N} q_j \frac{\partial U}{\partial q_j}}$$

або

$$-3NkT = -3pV - \overline{\sum_{j=1}^{3N} q_j \frac{\partial U}{\partial q_j}}.$$

Звідки

$$pV = NkT - \frac{1}{3} \overline{\sum_{j=1}^{3N} q_j \frac{\partial U}{\partial q_j}}.$$

## Приклад 4

В теорії відносності компоненти імпульса і енергія точкової маси  $m$  зв'язані співвідношеннями

$$p_i = \frac{mv_i}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \quad (i = x, y, z)$$

та

$$\varepsilon = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - (v/c)^2}},$$

де  $c$  – швидкість світла,  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$  – модуль швидкості,  $v_x$   $v_y$   $v_z$  – компоненти швидкості точкової маси. Показати, що розподіл Максвелла-Больцмана дає співвідношення

$$\overline{\left( \frac{\frac{1}{2}mv_i^2}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \right)} = \frac{1}{2}kT.$$

### Розв'язок

Виразимо енергію через імпульси:

$$\varepsilon = c\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + (mc)^2}.$$

Звідки

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_i} = \frac{c^2 p_i}{\varepsilon}.$$

Використовуючи рівність  $\mathcal{H} = \varepsilon$  і результати Прикладу 2, маємо

$$\frac{\overline{c^2 p_i p_j}}{\varepsilon} = \overline{p_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_j}} = \overline{p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j}} = kT \delta_{ij}.$$

Виражаючи  $p_i$  через  $\varepsilon$  і  $v_i$ , отримаємо

$$\overline{\left( \frac{mv_i v_j}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \right)} = kT \delta_{ij}.$$

Покладаючи  $i = j$  остаточно матимемо

$$\overline{\left( \frac{\frac{1}{2}mv_i^2}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \right)} = \frac{1}{2}kT.$$



## Задачі для самостійного опрацювання

59. Виходячи з канонічного розподілу Гіббса, отримати розподіл Больцмана. Отримати формулу, що описує залежність тиску від висоти  $h$  над поверхнею Землі (барометричну формулу).
60. На якій висоті  $h$  розташований центр маси вертикального стовпа ідеального газу висотою  $H$  з температурою  $T$ . Знайти формулу й оцінити числові значення  $h_a = h(H \rightarrow \infty)$ . Якщо земним тяжінням знехтувати, то  $h = \frac{1}{2}H$ . Наскільки помилкова остання формула?
61. Обчислити статистичний інтеграл  $Z$  ідеального атомного газу, що міститься у вертикальному циліндрі висотою  $H$ , з урахуванням сили земного тяжіння. Знайти теплоємність за сталого об'єму  $c_V$  у випадку  $H \rightarrow \infty$ .
62. Визначити енергію найбільш заселеного обертового рівня двохатомної молекули з обертовою сталою  $B \ll kT$ .

### 2.2.4. Дослідження термодинамічних систем методом канонічного ансамблю

#### Приклад 1

У класичній статистичній механіці застосувати канонічний розподіл до ідеального газу, що складається із  $N$  одноатомних молекул, і знайти відповідні вільну енергію Гельмгольца, ентропію, внутрішню енергію, хімічний потенціал, рівняння стану, теплоємності при сталому об'єму та тиску.

#### Розв'язок

Гамільтоніан ідеального газу має вигляд

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}.$$

Згідно канонічного розподілу статистична сума буде рівна

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int e^{-\frac{H}{kT}} \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i d\mathbf{q}_i.$$

Зазначимо, що гамільтоніан є функцією тільки імпульсів. Інтегрування по координатах дає  $V^N$ , оскільки

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{q}_i = \iiint_{-\infty}^{+\infty} dq_{ix} dq_{iy} dq_{iz} = V,$$

де  $V$  – об'єм газу. Інтеграл по імпульсах буде рівний

$$\begin{aligned} \int \dots \int e^{-\frac{H}{kT}} \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i &= \prod_{i=1}^N \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\mathbf{p}_i^2}{2mkT}} d\mathbf{p}_i = \\ &= \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_{ix}^2}{2mkT}} dp_{ix} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_{iy}^2}{2mkT}} dp_{iy} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_{iz}^2}{2mkT}} dp_{iz} = \\ &= (2\pi mkT)^{3N/2}, \end{aligned}$$

оскільки всі інтеграли ідентичні та рівні відповідно  $\sqrt{2\pi mkT}$ . Таким чином, маємо

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} V^N (2\pi mkT)^{3N/2}.$$

Вільна енергія Гельмгольца буде рівна

$$F = -kT \ln Z = -NkT \left\{ \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2} e}{h^3} \right\},$$

де використана формула Стірлінга  $\ln N! \approx N \ln(N/e)$ .

Із співвідношення  $p = -(\partial F / \partial V)_{T,N}$  випливає  $pV = NkT$ . Ентропію обчислюємо за формулою  $S = -(\partial F / \partial T)_{V,N}$ , звідки матимемо

$$\begin{aligned} S &= Nk \left\{ \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2} e^{5/2}}{h^3} \right\} = \\ &= Nk \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2} k e^{5/2}}{h^3} \right\}. \end{aligned}$$

У відповідності зі співвідношенням  $\mu = -(\partial F/\partial N)_{T,V}$  хімічний потенціал буде рівний

$$\mu = kT \ln \frac{V}{N} \left( \frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} = kT \ln \frac{p}{kT} \left( \frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2}.$$

Внутрішня енергія  $U = -T^2 \partial(F/T)/\partial T = 3NkT/2$  і теплоємність  $C_V = 3Nk/2$ ,  $C_p = 5Nk/2$ .

## Приклад 2

Для осцилятора маси  $m$  з частотою  $\omega$  обчислити статистичну суму та інтеграл. Знайти температурні залежності внутрішньої енергії, ентропії і теплоємності системи  $N$  таких незалежних осциляторів у класичному і квантовому випадках.

## Розв'язок

У класичному випадку гамільтоніан осцилятора має вигляд  $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2}$ . Статистичний інтеграл матиме вигляд

$$\begin{aligned} Z_0 &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{H}{kT}} dp dq = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\omega^2 q^2}{2kT}} dq = \\ &= \frac{1}{h} \sqrt{2\pi mkT} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m\omega^2}} = \frac{kT}{h\omega}. \end{aligned} \quad (42)$$

У квантовій механіці енергетичні рівні осцилятора мають вигляд  $\varepsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2)$  і статистична сума буде рівна

$$\begin{aligned} Z_0 &= \sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = \sum_n e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}(n+1/2)} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} \sum_n \left( e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right)^n = \\ &= \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} = \frac{1}{2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT}}. \end{aligned} \quad (43)$$

Зазначимо, що статистичний інтеграл (42) отримується із виразу (43) в граничному переході  $\frac{\hbar\omega}{kT} \rightarrow 0$ . Тому, в подальшому будемо розглядати тільки квантовомеханічний випадок.

Оскільки статистична сума  $Z$  системи  $N$  незалежних осциляторів, рівна добутку статистичних сум окремих осциляторів, то матимемо

$$Z = Z_0^N = \left[ 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right]^{=N}.$$

Звідси знаходимо внутрішню енергію  $U$  системи

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = N \frac{\partial}{\partial\beta} \ln \operatorname{sh} \frac{\beta\hbar\omega}{2} = N \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right),$$

де  $\beta = \frac{1}{kT}$ . Диференціюючи внутрішню енергію по температурі  $T$ , визначаємо теплоємність  $C$ :

$$C = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,\omega} = Nk \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)^2} \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2.$$

Щоб знайти ентропію  $S$ , спочатку побудуємо вільну енергію Гельмгольца

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z = NkT \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) = \\ &= N \left( \frac{\hbar\omega}{2} + kT \ln \left[ 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right] \right), \end{aligned}$$

звідки знаходимо ентропію за формулою  $S = (U - F)/T$ :

$$S = Nk \left[ \frac{\hbar\omega}{2kT} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} - \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right].$$

### Приклад 3

Якщо частинку зі спіном  $1/2$  помістити в магнітне поле  $H$ , її енергетичний рівень розщепиться на два:  $-\mu H$  і  $\mu H$ , яким відповідають магнітні моменти  $\mu$  і  $-\mu$ , паралельний та антипаралельний магнітному полю. Вважаємо, що система, яка складається із  $N$  таких частинок, знаходиться в магнітному

полі  $H$  при сталій температурі  $T$ . Користуючись канонічним розподілом, визначити внутрішню енергію, ентропію, питому теплоємність та повний магнітний момент  $M$  системи.

### Розв'язок

Оскільки спіни не залежать один від одного, статистична сума  $Z$  всієї системи дорівнює  $N$ -ій степені статистичної суми окремого спіна

$$Z_0 = e^{\frac{\mu H}{kT}} + e^{-\frac{\mu H}{kT}} = 2 \operatorname{ch} \frac{\mu H}{kT}.$$

Звідки

$$Z = Z_0^N = \left[ 2 \operatorname{ch} \frac{\mu H}{kT} \right]^N.$$

Вільна енергія Гельмгольца рівна

$$F = -NkT \ln \left[ 2 \operatorname{ch} \frac{\mu H}{kT} \right],$$

звідки отримуємо

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left\{ \ln \left[ 2 \operatorname{ch} \frac{\mu H}{kT} \right] - \frac{\mu H}{kT} \operatorname{th} \frac{\mu H}{kT} \right\},$$

$$U = F + TS = -N\mu H \operatorname{th} \frac{\mu H}{kT},$$

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} \left[ = N\bar{\mu} = \frac{N\mu(e^{\frac{\mu H}{kT}} - e^{-\frac{\mu H}{kT}})}{e^{\frac{\mu H}{kT}} + e^{-\frac{\mu H}{kT}}} \right] = N\mu \operatorname{th} \frac{\mu H}{kT},$$

$$G = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_H = \frac{Nk}{\operatorname{ch}^2 \frac{\mu H}{kT}} \left( \frac{\mu H}{kT} \right)^2.$$

### Задачі для самостійного опрацювання

- 63.** Як термодинамічні параметри  $(Z, F, S)$  системи  $A + B + B$  пов'язані з відповідними термодинамічними параметрами підсистем  $A$ ,  $B$  і  $B$ ? Виразити статистичну суму ідеального газу  $N$  частинок через статистичну суму однієї частинки.

64. Ймовірність реалізації  $n$ -го мікростану системи визначається формулою (30). Показати, що ентропія системи пов'язана із функцією розподілу  $\rho_n$  формулою

$$S = -k \sum_n \rho_n \ln \rho_n.$$

65. У межах квантової статистичної фізики для термодинамічної системи із заданими температурою  $T$  і кількістю частинок  $N$  обчислити статистичну суму  $Z$ , вільну енергію  $F$ , ентропію  $S$ , внутрішню енергію  $U$ , теплоємність  $c$ , хімічний потенціал  $\mu$ .

Дослідити систему частинок з енергетичними рівнями  $\pm\varepsilon$ .

66. Використовуючи розв'язок задачі 65 для випадку  $\varepsilon = \mu_B H$ , обчислити магнітний момент  $\mathbf{M} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{H}}\right)_{T, N}$  і парамагнітну сприйнятливості  $\kappa$  газу електронів,  $\mathbf{M} = \kappa \mathbf{H}$ . Порівняти знайдений вираз з результатом задачі 47.

67. Так само, як у задачі 65, дослідити систему квантових одновимірних гармонічних осциляторів. Порівняти знайдене термічне рівняння стану з відповідним рівнянням, знайденим під час розв'язання задачі 45. Як впливають коливання молекул на термодинамічні властивості повітря за  $T = 300 \text{ K}$ ?

68. Так само, як у задачі 65, дослідити систему частинок з енергетичними рівнями  $0, \pm\varepsilon$ .

69. Обчислити обертальну статистичну суму та обертальну частину теплоємності повітря, розглядаючи молекули  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  як частинки, що можуть обертатися, згідно із законами квантової механіки.

*Вказівка:* Обчислення провести наближено, урахувавши, що обертальна стала  $B$  молекули набагато менша від теплової енергії  $kT$ .

70. Показати, що обчислення суми за квантовими числами  $n_x, n_y, n_z$  поступального руху частинки в об'ємі  $V$ , заданого умовами  $0 < x < L_x, 0 < y < L_y, 0 < z < L_z$ , зводиться до

обчислення інтеграла:

$$\sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} = \frac{V}{h^3} \iiint dp_x dp_y dp_z,$$

де  $h$  — стала Планка,  $p_x = h \frac{n_x}{L_x}$ ,  $p_y = h \frac{n_y}{L_y}$ ,  $p_z = h \frac{n_z}{L_z}$ .

Розглянути випадки виконання: а) умов Борна–Кармана:

$$\begin{aligned}\psi(x=0, y, z) &= \psi(x=L_x, y, z), \\ \psi(x, y=0, z) &= \psi(x, y=L_y, z), \\ \psi(x, y, z=0) &= \psi(x, y, z=L_z);\end{aligned}$$

б) умов непрозорості поверхні об'єму:

$$\begin{aligned}\psi(x=0, y, z) &= 0, \quad \psi(x=L_x, y, z) = 0, \\ \psi(x, y=0, z) &= 0, \quad \psi(x, y=L_y, z) = 0, \\ \psi(x, y, z=0) &= 0, \quad \psi(x, y, z=L_z) = 0.\end{aligned}$$

Тут  $\psi(x, y, z)$  — хвильова функція частинки.

- 71.** Нехай проекція магнітного моменту частинки на напрямки магнітного поля  $H$  набуває дискретних значень  $g \mu_B m$ , де

$g$  — множник Ланде,  $m$  — магнітне квантове число, яке може дорівнювати  $-J, -J+1, \dots, J-1, J$  [5, с. 152]. Обчислити магнітний момент термодинамічної системи  $N$  частинок. Знайти магнітну сприйнятливість  $\kappa$  у слабкому полі ( $g \mu_B J H \ll kT$ ). Розглянути граничний випадок  $J \rightarrow \infty$  ( $g \rightarrow 0$  та  $g \mu_B J \rightarrow \mu_0$ ).

- 72.** У межах класичної статистичної фізики для термодинамічної системи із заданими температурою  $T$  і кількістю частинок  $N$  обчислити статистичний інтеграл  $Z$ , вільну енергію  $F$ , ентропію  $S$ , внутрішню енергію  $U$ , теплоємність  $c_V$  та хімічний потенціал  $\mu$ .

Дослідити ідеальний газ атомів. Результат обчислення хімічного потенціалу порівняти із розв'язком задачі 37.

- 73.** Розрахувати термічне рівняння стану класичної системи  $N$  майже невзаємодіючих частинок, які рухаються в об'ємі  $V$ , температура системи —  $T$ .

74. Так само, як у задачі 72, дослідити суміш двох ідеальних газів, що складаються з атомів  $A_1$  і  $A_2$  з масами  $m_1$  і  $m_2$ , відповідно. Обчислити статистичний інтеграл  $Z$ . Визначити вільну енергію  $F$ , ентропію суміші  $S$ , внутрішню енергію  $U$ , теплоємність  $c_V$ , хімічні потенціали атомів  $A_1$  і  $A_2$ . Знайдену ентропію суміші порівняти із розв'язком задачі 53.
75. Так само, як у задачі 72, дослідити термодинамічну систему класичних одновимірних гармонічних осциляторів. Використовуючи розв'язки задач 45, 67, порівняти теплоємності систем класичних і квантових осциляторів.
76. Дослідити властивості системи електричних диполів в електричному полі. Обчислити вектор поляризації середовища  $\mathbf{P}$ , поляризованість  $\alpha$  (що вводиться співвідношенням  $\mathbf{P} = \alpha \epsilon_0 \mathbf{E}$ ) і діелектричну проникність  $\epsilon$ .
77. Обчислити  $\langle (\mathbf{M} - \langle \mathbf{M} \rangle)^2 \rangle$  — дисперсію магнітного моменту  $\mathbf{M}$  системи електронів у магнітному полі.
78. Обчислити  $\langle (\Delta \mathbf{P})^2 \rangle = \langle (\mathbf{P} - \langle \mathbf{P} \rangle)^2 \rangle$  — дисперсію вектора електричної поляризації  $\mathbf{P}$  термодинамічної системи електричних диполів. Дослідити залежність  $\langle (\Delta \mathbf{P})^2 \rangle$  від температури.

### 2.2.5. Властивості ідеального молекулярного газу

#### Приклад 1

Обертання двохатомної молекули можна описати двома кутами  $\theta$ ,  $\varphi$  і відповідними їм канонічно спряженими імпульсами  $p_\theta$ ,  $p_\varphi$ . Приймаючи кінетичну енергію обертального руху молекули рівною  $\varepsilon_{\text{об}} = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta}$ , отримати вигляд для статистичного інтегралу обертального руху і знайти відповідну йому ентропію та теплоємність.

#### Розв'язок



У класичному випадку статистичний інтеграл обертального руху  $Z_{\text{об}}(T)$  дорівнює

$$\frac{1}{h^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi \exp \left[ -\frac{1}{kT} \left( \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta} \right) \right].$$

Інтегрування по  $\varphi$  виконується тривіально, а інтегрування по  $p_\theta$  і  $p_\varphi$  можна провести, використовуючи формулу

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\pi\alpha}.$$

Проводячи інтегрування по  $\theta$ , приходимо до кінцевого результату

$$Z_{\text{об}}(T) = \frac{2IkT}{\hbar^2}.$$

Звідки безпосередньо отримуємо вільну енергію Гельмгольца

$$F_{\text{об}} = -kT \ln Z_{\text{об}}(T) = -kT \ln \frac{2IkT}{\hbar^2},$$

відповідну їй ентропію

$$S_{\text{об}} = - \left( \frac{\partial F_{\text{об}}}{\partial T} \right)_V = k + k \ln \frac{2IkT}{\hbar^2}$$

і теплоємність

$$C_{V \text{ об}} = T \frac{\partial S_{\text{об}}}{\partial T} = k.$$

## Приклад 2

Показати, що електрична поляризація  $P$  ідеального газу, що складається із  $N$  двохатомних молекул з постійним електричним дипольним моментом  $p$ , дається виразом

$$P = \frac{N}{V} p \left[ \text{cth} \left( \frac{pE}{kT} \right) - \frac{kT}{pE} \right],$$

де  $V$  – об’єм газу,  $E$  – напруженість зовнішнього електричного поля. Довести, що при  $|pE| \ll kT$  діелектрична проникність газу рівна

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \frac{p^2}{3kT}.$$

При цьому не враховується індукована поляризація молекул, а діюче на молекули електричне поле вважається рівним зовнішньому полю  $\mathbf{E}$ .

### Розв’язок

Потенціальна енергія молекули в зовнішньому електричному полі рівна  $u = -pE \cos \theta$ , де  $\theta$  – кут між електричним дипольним моментом  $\mathbf{p}$  молекули і зовнішнім електричним полем  $\mathbf{E}$ . Для канонічного розподілу ймовірність того, що напрям вектора  $\mathbf{p}$  потрапляє в елемент тілесного кута  $d\Omega$ , рівна

$$f(\theta)d\Omega = C e^{-\frac{u}{kT}} d\Omega = C \exp\left(\frac{pE \cos \theta}{kT}\right) d\Omega,$$

де  $C$  – нормуюча стала. Тому, середнє значення функції  $p \cos \theta$  вздовж напрямку  $\mathbf{E}$  рівне

$$\langle p \cos \theta \rangle = p \int f(\theta) \cos \theta d\Omega = \frac{p \iint \cos \theta e^{\frac{pE \cos \theta}{kT}} d\Omega}{\iint e^{\frac{pE \cos \theta}{kT}} d\Omega}.$$

Очевидно  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ , де  $\varphi$  – азимутальний кут. Інтеграли по  $\varphi$  у знаменнику і чисельнику скорочуються і ми отримуємо

$$\begin{aligned} \langle p \cos \theta \rangle &= \frac{p \iint \cos \theta e^{\frac{pE \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta}{\iint e^{\frac{pE \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta} = \\ &= \frac{p \int \xi e^{\frac{pE\xi}{kT}} d\xi}{\int e^{\frac{pE\xi}{kT}} d\xi} = p L\left(\frac{pE}{kT}\right). \end{aligned}$$

Обчислення проводяться наступним чином

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^1 e^{a\xi} d\xi = \frac{\text{sh } a}{a}, \quad \int_{-1}^1 \xi e^{a\xi} d\xi = \frac{d}{da} \int_{-1}^1 e^{a\xi} d\xi,$$

або

$$\int_{-1}^1 \xi e^{a\xi} d\xi \bigg/ \int_{-1}^1 e^{a\xi} d\xi = \frac{d}{da} \ln \left( \frac{\operatorname{sh} a}{a} \right) = \operatorname{cth} a - \frac{1}{a} \equiv L(a).$$

Оскільки електрична поляризація  $P$  одиниці об'єму рівна електричному дипольному моменту всіх молекул, число яких рівне  $N/V$ , то

$$P = \frac{N}{V} p L \left( \frac{pE}{kT} \right).$$

Зокрема, якщо  $pE \ll kT$ , то функцію  $L(a)$  можна розкласти в ряд для  $a \ll 1$ :

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots$$

Враховуючи тільки перший член, пропорційний  $E$ , отримаємо  $P = Np^2E/(3kTV)$ . Із вигляду вектора електричної індукції  $D = \varepsilon E = E + 4\pi P$ , знаходимо вигляд діелектричної проникності

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \frac{p^2}{3kT}.$$

### Задачі для самостійного опрацювання

79. Визначити тензор інерції двохатомної молекули в системі координат, центр якої збігається з центром мас молекули, а вісь  $z$  проходить через ядра атомів.
80. Визначити середньоквадратичну кутову частоту обертання двохатомної молекули.
81. Обчислити оберտальний статистичний інтеграл і оберտальну частину теплоємності двохатомної молекули АВ. Обчислити показник адіабати ідеального газу молекул АВ в умовах, коли  $kT \ll \hbar\omega$ , де  $\hbar\omega$  — коливальний квант молекули.
82. Обчислити оберտальний статистичний інтеграл і оберտальну частину теплоємності нелінійної багатоатомної молекули. Обчислити показник адіабати ідеального газу, що

складається з нелінійних багатоатомних молекул, в умовах, коли  $kT \ll \hbar\omega_j$ , де  $\hbar\omega_j$  — коливальні кванти молекул.

- 83.** Коливальна енергія двохатомної молекули визначається формулою

$$\varepsilon_v = \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (44)$$

де  $v$  — номер коливального рівня,  $\omega_e$  — кутова частота коливань,  $x_e$  — коефіцієнт ангармонічності. Параметр  $x_e$  має такі значення:  $6,3 \cdot 10^{-3}$  — для  $N_2$ ,  $7,4 \cdot 10^{-3}$  — для  $O_2$ ,  $2,8 \cdot 10^{-3}$  — для  $I_2$ ,  $26,8 \cdot 10^{-3}$  — для  $H_2$ . Враховуючи, що  $x_e \ll 1$ , обчислити коливальну частину питомої вільної енергії ангармонічних молекул з точністю до лінійних за  $x_e$  доданків.

- 84.** Знайти обертальну статистичну суму двохатомної молекули в області високих температур, користуючись формулою Ейлера–Маклорена

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) \simeq \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0). \quad (45)$$

- 85.** Показати, що для ідеального молекулярного газу залежність обертальної теплоємності  $c$  від температури має принаймні один максимум.
- 86.** Використовуючи комп'ютерні розрахунки, побудувати графік залежності обертальної частини теплоємності двохатомної молекули від  $kT/B$  у діапазоні від 0 до 2, тут  $B$  — обертальна стала молекули.
- 87.** Кінетична і потенціальна енергії лінійного ангармонічного осцилятора дорівнюють  $p^2/(2m)$  і  $bx^4$ , відповідно; тут  $p$  — імпульс,  $m$  — маса,  $x$  — координата,  $b$  — стала величина. Обчислити статистичний інтеграл і теплоємність термодинамічної системи таких осциляторів.

## 2.2.6. Властивості великого канонічного ансамблю

### Приклад 1

Показати, що статистична сума великого канонічного ансамблю класичного ідеального газу, що складається з одноатомних молекул може бути представлена у вигляді

$$\Xi = e^{\lambda f},$$

де

$$f = V \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

є статистичною сумою однієї частинки, що знаходиться в об'ємі  $V$ ,

$$\lambda = e^{\beta\mu}$$

є абсолютною активністю.

### Розв'язок

З означення великої канонічної статистичної суми маємо

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta(\mathcal{H}_N - \mu N)} d\Gamma = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu \cdot N} \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta \mathcal{H}_N} d\Gamma = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N, \end{aligned}$$

де

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta \mathcal{H}_N} d\Gamma.$$

Для ідеального газу

$$\mathcal{H}_N = \sum_{s=1}^N \frac{\mathbf{p}_s^2}{2m}.$$

Тому

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\mathbf{x}_1 \dots \int d\mathbf{x}_N \int d\mathbf{p}_1 \dots \int d\mathbf{p}_N e^{-\beta \sum_{s=1}^N \frac{\mathbf{p}_s^2}{2m}} = \\ &= \frac{1}{N!} \left[ \frac{1}{h^3} \int \int e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} d\mathbf{x} d\mathbf{p} \right]^N = \frac{1}{N!} f^N, \end{aligned}$$

де

$$f = \frac{1}{h^3} \int \int e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} d\mathbf{x} d\mathbf{p} = \frac{1}{h^3} \left( \int_V d\mathbf{x} \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \right)^3 = \\ = V \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Остаточно, для великої статистичної суми маємо

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \lambda^N f^N = e^{\lambda f}.$$

## Приклад 2

Користуючись великим канонічним розподілом довести для класичного ідеального газу співвідношення

$$\overline{(N - \overline{N})^2} = \overline{N}.$$

### Розв'язок

Користуючись означенням середнього числа частинок і позначеннями введеними в попередньому прикладі, матимемо

$$\overline{N} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta \mu N} Z_N, \quad \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N.$$

Беручи похідну від середнього числа частинок по хімпотенціалу, отримуємо

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \overline{N} = \frac{\beta}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N^2 e^{\beta \mu N} Z_N - \frac{\beta}{\Xi^2} \left( \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta \mu N} Z_N \right)^2 = \\ = \beta (\overline{N^2} - \overline{N}^2) = \beta \overline{(N - \overline{N})^2}.$$

З іншого боку, за означенням

$$\overline{N} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N \lambda^N f^N}{N!} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{N \lambda^N f^N}{N!} = \\ = \lambda f \cdot \frac{1}{\Xi} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\lambda^{N-1} f^{N-1}}{(N-1)!} = \lambda f.$$

Звідки, беручи похідну по хімпотенціалу, матимемо

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \overline{N} = \frac{\partial}{\partial \mu} (\lambda f) = \frac{\partial}{\partial \mu} (e^{\beta \mu} f) = \beta e^{\beta \mu} f = \beta \overline{N}.$$

Прирівнюючи похідні від середнього числа частинок по хімпотенціалу, остаточно маємо

$$\overline{(N - \overline{N})^2} = \overline{N}.$$

### Задачі для самостійного опрацювання

88. Розрахувати термічне та калоричне рівняння стану ідеального газу атомів, який обмінюється теплом та частинками з термостатом. Визначити середню кількість частинок у системі як функцію хімічного потенціалу.
89. Рівноважна термодинамічна система тотожних нерухомих частинок з енергіями  $\varepsilon_i$  характеризується температурою  $T$  і хімічним потенціалом  $\mu$ . Обчислити велику статистичну суму  $\Xi$ ,  $\Omega$ -потенціал, середню кількість частинок  $N = N(T, \mu)$ . З останньої формули визначити зв'язок між  $\mu$  та  $T$ . Порівняти із залежностями  $\mu = \mu(T)$ , знайденими під час розв'язання задач 65, 67, 68.
90. Довести, що  $\Omega = -P V$ .
91. Довести формулу  $P V = \frac{\alpha}{3} U$  для термодинамічної системи частинок, енергія яких  $\varepsilon$  пов'язана з імпульсом  $\mathbf{p}$  співвідношенням  $\varepsilon = C p^\alpha$ , де  $C$ ,  $\alpha$  — сталі (напр.,  $\varepsilon = \frac{1}{2m} p^2$  або  $\varepsilon = c p$ ).
92. Знайти формулу для хімічного потенціалу  $\mu$  невиродженого ідеального газу атомів. Обчислення провести: а) виходячи з термічного та калоричного рівнянь стану; б) для мікроканонічного ансамблю; в) для канонічного ансамблю атомів, що рухаються класично; г) для канонічного ансамблю атомів, що рухаються за законами квантової механіки. д) Для великого канонічного ансамблю атомів знайти зв'язок між хімічним потенціалом та середньою кількістю

частинок у системі. Порівняти формули, знайдені різними способами.

- 93.** Виразити хімічний потенціал  $\mu$  невиродженого ідеального атомного газу через середню довжину хвилі де Бройля  $\lambda_{\text{дБ}}$ . Переконатися, що за кімнатних температур  $\lambda_{\text{дБ}}^3 \ll v$ , де  $v$  — питомий об'єм, відношення  $\mu$  до теплової енергії  $kT$  — велика від'ємна величина ( $\mu < 0$ ,  $|\mu| \gg kT$ ).



### 3. СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА ВИРОДЖЕНИХ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ СИСТЕМ

#### 3.1. ОСНОВНІ ЗАКОНИ, ФОРМУЛИ ТА ПОНЯТТЯ

Виродженні ідеальні гази досліджують за допомогою формули для середнього числа заповнення стану  $\tau$  однієї частинки:

$$\langle n_\tau \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_\tau - \mu}{kT}\right) \pm 1}. \quad (46)$$

Формула (46) зі знаком „+” описує властивості фермі-частинок (або ферміонів, частинок з напівцілим спіном) і називається формулою *Фермі–Дірака*. Формула (46) зі знаком „–”, що описує властивості бозе-частинок (бозонів, частинок з цілим спіном), — формула *Бозе–Ейнштейна*.

Якщо  $\exp\left(-\frac{\mu}{kT}\right) \gg 1$ , то

$$\langle n_\tau \rangle = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_\tau}{kT}\right), \quad (47)$$

незалежно від квантових властивостей (спіну) частинок. Формулу (47) називають розподілом Больцмана [5] або *Максвелла–Больцмана* [5, 9, 6, 14]. Вона описує розподіл частинок по станах у статистично невинродженій термодинамічній системі. Зокрема, якщо  $\tau = s_z$ ,  $\mathbf{p}$  — сукупність проекції спіну  $s$  на напрямок  $z$  і імпульсу частинки  $\mathbf{p}$ , а  $\varepsilon_\tau = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2} m v^2$ , то з (47) отримаємо розподіл Максвелла:

$$f(\mathbf{v}) = C \exp\left(-\frac{m v^2}{2kT}\right), \quad (48)$$

де  $f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}$  — ймовірність того, що швидкість частинки лежить у межах від  $\mathbf{v}$  до  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ . Стала нормування  $C$  визначається з умови  $\iiint f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = 1$ .

Користуючись формулою (46), можна обчислити середню кількість частинок і внутрішню енергію системи:

$$N = \sum_{\tau} \langle n_{\tau} \rangle, \quad (49)$$

$$U = \sum_{\tau} \varepsilon_{\tau} \langle n_{\tau} \rangle, \quad (50)$$

Формули (49) і (50) дозволяють знайти термічне та калоричне рівняння стану системи. Зокрема, якщо енергія  $\varepsilon_{\tau}$  пов'язана з імпульсом частинки  $p$  співвідношенням  $\varepsilon_{\tau} = a p^n$ , де  $a$ ,  $n$  — сталі, наприклад,  $\varepsilon_{\tau} = c p$  або  $\varepsilon_{\tau} = p^2/(2m)$ , то термічне рівняння стану має такий вигляд:

$$P V = \frac{n}{3} U. \quad (51)$$

Для розрахунку фізичних величин у статистичній фізиці часто використовують табличні значення інтегралів

$\int_0^{\infty} \frac{t^{\alpha-1} dt}{e^t + \kappa}$ , де  $\kappa = 0, \pm 1$ . Якщо  $\kappa = 0$ , то

$$\int_0^{\infty} t^{\alpha-1} e^{-t} dt = \Gamma(\alpha), \quad (52)$$

де  $\Gamma$  — гамма-функція. Основні властивості гамма-функції:

$$\Gamma(x+1) = x \Gamma(x); \quad (53)$$

$$\Gamma(1) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}. \quad (54)$$

Якщо  $\kappa = -1$ , то

$$\int_0^{\infty} \frac{t^{\alpha-1} dt}{e^t - 1} = \Gamma(\alpha) \zeta(\alpha), \quad (55)$$

де  $\zeta(\alpha)$  — дзета-функція Рімана, значення якої наведено у

табл. 4. За означенням,  $\zeta(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{\alpha}}$ . Якщо  $\kappa = +1$ , то

$$\int_0^{\infty} \frac{t^{\alpha-1} dt}{e^t + 1} = \Gamma(\alpha) \zeta(\alpha) (1 - 2^{1-\alpha}). \quad (56)$$

Таблиця 4. Значення  $\zeta$ -функції

$\alpha$	3/2	2	5/2	3	4
$\zeta(\alpha)$	2,612	$\frac{1}{6} \pi^2 \simeq 1,645$	1,341	1,202	$\frac{1}{90} \pi^4 \simeq 1,082$

У теорії виродженого електронного газу в металах (А. Зоммерфельд, 1928) обчислюється інтеграл вигляду

$$Y(T) = \int_0^{\infty} \frac{y(\varepsilon) d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) - 1}. \quad (57)$$

Відповідно до розвинення Зоммерфельда маємо

$$Y(T) \simeq Y(0) + \delta Y(T), \quad (58)$$

де

$$Y(0) = \int_0^{\infty} y(\varepsilon) d\varepsilon, \quad \delta Y(T) = \zeta(2) (kT)^2 y'(\mu). \quad (59)$$

Деякі задачі можна розв'язати, використовуючи такі формули:

$$- \int_0^{\infty} y(\varepsilon) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \simeq y(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 y''(\mu), \quad (60)$$

$$- \int_0^{\infty} y(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \simeq \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 y'(\mu), \quad (61)$$

$$\text{де } f_0 = \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad \mu \gg kT.$$

## 3.2. ЗАДАЧІ

### 3.2.1. Властивості електронів у металах

### Приклад 1

Повне число електронів у системі  $N$ . Густина електронних станів  $D = \text{const}$ , якщо  $\varepsilon > 0$  і  $D = 0$ , якщо  $\varepsilon < 0$ . Обчислити енергію Фермі  $\mu_0$  при 0 К. Встановити умову відсутності виродження системи. Показати, що в випадку сильного виродження питома теплоємність пропорційна  $T$ .

### Розв'язок

Оскільки, при 0 К електрони займають всі енергетичні рівні аж до  $\varepsilon = \mu_0$ , то

$$D\mu_0 = N, \quad \mu_0 = N/D.$$

Хімічний потенціал  $\mu$  визначається із умови

$$N = D \int_0^{\infty} \frac{d\varepsilon}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}. \quad (62)$$

Умова відсутності виродження має вигляд  $e^{-\beta\mu} \gg 1$ . У випадку її виконання

$$N/D = \int_0^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} d\varepsilon = \frac{e^{\beta\mu}}{\beta}.$$

Тепер умову відсутності виродження запишемо так

$$\frac{N}{DkT} \ll 1.$$

Таким чином, повне число електронів  $N$  є малим порівняно з числом енергетичних рівнів в інтервалі енергії шириною  $kT$ , тобто  $N \ll DkT$ , де  $DkT$  – число станів в інтервалі  $kT$ .

У випадку  $\beta\mu \gg 1$  із формули (62) отримуємо

$$\begin{aligned}
 N &= D \left[ \int_0^\mu d\varepsilon - \int_0^\mu \left( 1 - \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon-\mu)}} \right) d\varepsilon + \int_\mu^\infty \frac{d\varepsilon}{1 + e^{\beta(\varepsilon-\mu)}} \right] = \\
 &= D \left[ \mu - \int_0^\mu \frac{d\varepsilon}{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} + \int_\mu^\infty \frac{d\varepsilon}{1 + e^{\beta(\varepsilon-\mu)}} \right] \approx \\
 &\approx D \left[ \mu - \int_0^\infty \frac{dy}{1 + e^{\beta y}} + \int_0^\infty \frac{dy}{1 + e^{\beta y}} \right] = D\mu.
 \end{aligned}$$

Аналогічно отримується вираз для внутрішньої енергії

$$\begin{aligned}
 U &= \int_0^\infty \frac{D\varepsilon d\varepsilon}{1 + e^{\beta(\varepsilon-\mu)}} = \\
 &= D \left[ \int_0^\mu \varepsilon d\varepsilon - \int_0^\mu \frac{\varepsilon d\varepsilon}{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} - \int_\mu^\infty \frac{\varepsilon d\varepsilon}{1 + e^{\beta(\varepsilon-\mu)}} \right] \approx \\
 &\approx D \left[ \frac{1}{2}\mu^2 + 2(kT)^2 \int_0^\infty \frac{x dx}{1 + e^x} \right] = \frac{1}{2}D\mu^2 + \frac{\pi^2}{6}D(kT)^2.
 \end{aligned}$$

Враховуючи, що  $N = D\mu$ , легко бачити, що перший доданок у виразі для  $U$  не залежить від температури, так що при низьких температурах

$$\frac{dU}{dT} \approx \frac{\pi^2}{3}Dk^2T.$$

## Приклад 2

Обчислити енергію Фермі  $\mu$  і внутрішню енергію  $U$  ідеального фермі-газу, що складається з частинок зі спіном  $1/2$ , з точністю до членів порядку  $T^4$  у випадку достатньо сильного виродження.

## Розв'язок

Густина станів у випадку вільних частинок, що займають об'єм  $V$ , має вигляд

$$D(\varepsilon) = \frac{2V}{h^3} \frac{d}{d\varepsilon} \int_0^\varepsilon 4\pi p^2 dp = 2 \cdot 2\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}, \quad \text{де } p^2 = 2m\varepsilon.$$

Множник 2 виник через спінове виродження. При 0 К повністю зайняті всі енергетичні рівні аж до рівня  $\varepsilon = \mu_0$ , який визначається співвідношенням

$$\int_0^{\mu_0} D(\varepsilon) d\varepsilon = 4\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\mu_0} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{8\pi}{3} V \left( \frac{2m\mu_0}{h^2} \right)^{3/2} = N.$$

Звідки

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3},$$

де  $N$  – повне число частинок в системі. Таким чином

$$D(\varepsilon) = \frac{3N\varepsilon^{1/2}}{2\mu_0^{3/2}}.$$

У випадку скінченних температур необхідно рахувати так

$$\int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{2} N \mu_0^{-3/2} \int_0^\infty f(\varepsilon) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = N.$$

Зазначимо, що для довільної неперервної і повторно диференційовної в точці  $\varepsilon = \mu$  функції  $g(\varepsilon)$ , яка достатньо повільно змінюється на інтервалі  $|\varepsilon - \mu| \lesssim kT$ , справедливо

$$\int_{\varepsilon_0}^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{\varepsilon_0}^\mu f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (kT)^4 g'''(\mu) + \dots \quad (63)$$

Поклавши в вище наведеній формулі  $\varepsilon_0 = 0$  і  $g(\varepsilon) = \varepsilon^{1/2}$ , отримаємо

$$\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \frac{7\pi^4}{640} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^4 + \dots \right] = 1,$$

або

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_0 \left( 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \frac{7\pi^4}{640} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^4 + \dots \right)^{-2/3} = \\ &= \mu_0 \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \frac{\pi^4}{720} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^4 + \dots \right). \end{aligned}$$

Таким чином, в першому наближенні маємо

$$\mu = \mu_0 \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 \right)$$

і в другому наближенні

$$\mu = \mu_0 \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 - \frac{\pi^4}{80} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4 \right). \quad (64)$$

Звідси вираз для внутрішньої енергії

$$U = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{2} N \mu_0^{-3/2} \int_0^\infty f(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} d\varepsilon.$$

Покладаючи в (63) функцію  $g(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2}$ , знаходимо

$$U = \frac{3}{5} N \left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2} \mu \left( 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 - \frac{7\pi^4}{384} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^4 + \dots \right)$$

Враховуючи (64), отримуємо

$$U = \frac{3}{5} N \mu_0 \left( 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 - \frac{\pi^4}{16} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4 + \dots \right) \quad (65)$$

### Приклад 3

Показати, що рівняння стану ідеального фермі-газу має вигляд  $PV = 2U/3$  та отримати формулу для стискуваності в випадку сильного виродження. Оцінити стискуваність кристалічного натрію, вважаючи, що на кожний атом натрію приходить по одному вільному електрону. Атомна вага натрію 23, густина  $0.97 \text{ г/см}^3$ .

### Розв'язок

За допомогою великої статистичної суми  $\Xi$  отримаємо

$$pV = kT \ln \Xi = kT \int_0^{\infty} D(\varepsilon) \ln(1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon)}) d\varepsilon,$$

де  $\beta = 1/(kT)$ . Для вільних електронів

$$D(\varepsilon) = C\varepsilon^{1/2}, \quad N = \frac{2}{3}C\mu_0^{3/2}, \quad \mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}.$$

Інтегруючи частинами, матимемо

$$\begin{aligned} pV &= \frac{3NkT}{2\mu_0^{3/2}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \ln(1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon)}) d\varepsilon = \\ &= \frac{3NkT}{2\mu_0^{3/2}} \left[ \frac{2}{3} \varepsilon^{5/2} \ln(1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon)}) \Big|_0^{\infty} + \frac{2\beta}{3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon)}} \right] = \\ &= \frac{N}{\frac{3}{2}\mu_0} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{3} \int_0^{\infty} \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{3} U. \end{aligned}$$

Згідно результату (65) попередньої задачі у випадку сильного виродження

$$U = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 - \frac{\pi^4}{16} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^4 + \dots \right]$$



звідки випливає

$$p = \frac{2}{5} \frac{\mu_0}{v} + \frac{\pi^2}{6} \frac{k^2 T^3}{\mu_0 v} + \dots,$$

де  $v = V/N$ . Враховуючи, що  $\mu_0 \sim V^{-2/3}$ , знаходимо вираз для стискуваності

$$\begin{aligned} \kappa &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v(\partial p/\partial v)_T} = \left[ \frac{2}{3} \frac{\mu_0}{v} + \frac{\pi^2}{18} \frac{k^2 T^2}{\mu_0 v} + \dots \right]^{-1} = \\ &= \frac{3v}{2\mu_0} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{18} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right]. \end{aligned}$$

При 0 K маємо

$$\kappa_0 = \frac{3v}{2\mu_0} = \frac{3V_A}{2N_0} \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{8\pi V_A}{3N_0} \right)^{2/3} = 0.597 V_A^{5/3} \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин},$$

для  $V_A = 23/0.97 \text{ см}^3$  отримуємо  $\kappa_0 = 11.7 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$ .

#### Приклад 4

Розглянемо зразок металу, що містить  $N$  атомів. Хімічний потенціал системи електронів рівний  $\mu$ , енергетична зона, що містить  $2N$  електронних рівнів  $\varepsilon_i$ , зайнята  $2N - N'$  електронами. Показати, що ці електрони дають такий самий внесок у термодинамічні характеристики, як і електронний газ з енергетичними рівнями  $-\varepsilon_i$  та хімічним потенціалом  $-\mu$ .

#### Розв'язок

Термодинамічні властивості вільного електронного газу із  $2N - N'$  електронів, що знаходяться в розглядуваній нами енергетичній зоні, визначаються вільною енергією Гельмгольца

$$\begin{aligned} F &= (2N - N')\mu - kT \sum_i \ln(1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}), \\ 2N - N' &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_i \ln(1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}). \end{aligned}$$

Ці два вирази за допомогою тотожних перетворень приводяться до вигляду

$$\begin{aligned} F &= (2N - N')\mu - kT \sum_i \ln(1 + e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}) - \sum_i (\mu - \varepsilon_i) = \\ &= \sum_i \varepsilon_i - N'\mu - kT \sum_i \ln(1 + e^{\beta(-\mu - (-\varepsilon_i))}). \end{aligned} \quad (66)$$

та

$$\begin{aligned} 2N - N' &= \sum_i \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}} = \sum_i \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}\right) = \\ &= 2N - \sum_i \frac{1}{1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}. \end{aligned}$$

Звідки

$$N' = \sum_i \frac{1}{1 + e^{\beta(-\varepsilon_i - (-\mu))}}. \quad (67)$$

У виразі (66) величина  $\sum_i \varepsilon_i$  є сталою, тому вона не впливає на термодинамічні властивості і її можна опустити, вибравши новий початок відліку енергії. Незавжди бачити, що вирази (66) і (67) дійсно визначають вільну енергію Гельмгольца для системи електронів з рівнями енергії  $-\varepsilon_i$  і хімічним потенціалом  $-\mu$ .

### Задачі для самостійного опрацювання

- 94.** Порівняти такі характеристики невиродженого та повністю виродженого ідеальних електронних газів: а) залежності від енергії середніх чисел заповнення одночастинкових станів; б) хімічні потенціали  $\mu$ ; в) середні кінетичні енергії частинок,  $\langle \varepsilon \rangle$ ; г) добутки  $n \lambda_{\text{дБ}}^3$ , де  $n = N/V$ ,  $\lambda_{\text{дБ}}$  — середня довжина хвилі де Бройля; д) кількість ударів частинок об одиницю поверхні, що обмежує газ, за одиницю часу,  $\nu$ .

*Вказівка:* Характеристики невиродженого газу було знайдено під час розв'язуванні задач 56, 57, 88.

- 95.** Обчислення суми  $\sum_{\tau} f(\varepsilon_{\tau})$  за  $\tau$  одного електрона ідеального електронного газу зводиться до обчислення інтеграла:

$$\sum_{\tau} f(\varepsilon_{\tau}) = V \int f(\varepsilon_{\tau}) D(\varepsilon_{\tau}) d\varepsilon_{\tau}, \quad (68)$$

де  $D(\varepsilon_{\tau})$  — густина станів електрона. Зокрема, якщо в (68) підставити  $f(\varepsilon_{\tau}) = \delta(\varepsilon_{\tau} - \varepsilon)$ , отримаємо

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_{\tau} \delta(\varepsilon_{\tau} - \varepsilon).$$

а) Визначити  $D(\varepsilon)$  для ідеального газу електронів, що рухаються в об'ємі. б) Який вигляд матиме  $D(\varepsilon)$ , якщо електрони рухаються у площині? в) Визначити густину станів електрона  $D_1(\varepsilon)$  в одновимірному металевому дроді. Як залежить від швидкості добуток  $v$  на  $D_1(\varepsilon)$ ?

- 96.** Знайти енергію Фермі та температуру виродження двовимірного електронного газу.

- 97.** Знайти зв'язок між хімічним потенціалом  $\mu$  і енергією Фермі  $\varepsilon_F$  вільних електронів у металі.

- 98.** Знайти тиск повністю виродженого електронного газу.

а) Обчислення провести за допомогою формули (51).

б) Розглянути зіткнення електронів з поверхнею і знайти кількість руху, що передається за одиницю часу одиничній площі поверхні:  $P = n \langle (2m v_z) \cdot v_z \rangle \Big|_{v_z > 0}$ .

- 99.** Дослідити температурну залежність питомої теплоємності виродженого ідеального електронного газу. Обчислити  $c_V$  :

а) для  $T \ll T_0$ , де  $T_0$  — температура виродження;

б) у випадку  $\exp\left(-\frac{\mu}{kT}\right) \gg 1$ , коли  $\left[\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1\right]^{-1} \simeq \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right) - \exp\left(2\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right)$ .

в) Знайти питому внутрішню енергію  $u$  для  $T = T_0$ .

- 100.** Одна частина посудини заповнена повністю виродженим ідеальним газом фермі-частинок  $A_1$ , а друга частина —

повністю виродженим ідеальним газом фермі-частинок  $A_2$  ( $A_1$  і  $A_2$  різні, але мають як завгодно близькі властивості). Кількість частинок кожного сорту, їх температура і тиск однакові,  $N_1 = N_2 = N$ ,  $T_1 = T_2 \simeq 0$ ,  $P_1 = P_2 = P^{(0)}$ . Як зміниться сумарна внутрішня енергія і тиск після ізотермічного змішування газів? Енергія  $\varepsilon$  частинки  $i$ -го газу залежить від її імпульсу  $p$ , як:

$$\text{а) } \varepsilon(p) = \frac{1}{2m_i} p^2, \text{ де } m_1 \simeq m_2 = m;$$

$$\text{б) } \varepsilon(p) = c_i p, \text{ де } c_1 \simeq c_2 = c.$$

(Порівняти цю задачу із задачею 42).

- 101.** Обчислити парамагнітну сприйнятливість електронів у металі для  $T = 0$  і  $T > 0$ . Густина станів електронів —  $D(\varepsilon)$ .
- 102.** У зірках, які називають білими карликами, електронний газ можна вважати ідеальним і сильно виродженим (Р. Фуллер, 1926) із середньою кінетичною енергією частинки від  $10^4$  до  $10^6$  еВ. Порівняти цю енергію з масою спокою електрона  $m_e c^2$ . Обчислити теплоємність і тиск виродженого ультрарелятивістського фермі-газу (газу, у якому енергія  $\varepsilon$  фермі-частинок залежить від імпульсу  $p$  як  $\varepsilon = cp$ ).
- 103.** На початку XX ст. було відомо, що розжарені метали випромінюють електрони. О. Річардсон дослідив явище термоелектронної емісії в умовах високого вакууму. За ці дослідження в 1928 р. його було нагороджено Нобелівською премією. Отримати формулу Річардсона для сили струму термоелектронної емісії:

$$I = C T^2 \exp \left( -\frac{\phi}{kT} \right). \quad (69)$$

Визначити теоретичні значення величин  $C$  і  $\phi$ .

*Вказівки:* 1) Вважати, що електрон вилетить з металу, якщо долетить до його поверхні, і буде виконуватися умо-

ва

$$\frac{p_z^2}{2m_e} > W, \quad (70)$$

де  $p_z$ ,  $m_e$  — проекція імпульсу електрона на перпендикуляр до поверхні та маса електрона, відповідно,  $W$  — енергія зв'язку електрона в металі; 2) Врахувати, що робота виходу електрона з металу перевищує теплову енергію  $kT$  на декілька порядків величини.

- 104.** Визначити температурну залежність струму термоелектронної емісії, припускаючи, що електрон вилітає з поверхні металу, коли його кінетична енергія перевищує енергію зв'язку:

$$\frac{p^2}{2m_e} > W. \quad (71)$$

Порівняти відповідь із формулою (69).

- 105.** Між двома зразками металу існує контакт площею  $\mathfrak{S}$  і довжиною  $L$ . Обчислити коефіцієнт електропровідності  $\sigma$  та обернений електричний опір контакту  $\frac{1}{R} = \frac{\sigma \mathfrak{S}}{L}$ . Вважати, що ширина контакту мала, отже, усі електрони, які налітають на контакт, можуть без перешкод рухатися далі. Газ електронів вважати повністю виродженим.
- 106.** Два зразки металу з'єднані каналом — одновимірним металевим провідником, що може проводити електричний струм. Скориставшись розв'язком задачі 95 (в), обчислити електричний опір цього каналу.

### 3.2.2. Властивості електронів у напівпровідниках

#### Приклад 1

Вивести формулу для середнього числа електронів на  $N_D$  донорних рівнях в напівпровіднику  $n$ -типу, в якому домішкові рівні лежать на відстані  $E_D$  від дна зони провідності, вважаючи, що домішковий рівень не може бути зайнятий двома електронами одночасно.

## Розв'язок

Побудуємо статистичну суму  $\Xi_D$  для підсистеми електронів, розподілених по  $N_D$  донорних рівнях. Можливі три стани донорного рівня: рівень не зайнятий, рівень зайнятий електроном з додатнім спіном, рівень зайнятий електроном з від'ємним спіном. Енергія кожного зайнятого стану рівна  $-E_D$ . Припускаючи, що донорні рівні не залежать один від одного, маємо

$$\Xi_D = \left[ 1 + 2\lambda e^{\frac{E_D}{kT}} \right]^{N_D},$$

де  $\lambda = e^\mu/kT$  – абсолютна активність для електронів. Середнє число електронів, розподілених по  $N_D$  донорних рівнях, дорівнює

$$\bar{N} = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_T = kT \frac{\partial \ln \Xi_D}{\partial \mu} = kT \frac{\partial \lambda}{\partial \mu} \frac{\partial \ln \Xi_D}{\partial \lambda} = \lambda \frac{\partial \ln \Xi_D}{\partial \lambda}.$$

Звідки

$$n_D = \lambda \frac{\partial \ln \Xi_D}{\partial \lambda} = \frac{2\lambda e^{\frac{E_D}{kT}}}{1 + 2\lambda e^{\frac{E_D}{kT}}} N_D = \frac{N_D}{\frac{1}{2}e^{-(E_D+\mu)/kT} + 1}.$$

## Приклад 2

Якщо враховувати спін електрона, кожному донорному рівню в напівпровіднику треба поставити у відповідність два електронні стани. Проте кулонівська взаємодія між електронами перешкоджає одночасному заповненню рівня двома електронами. Визначити магнітну сприйнятливість системи електронів на донорних рівнях, вважаючи, що на донорному рівні може перебувати не більше ніж один електрон.

## Розв'язок

Велика статистична сума для електронів, що знаходяться на  $N_D$  донорних рівнях, має вигляд

$$\Xi = \left\{ 1 + \lambda \left[ e^{\frac{E_D - \mu_B H}{kT}} + e^{\frac{E_D + \mu_B H}{kT}} \right] \right\}^{N_D} = \left[ 1 + 2\lambda e^{\frac{E_D}{kT}} \operatorname{ch} \frac{\mu_B H}{kT} \right]^{N_D}.$$

Три доданки в фігурних дужках відповідають незаповненому стану, стану з електроном з додатним спіном, і стану з електроном з від'ємним спіном. Тут  $\lambda = e^\mu/kT$  – абсолютна активність. Енергія відраховується від дна зони провідності. Енергія електрона на донорному рівні дорівнює  $-E_D + \mu_B H$  або  $-E_D - \mu_B H$  в залежності від знаку спіна. Згідно з термодинамічного означення намагніченості одиниці об'єму

$$M = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_T = kT \frac{\partial \ln \Xi}{\partial H} = N_D \mu_B \frac{2\lambda e^{\frac{E_D}{kT}} \operatorname{sh} \frac{\mu_B H}{kT}}{1 + 2\lambda e^{\frac{E_D}{kT}} \operatorname{ch} \frac{\mu_B H}{kT}},$$

де використано співвідношення  $\Omega = -kT \ln \Xi$ . Для малих  $H$  отримуємо магнітну сприйнятливість на одиницю об'єму

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N_D \mu_B^2}{kT} \frac{1}{\frac{1}{2} e^{-(E_D + \mu)/kT} + 1} = \frac{n_D \mu_B^2}{kT},$$

де  $n_D$  – середнє число електронів на  $N_D$  донорних рівнях (див. попередній приклад).

### Приклад 3

Розглянемо напівпровідник, що містить  $N$  акцепторів на одиницю об'єму, а акцепторні рівні лежать на відстані  $E_A$  від краю валентної зони. Знайти температурну залежність густини дірок, що виникають в заповненій зоні, вважаючи густину акцепторів достатньо малою, щоб систему дірок можна було вважати невиродженою. Вважати, що на кожному акцепторному рівні може знаходитись лише один електрон.

### Розв'язок

Використовуючи міркування аналогічні наведеним в Прикладі 1 запишемо число електронів на акцепторних рівнях в одиниці об'єму як

$$n_A = \frac{N_A}{\frac{1}{2} e^{(E_A - \mu)/kT} + 1}.$$

Число електронів у валентній зоні в одиниці об'єму рівне

$$n = \int_0^\infty \frac{2D(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{-(\varepsilon + \mu)/kT} + 1},$$

де  $D(\varepsilon)$  – густина станів з енергією  $-\varepsilon$  без врахування спінового виродження. Число дірок у валентній зоні в одиниці об'єму визначається виразом

$$p = \int_0^{\infty} 2 \left\{ 1 - \frac{1}{e^{-(\varepsilon+\mu)/kT} + 1} \right\} D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\infty} \frac{2D(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{(\varepsilon+\mu)/kT} + 1}.$$

Якщо вважати систему дірок невинродженою, знехтуємо одиницею під інтегралом в знаменнику і матимемо

$$p = 2e^{-\frac{\mu}{kT}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} D(\varepsilon) d\varepsilon.$$

За означенням  $D(\varepsilon)$ , матимемо  $D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3}$ . Враховуючи, що  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m_h}$ , де  $m_h$  – ефективна маса дірки, для  $D(\varepsilon)$  матимемо

$$D(\varepsilon) = 4\sqrt{2}\pi V m_h^{3/2} \varepsilon^{1/2} h^{-3}.$$

Тоді

$$p = 2 \left( \frac{2\pi m_h kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu}{kT}} \equiv N_c e^{-\frac{\mu}{kT}}.$$

З умови електронейтральності маємо рівність числа дірок у валентній зоні числу електронів на акцепторних рівнях  $p = n_A$  або

$$p = N_c e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{N_A}{\frac{1}{2} e^{(E_A - \mu)/kT} + 1}.$$

Звідки, виключаючи множник  $e^{-\frac{\mu}{kT}}$ , при низьких температурах маємо

$$p = (2N_c N_A)^{1/2} e^{-\frac{E_A}{2kT}},$$

а при високих температурах

$$p \sim N_A.$$



## Задачі для самостійного опрацювання

- 107.** Обчислити парамагнітну сприйнятливість електронів провідності напівпровідника.
- 108.** Визначити середню кількість частинок на донорному електронному енергетичному рівні, що може бути зайнятий лише одним електроном.
- 109.** Показати, що для напівпровідника  $n$ -типу, донорні домішкові рівні якого лежать на відстані  $\varepsilon_d$  від дна зони провідності, виконується співвідношення

$$\frac{N_d - n_d}{n_d} n = \frac{1}{2} N_e \exp\left(-\frac{\varepsilon_d}{kT}\right), \quad (72)$$

де  $N_d$ ,  $n_d$ , і  $n$  — концентрація донорних рівнів, електронів на донорних рівнях і в зоні провідності, відповідно,  $N_e = 2(2\pi m_e kT/h^2)^{3/2}$ ;  $m_e$  — ефективна маса електронів у зоні провідності. Електронний газ вважати невиродженим.

- 110.** Дослідити температурну залежність хімічного потенціалу і концентрації носіїв струму в домішковому напівпровіднику  $p$ -типу в режимах: а) слабкої іонізації домішок; б) сильної іонізації домішок; в) власної провідності. Порівняти нахили лінії, яка зображає залежність  $\ln p$  від  $1/(kT)$  у цих режимах.
- 111.** Дослідити температурну залежність хімічного потенціалу і концентрації носіїв струму в домішковому напівпровіднику  $n$ -типу в режимах: а) слабкої іонізації домішок; б) сильної іонізації домішок; в) власної провідності. Порівняти нахили лінії, яка зображає залежність  $\ln n$  від  $1/(kT)$  у цих режимах.
- 112.** Оцінити кількість домішкових атомів, яку потрібно додати у власний напівпровідник для того, щоб перемістити його хімічний потенціал із середини забороненої зони до дна зони провідності. Ширина забороненої зони дорівнює 1 еВ,  $T = 300$  К, ефективна маса дірки  $m_p = 0,05 m_e$ , де  $m_e$  — маса вільного електрона.

- 113.** У кристалічній ґратці, яка складається з  $N$  атомів, невелика кількість,  $n$ , атомів ( $1 \ll n \ll N$ ) переходить у міжвузля, кількість міжвузельних положень атомів —  $N'$ . Показати, що в стані рівноваги за температури  $T$  :

$$n = \sqrt{N N'} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{2kT}\right),$$

де  $\varepsilon$  — енергія, необхідна для переходу атома у міжвузля.

### 3.2.3. Конденсація Бозе–Ейнштейна

#### Приклад 1

Розглянемо ідеальний бозе-газ, що складається з  $N$  частинок, які знаходяться у об'ємі  $V$ . Позначимо  $N_0$  — число частинок у нижньому одночастинковому стані (імпульс  $\mathbf{p} = 0$ ), а  $N'$  — число частинок в більш високих станах ( $\mathbf{p} \neq 0$ ). Показати, що при температурах нижчих деякого критичного значення  $T_c$  величина  $N_0$  є порівняною з  $N$ , а хімічний потенціал  $\mu$  рівний нулю (бозе-ейнштейнівська конденсація).

#### Розв'язок

Позначимо одночастинкові рівні енергії  $\varepsilon_i$ . Маємо

$$N = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}, \quad \beta = \frac{1}{kT},$$

або

$$N = N_0 + N', \quad N_0 = \frac{g_0}{e^{-\beta\mu} - 1}, \quad N' = \sum_{i \neq 0} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1},$$

де  $g_0$  — кратність виродження нижнього енергетичного стану  $\varepsilon_0 = 0$ , яку можна вважати рівною одиниці. Використовуючи вираз для густини станів для вільних частинок  $D(\varepsilon) =$

$2\pi V(2m/h^2)^{3/2}\varepsilon^{1/2}$ , перепишемо суму для  $N'$  через інтеграл

$$\begin{aligned} N' &= 2\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} = \\ &= V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x-\beta\mu} - 1} = \\ &= V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} F_{3/2}(\alpha), \quad \alpha = -\beta\mu. \end{aligned}$$

При інтегруванні не враховується стан з  $\varepsilon_0 = 0$ , оскільки густина станів пропорційна  $\sqrt{\varepsilon}$  і обертається в нуль, і саме тому необхідно виділяти  $N_0$  з  $N$ . Функція

$$F_{3/2}(\alpha) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x-\beta\mu} - 1} = \sum_{n=1}^\infty \frac{e^{-n\alpha}}{n^{3/2}},$$

визначена, як видно з розкладу в ряд, при  $\alpha = -\beta\mu \geq 0$ , і монотонно спадає

$$F_{3/2}(\alpha) \leq F_{3/2}(0) = \sum_{n=1}^\infty n^{-3/2} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,612.$$

Звідки

$$N' \leq V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \equiv N'_{max}(T).$$

Таким чином, існує верхня межа для числа частинок у вищих енергетичних станах  $N'_{max}(T)$ , і ця межа знижується з пониженням температури. Коли  $N'_{max}(T)$  стає меншим за повне число частинок  $N$ , решта  $N - N'_{max}(T)$  частинок переходить в стан з енергією  $\varepsilon_0 = 0$ . Критична температура  $T_c$  визначається з умови  $N = N'_{max}(T_c)$  або

$$\frac{N}{V} = \left( \frac{2\pi mkT_c}{h^2} \right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right),$$

що відповідає  $\mu = 0$ . Нижче цієї критичної температури хімічний потенціал залишається рівним нулю, а числа частинок на вищих енергетичних рівнях і на основному енергетичному рівні дорівнюють відповідно

$$N' = N \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2}, \quad N_0 = N \left\{ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right\}.$$

## Приклад 2

Показати, що у випадку двовимірного ідеального бозе-газу бозе-енштейнівська конденсація не відбувається.

## Розв'язок

Енергетичні рівні частинок ідеального газу, що займають двовимірну область розміром  $L_x \times L_y$ , мають вигляд

$$\varepsilon(k_x, k_y) = \frac{\hbar(k_x^2 + k_y^2)}{2m},$$

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L_x}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L_y}, \quad n_x, n_y = 0, \pm 1, \dots$$

Скористаємося формулою

$$N = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}.$$

Де  $N$  – повне число частинок,  $\mu$  – хімічний потенціал, а підсумовування ведеться по всіх можливих енергетичних рівнях. Вважаючи  $L_x$  і  $L_y$  достатньо великими, можна замінити підсумовування інтегруванням по площині  $k_x k_y$ :

$$N = \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_x dk_y}{\exp \left[ \beta \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right] - 1}, \quad k_x^2 + k_y^2 = k^2.$$

Переходячи до полярних координат, маємо

$$\begin{aligned} N &= \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2} 2\pi \int_0^\infty \frac{k dk}{\exp \left[ \beta \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right] - 1} = \\ &= 2\pi L_x L_y \frac{m}{\hbar^2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1}. \end{aligned}$$

Звідси видно, що  $\alpha = -\beta\mu \geq 0$ , а отже  $\mu \leq 0$ , інакше інтеграл розбігається. Інтеграл є елементарним і може бути обчислений користуючись заміною  $t = e^{\beta\varepsilon + \alpha}$ . Звідки

$$N = 2\pi L_x L_y \frac{m}{\hbar^2} \ln \left[ \frac{e^\alpha}{e^\alpha - 1} \right]$$

Права частина отриманого виразу монотонно спадає з ростом  $\alpha$ . Але при  $\alpha \rightarrow 0$ , на відміну від трьохвимірного випадку,  $N \rightarrow \infty$ . Таким чином, у збуджених станах може знаходитись як завгодно багато частинок і бозе-енштейнівська конденсація не має місця.

### Приклад 3

Показати, що внутрішня енергія ідеального бозе-газу у випадку слабого виродження має вигляд

$$E = \frac{3}{2} kTV \left( \frac{2\pi m kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{l\mu/kT}}{l^{5/2}},$$

де  $\mu$  – хімічний потенціал.

### Розв'язок

Внутрішню енергію будемо шукати, користуючись формулою

$$E = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}.$$

Переходячи від суми до інтегралу, отримаємо

$$E = 2\pi V \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1}.$$

У випадку слабого виродження ( $\mu < 0$ ) можна розкласти підінтегральну функцію в ряд по  $e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \ll 1$ :

$$\begin{aligned} E &= 2\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} e^{l\beta(\mu-\varepsilon)} d\varepsilon = \\ &= 2\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} (kT)^{5/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{5/2}} e^{l\beta\mu} \int_0^{\infty} x^{3/2} e^{-x} dx = \\ &= \frac{3}{2} kTV \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{l\mu/kT}}{l^{5/2}}. \end{aligned}$$

### Задачі для самостійного опрацювання

- 114.** Дослідити температурну залежність теплоємності  $c_V$  бозе-газу за умови: а)  $T < T_0$ ; б)  $T \gg T_0$ , де  $T_0$  — температура бозе-конденсації. Знайти чисельне значення  $c_V$  за  $T = T_0$ . Побудувати графік залежності  $c_V(T)$  від  $T$ .
- 115.** Обчислити добуток  $n = N/V$  на  $\lambda_{\text{дБ}}^3$ , де  $\lambda_{\text{дБ}}$  — середня довжина хвилі де Бройля, для: а) ідеального фермі-газу за температури виродження; б) бозе-газу за температури бозе-конденсації.

Підтвердити або спростувати твердження [18]: „умова (бозе-ейнштейнівської конденсації) може бути виражена як обмеження на довжину хвилі де Бройля  $\lambda_{\text{дБ}}$  атома при заданій густині  $n$ :  $\lambda_{\text{дБ}}$  кожного атома має бути достатньо великою, щоб перекриватися з  $\lambda_{\text{дБ}}$  сусідніх атомів або, точніше,  $n \lambda_{\text{дБ}}^3 > 2,61$ ”.

- 116.** Знайти числове значення добутку  $n \lambda^3$ , де  $\lambda = 1/\sqrt{2\pi m kT_0}$ ,  $T_0$  — температура бозе-конденсації ідеального атомного газу.
- 117.** Атом рухається в кубі з довжиною сторони  $L$  за законами квантової механіки. Чому дорівнює довжина стоячої хвилі стану з мінімальною енергією?
- 118.** Нехай частинки ідеального бозе-газу мають внутрішню структуру, квант енергії їх внутрішнього руху дорівнює

$\varepsilon_1$ . Знайти температуру бозе-конденсації такого газу як функцію  $\varepsilon_1$ .

### **3.2.4. Термодинамічні властивості теплового випромінювання і твердого тіла**

#### **Приклад 1**

Енергетичний спектр фотонів має вигляд  $E(q) = c\hbar q$ , де  $q = |\mathbf{q}|$  ( $\mathbf{q}$  – хвильовий вектор фотона). Обчислити вільну енергію Гельмгольца, ентропію, внутрішню енергію фотонного газу та визначити тиск світла.

#### **Розв’язок**

Оскільки хімічний потенціал  $\mu$  фотонного газу рівний нулю, то вільна енергія Гельмгольца  $F = N\mu - pV$  стає рівною  $-pV$ . Тут  $p$  – тиск випромінювання,  $V$  – об’єм, зайнятий полем. Тоді можна записати

$$pV = kT \ln \Xi = -kT \sum_i \ln(1 - e^{\beta h \nu_i}).$$

Тут сума по  $i$  по суті є сумою по всіх можливих значеннях хвильового вектора  $\mathbf{q}$  і може бути замінена інтегруванням. Враховуючи два можливих напрямки поляризації фотонів, отримуємо, інтегруючи частинами

$$\begin{aligned} pV &= -kT \int_0^\infty \ln(1 - e^{\beta h c q}) \frac{2 \cdot 4\pi q^2 dq}{8\pi^3} V = \\ &= -\frac{V(kT)^4}{\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-x}) x^2 dx = \frac{V(kT)^4}{3\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \end{aligned}$$

де  $x = \beta h c q$ . Останній інтеграл рівний  $\pi^4/15$ , тому

$$pV = -F = V \frac{\pi^2(kT)^4}{45(\hbar c)^3} = \frac{4\sigma}{3c} VT^4,$$

де  $\sigma = \pi^2 k^4 / (60 \hbar^3 c^2)$  – стала Стефана-Больцмана. Тепер неважко отримати вирази для ентропії  $S$  та внутрішньої енергії  $U = F + TS$ :

$$S = \frac{16\sigma}{3c} VT^3, \quad U = \frac{4\sigma}{c} VT^4 = 3pV.$$

## Приклад 2

Отримати формулу Планка для теплового випромінювання в середовищі, показник заломлення  $n$  якого залежить від частоти  $\nu$  випромінювання.

### Розв'язок

У середовищі з показником заломлення  $n(\nu)$  хвильовий вектор випромінювання має вигляд  $q = 2\pi\nu n(\nu)/c$ . Число мод в інтервалі хвильових чисел від  $q$  до  $q + dq$  для електромагнітних коливань в середовищі об'єму  $V$  рівне  $Vq^2 dq / \pi^2$ . Переходячи до розподілу по частотах, отримаємо

$$dq = \frac{2\pi}{c} \left( n(\nu) + \nu \frac{dn(\nu)}{d\nu} \right) d\nu = \frac{2\pi n(\nu)}{c} \frac{d \ln[n(\nu)\nu]}{d \ln \nu} d\nu.$$

Таким чином, число станів, частоти яких лежать в інтервалі від  $q$  до  $q + dq$ , рівне

$$Vg(\nu)d\nu = \frac{V}{\pi^2} \left( \frac{2\pi n(\nu)}{c} \right)^3 \nu^2 \frac{d \ln[n(\nu)\nu]}{d \ln \nu} d\nu.$$

Помноживши цей вираз на середню енергію гармонічного осцилятора

$$\varepsilon(\nu, T) = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

отримаємо формулу Планка для теплового випромінювання

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi n^3(\nu) h \nu^3}{c^3} \frac{d \ln[n(\nu)\nu]}{d \ln \nu} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$



### Приклад 3

Електромагнітні хвилі в порожнині об'єму  $V$  перебувають у рівновазі з оточуючою її оболонкою при температурі  $T$ . Знайти зв'язок між інтенсивністю випромінювання, що виходить з невеликого отвору в стінці цієї порожнини, і довжиною хвилі випромінювання (формула випромінювання Планка).

### Розв'язок

Електромагнітні хвилі в порожнині утворюють систему незалежних гармонічних осциляторів. Позначимо число осциляторів з частотою в межах від  $\omega$  до  $\omega + d\omega$  через  $Vg(\omega)d\omega$ . Для порожнини у формі куба об'єму  $L^3$  число коливальних станів, хвильовий вектор  $\mathbf{q}$  яких потрапляє в елемент об'єму  $d\mathbf{q} = dq_x dq_y dq_z$ , буде рівним  $\frac{L^3}{8\pi^3} dq_x dq_y dq_z$ . Тоді, число станів, які лежать в інтервалі від  $q = |\mathbf{q}|$  до  $q + dq$ , рівне

$$\int_{q \leq \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2} \leq q + dq} \int \int \frac{L^3}{8\pi^3} dq_x dq_y dq_z = \frac{L^3}{8\pi^3} 4\pi q^2 dq = \frac{V}{2\pi^2} q^2 dq.$$

Виразивши цей результат через  $\omega$ , отримаємо число коливальних ступенів вільності у інтервалі частот від  $\omega$  до  $\omega + d\omega$  рівне  $\frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$ . Враховуючи, що кожному вектору  $\mathbf{q}$  відповідають два можливі напрямки поляризації, матимемо

$$g(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}.$$

Без врахування енергії нульових коливань середня енергія коливань осциляторів, що знаходяться в тепловій рівновазі при температурі  $T$ , рівна

$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Таким чином, віднесена до одиниці об'ємну енергія електромагнітних хвиль з частотою, що лежить в інтервалі від  $\omega$

до  $\omega + d\omega$ , матиме вигляд

$$u(\omega, T)d\omega = \varepsilon(\omega, T)g(\omega)d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Ввівши замість частоти  $\omega$  довжину хвилі  $\lambda = 2\pi c/\omega$ , знайдемо енергію електромагнітних хвиль з довжиною хвилі, що лежить в інтервалі від  $\lambda$  до  $\lambda + d\lambda$ :

$$u(\lambda, T)d\lambda = u(\omega, T)d\omega = \frac{8\pi\hbar c}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{\frac{\hbar c}{\lambda kT}} - 1}. \quad (73)$$

Отримане співвідношення називається формулою випромінювання Планка.

Вважатимемо, що теплова рівновага електромагнітних хвиль не порушиться, якщо зробити невеликий отвір у стінці порожнини. Нехай площа отвору рівна  $dS$ . Енергія, яка випромінюється за одиницю часу в тілесний кут  $d\Omega$  під кутом  $\theta$  до напрямку нормалі до  $dS$ , рівна

$$J(\lambda, T, \theta) d\lambda d\Omega dS = cu(\lambda, T)d\lambda \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} dS. \quad (74)$$

за умови, що враховується тільки внесок від електромагнітних хвиль з довжинами хвиль, що лежать в інтервалі від  $\lambda$  до  $\lambda + d\lambda$ . Права частина отриманого співвідношення розділена на  $4\pi$ , оскільки густина енергії  $u$  отримана з врахуванням всіх хвиль, що поширюються в різних напрямках. Очевидно, функція  $J(\lambda, T, \theta)$  є мірою інтенсивності випромінювання. Підставивши (73) в (74), отримаємо

$$J(\lambda, T, \theta) = \frac{2\hbar c^2}{\lambda^5} \frac{\cos \theta}{e^{\frac{\hbar c}{\lambda kT}} - 1}.$$

#### Приклад 4

Всередині ємності об'єму  $V$ , яка знаходиться в контактi з термостатом при температурі  $T$ , створено вакуум. Показати,

що тиск на стінки ємності, зумовлений тепловим випромінюванням всередині неї, рівний  $1/3$  від густини енергії теплового випромінювання.

### Розв'язок

У стаціонарному випадку число мод електромагнітних коливань з частотою в інтервалі від  $\omega$  до  $\omega + d\omega$  в об'ємі  $V$  буде рівним

$$Vg(\omega) d\omega = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3} d\omega.$$

Розглядаючи всю область частот, можна обчислити вільну енергію  $F(V, T)$

$$F(V, T) = -kT \ln Z = kT \int_0^\infty \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3} d\omega \cdot \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega}{2kT} \right),$$

де  $Z$  – статистична сума. Звідси матимемо

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -kT \int_0^\infty \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega \cdot \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega}{2kT} \right).$$

Після інтегрування матимемо

$$\begin{aligned} p &= -kT \frac{\omega^3}{3\pi^2 c^3} \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \Big|_0^\infty + \\ &\quad + kT \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{3\pi^2 c^3} \frac{\hbar}{2kT} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega}{2kT} = \\ &= \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \left( \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} \right) = \\ &= \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \varepsilon(\omega, T) = \frac{u}{3}, \end{aligned} \tag{75}$$

де  $\varepsilon(\omega, T)$  – середня енергія одного осцилятора з частотою  $\omega$ , відповідно  $u$  – повна енергія випромінювання в одиниці об'єму.

## Приклад 5

Коливальні рухи в твердому тілі описуються дисперсійною залежністю  $\omega = Aq^n$ . Вони дають внесок у питому теплоємність, оскільки при високій температурі відіграють роль теплових збуджень. Показати, що при низькій температурі питома теплоємність пропорційна  $T^{3/n}$ .

### Розв'язок

Число нормальних коливань з хвильовим вектором  $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$  в елементі об'єму  $d\mathbf{q} = dq_x dq_y dq_z$  тривимірного простору рівне  $V dq_x dq_y dq_z / (2\pi)^3$ . У відповідності до дисперсійної формули функція розподілу (спектральна функція)  $g(\omega)$  коливальних мод має вигляд

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi q^2 \left| \frac{d\omega}{dq} \right|^{-1} = \frac{V}{2\pi^2 n} A^{-3/n} \omega^{(3-n)/n}, \quad (\omega \leq \omega_c)$$

З боку високих частот спектр обрізається на частоті  $\omega_c$ , щоб узгодити число ступенів вільності з числом коливальних мод. Очевидно, теплоємність при сталому об'ємі рівна

$$\begin{aligned} C_V &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = k \int_0^\infty \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)^2} \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 g(\omega) d\omega = \\ &= k \int_0^\infty \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)^2} \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{V}{2\pi^2 n} A^{-3/n} \omega^{(3-n)/n} d\omega = \\ &= \frac{V A^{-3/n} k}{2\pi^2 n} \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^{3/n} \int_0^{T_c/T} \frac{\xi^{1+3/n} e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi. \end{aligned}$$

В останньому виразі  $\hbar\omega_c$  ми замінили на  $kT_c$ . При низьких температурах  $T \ll T_c$  інтегрування можна поширити до  $+\infty$ . Як видно, в цьому випадку  $C \sim T^{3/n}$ .

Зазначимо, що значення  $n = 1$  відповідає пружним хвилям у твердих тілах (коливанням ґратки), значення  $n = 2$  – хвилям намагніченості (спіновим хвилям), які виникають у феромагнітних речовинах.

## Приклад 6

У твердих тілах атоми коливаються з невеликими амплітудами відносно їх положень рівноваги. Дебай апроксимував ці нормальні коливання пружними коливаннями ізотропного суцільного середовища і запропонував, що число коливальних мод, тобто нормальних коливань  $g(\omega)d\omega$ , з частотами в інтервалі від  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ , рівне

$$g(\omega) = \begin{cases} \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega^2 \equiv \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3}, & \text{якщо } \omega < \omega_D, \\ 0, & \text{якщо } \omega > \omega_D. \end{cases}$$

Тут  $c_l$ ,  $c_t$  – швидкості повздовжніх і поперечних хвиль відповідно. Частота Дебая  $\omega_D$  визначається з умови

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N,$$

де  $N$  – число атомів і, відповідно,  $3N$  – число ступенів вільності. Обчислити на основі цієї моделі питому теплоємність твердого тіла. Дослідити її температурну залежність при високих та низьких температурах.

## Розв'язок

Статистична сума для гармонічного осцилятора з частотою  $\omega_j$  рівна

$$Z_j = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\hbar\omega_j/kT} = \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega_j}{2kT} \right)^{-1}.$$

Статистична сума системи незалежних гармонічних осциляторів з різними характеристичними частотами має вигляд  $Z = \prod_j Z_j$ , де осцилятори нумеруються індексом  $j$ . Тому, вільна енергія Гельмгольца буде рівна

$$F = -kT \ln Z = kT \sum_j \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega_j}{2kT} \right).$$

Позначимо число осциляторів з частотами в інтервалі від  $\omega$  до  $\omega + d\omega$  через  $g(\omega) d\omega$ . Тоді

$$F(T, V, N) = kT \int_0^{\infty} \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) g(\omega) d\omega,$$

де  $V$  – об'єм кристалу,  $N$  – число атомів у кристалі. Внутрішня енергія визначається із співвідношення

$$U = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \right]_{V, N} = \int_0^{\infty} \varepsilon(\omega, T) g(\omega) d\omega,$$

де  $\varepsilon(\omega, T)$  – середня енергія гармонічного осцилятора з частотою  $\omega$ :

$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Таким чином, теплоємність при сталому об'ємі буде рівна

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = k \int_0^{\infty} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)^2} \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 g(\omega) d\omega.$$

Поділивши цей вираз на масу кристалу, знайдемо питому теплоємність. Підставимо в отримане співвідношення вираз для  $g(\omega)$ , який використовується в наближенні Дебая, матимемо

$$\begin{aligned} C_V &= 3Nk \frac{3}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)^2} \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \omega^2 d\omega = \\ &= 3Nk \cdot 3 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^4 e^{\xi} d\xi}{(e^{\xi} - 1)^2} = 3Nk f \left( \frac{\Theta_D}{T} \right), \end{aligned} \quad (76)$$

де  $\xi = \frac{\hbar\omega}{kT}$ . Отриманий результат можна подати в вигляді функції від  $\Theta_D/T$ . Величина  $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k}$  називається характеристичною температурою Дебая, або просто температурою Дебая.

Зокрема, якщо  $T \gg \Theta_D$ , то  $\Theta_D/T \ll 1$  і  $\xi \ll 1$ . Як наслідок, підінтегральний вираз у (76) можна апроксимувати функцією  $\xi^2$ , оскільки  $\xi^4 e^\xi / (e^\xi - 1)^2 \approx \xi^2$ . Інтегрування дає наступний результат

$$C_V = 3Nk \cdot 3 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \xi^2 d\xi = 3Nk.$$

Це класичне значення теплоємності — відомий закон Дюлонга і Пті. При низьких температурах  $T \ll \Theta_D$  верхня межа в інтегралі (76) — дуже велике число і його можна замінити на нескінченність:

$$C_V \approx 3Nk \cdot 3 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{\xi^4 e^\xi d\xi}{(e^\xi - 1)^2} = 3Nk A \left( \frac{T}{\Theta_D} \right).$$

Таким чином, теплоємність  $C_V$  пропорційна  $T^3$ . Стала  $A$  визначається інтегралом

$$A = 3 \int_0^\infty \frac{\xi^4 e^\xi d\xi}{(e^\xi - 1)^2} = \frac{4}{5} \pi^4.$$

### Задачі для самостійного опрацювання

- 119.** Отримати формулу для енергії теплового випромінювання абсолютно чорного тіла

$$U = AT^4 V \quad (77)$$

та визначити зв'язок сталої Стефана–Больцмана  $\sigma = \frac{Ac}{4}$  із фундаментальними фізичними сталими: сталою Планка  $h$ , швидкістю світла у вакуумі  $c$ , сталою Больцмана  $k$ . Порівняти знайдене теоретичне значення  $\sigma$  з дослідним значенням  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}^4}$ .

120. а) Обчислити сталу Віна, виходячи з розподілу Планка.  
 б) Спектр густини випромінювання абсолютно чорного тіла має максимум на довжині хвилі 630 нм. Яку температуру має це тіло?
121. Визначити тиск рівноважного теплового випромінювання абсолютно чорного тіла.
122. Якщо фотон відбивається від поверхні  $z = 0$ , компонента його імпульсу  $p_z$  змінюється на  $-p_z$ , а поверхні передається кількість руху  $2p_z$ . Обчислити кількість руху  $P$ , що передається одиничній площі поверхні за одиницю часу рівноважним газом фотонів — тиск газу фотонів. Порівняти відповідь з тиском  $P$ , знайденим за формулою  $PV = \frac{1}{3} U$ .
123. Записати формулу для густини енергії теплового випромінювання резонатора, фотони в якому мають дискретні значення енергії  $h\nu_i$ .
124. Модифікувати теорію Дебая для обчислення теплоємності двовимірного твердого тіла.
125. Обчислити теплоємність  $c_V$  ідеального газу магنونів, припускаючи, що кількість магنونів набагато менша від максимально можливої. Магنون — квазічастинка, хвиля поворотів спіну в магнітовпорядкованих середовищах. Енергія магнона  $\varepsilon$  пов'язана з квазіімпульсом  $\mathbf{p}$  співвідношенням  $\varepsilon = \frac{1}{2m} p^2$ , де  $m$  — ефективна маса магнона.
126. Порівняти формули для обчислення внутрішньої енергії нерелятивістських та ультрарелятивістських електронів, фотонів, фононів та магنونів.



## 4. НЕІДЕАЛЬНИЙ ГАЗ, ГЕТЕРОФАЗНІ І БАГАТОКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ

### 4.1. Основні закони, формули та поняття

Теорія неідеальних газів ґрунтується на врахуванні взаємодії між частинками у функції Гамільтона системи

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \mathcal{H}_{\text{ід}} + \mathcal{U}_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (78)$$

де  $\mathcal{H}_{\text{ід}}$  — сума кінетичної енергії та енергії внутрішнього руху  $N$  частинок газу,  $\mathcal{U}_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  — потенціальна енергія їх взаємодії,  $\mathbf{r}_i$  — координата  $i$ -ї частинки.

Статистичний інтеграл неідеального газу  $Z$  можна обчислити, використовуючи такі наближення. 1) Величина  $\mathcal{U}_N$  дорівнює сумі  $\frac{1}{2} N(N-1)$  потенціалів парної взаємодії, що залежать лише від відстані між частинками:

$$\mathcal{U}_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \mathcal{U}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (79)$$

2) Більшу частину часу атоми або молекули газу перебувають на великих відстанях, для яких взаємодію між частинками можна не брати до уваги, тому

$$4\pi \left| \int_0^\infty \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\mathcal{U}(r)}{kT}\right) \right] r^2 dr \right| \ll v. \quad (80)$$

Умови (79) і (80) дозволяють знайти  $Z$  у вигляді

$$Z = Z_{\text{ід}} \left( 1 - N \frac{B}{v} \right), \quad (81)$$

де  $Z_{\text{ід}}$  — статистичний інтеграл ідеального газу,  $B(T)$  — *другий віріальний коефіцієнт*,

$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\mathcal{U}(r)}{kT}\right) \right] r^2 dr. \quad (82)$$

Із (81) і (80) випливає, що

$$F = F_{\text{ід}} + N kT \frac{B(T)}{v}. \quad (83)$$

Формула (83) дозволяє визначити будь-які характеристики неідеального газу, якщо вільна енергія газу, обчислена без урахування взаємодії між частинками,  $F_{\text{ід}}$  відома. Зокрема, із (83) випливає термічне рівняння стану у вигляді віріального розвинення:

$$P = \frac{kT}{v} \left( 1 + \frac{B}{v} \right). \quad (84)$$

У разі використання феноменологічних підходів рівняння стану неідеального газу визначають за допомогою узагальнення дослідних даних. Найчастіше термічне рівняння стану неідеального газу записують у вигляді *рівняння Ван дер Ваальса*:

$$\left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = kT, \quad (85)$$

де  $a$  і  $b$  — додатні сталі. Це рівняння дозволяє описати властивості не лише реальних газів, але й рідин.

У рівноважних термодинамічних системах, що складаються з різних речовин, можуть перебігати хімічні реакції

$$\sum_i v_i A_i = 0, \quad (86)$$

де  $A_i$  — хімічні символи речовин,  $v_i$  — стехіометричні коефіцієнти. Співвідношення між рівноважними концентраціями речовин визначається *умовою хімічної рівноваги*

$$\sum_i v_i \mu_i = 0, \quad (87)$$

де  $\mu_i$  — хімічний потенціал  $i$ -ї речовини.

У системі, що складається з різних фаз, хімічний потенціал має однакове значення в будь-якій фазі,

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(m)}, \quad (88)$$

де верхній індекс біля  $\mu_i$  позначає фазу.

## 4.1. ЗАДАЧІ

### 4.1. Властивості неідеального газу

#### Приклад 1

Використовуючи віріальний розклад отримати формулу для тиску реального газу

$$p = \frac{kT}{v} \left\{ 1 + \frac{2\pi}{v} \int_0^\infty [1 - e^{-u(r)/kT}] r^2 dr + o\left(\frac{1}{v}\right) \right\}, \quad v = \frac{V}{N}.$$

Вважається, що потенціал міжмолекулярної взаємодії  $u(r)$  залежить лише від відстані.

#### Розв'язок

Вважаючи, що потенціал взаємодії між молекулами рівний

$$U = \sum_{\langle ij \rangle} u(r_{ij}), \quad u \rightarrow 0 \text{ при } r_{ij} \rightarrow \infty,$$

де підсумовування проводиться по всіх парах  $ij$ , отримаємо теорему віріала (див. Приклад 3 розділу 2.2.3)

$$\begin{aligned} pV &= NkT - \frac{1}{3} \overline{\sum_i \mathbf{r}_i \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i}} = NkT - \frac{1}{3} \overline{\sum_{\langle ij \rangle} r_{ij} \frac{\partial u}{\partial r_{ij}}} = \\ &= NkT - \frac{N(N-1)}{6} \overline{r \frac{du}{dr}}, \end{aligned}$$

де

$$\overline{r \frac{du}{dr}} = \frac{\int \dots \int r_{12} \frac{du}{dr_{12}} e^{-U/kT} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{\int \dots \int e^{-U/kT} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}.$$

$$\overline{r \frac{du}{dr}} \approx \frac{1}{V^2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 r_{12} \frac{du}{dr_{12}} e^{-u(r_{12})/kT} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} r \frac{du}{dr} e^{-u(r)/kT},$$

де  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ ,  $r = |\mathbf{r}|$ . Інтегрування частинами дає

$$\begin{aligned} \overline{r \frac{du}{dr}} &\approx \frac{1}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 dr r \frac{du}{dr} e^{-u(r)/kT} = \\ &= \frac{kT}{V} \left\{ 4\pi r^3 [1 - e^{-u(r)/kT}] \Big|_0^\infty - 12\pi \int_0^\infty r^2 dr [1 - e^{-u(r)/kT}] \right\} = \\ &= -\frac{12\pi}{V} kT \int_0^\infty r^2 dr [1 - e^{-u(r)/kT}]. \end{aligned}$$

Звідки остаточно отримуємо

$$\begin{aligned} p &= \frac{NkT}{V} \left\{ 1 + 2\pi \frac{N}{V} \int_0^\infty [1 - e^{-u(r)/kT}] r^2 dr + o\left(\frac{N}{V}\right) \right\} = \\ &= \frac{NkT}{V} \left\{ 1 + \frac{N}{V} B(T) + o\left(\frac{N}{V}\right) \right\}, \end{aligned}$$

де  $B(T)$  – другий віріальний коефіцієнт

$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty [1 - e^{-u(r)/kT}] r^2 dr.$$

## Приклад 2

Розглянути газ, що складається з молекул, які взаємодіють за законом

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < a, \\ -u_0 = \text{const} < 0 & a < r < b, \\ 0 & r > b. \end{cases}$$

Знайти другий віріальний коефіцієнт і розглянути ефект Джоуля-Томсона для такого газу.

## Розв'язок

Для другого віріального коефіцієнта (див. попередній приклад) безпосереднім розрахунком отримуємо

$$\begin{aligned} B(T) &= 2\pi \left\{ \int_0^a r^2 dr + \int_a^b (1 - e^{u_0/kT}) r^2 dr \right\} = \\ &= \frac{2\pi}{3} [a^3 - (e^{u_0/kT} - 1)(b^3 - a^3)] = \frac{2\pi}{3} [b^3 - e^{u_0/kT}(b^3 - a^3)]. \end{aligned}$$

Коефіцієнт Джоуля-Томсона визначається формулою

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[ T \frac{dB(T)}{dT} - B(T) \right].$$

Підставляючи сюди вираз для  $B(T)$ , матимемо

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{2\pi}{3C_p} \left\{ -b^3 + \left( 1 + \frac{u_0}{kT} \right) (b^3 - a^3) e^{u_0/kT} \right\}.$$

Бачимо, що при температурі, нижчій деякого критичного значення, другий член у дужках стає по модулю більший, ніж перший, тому  $(\partial T / \partial p)_H > 0$ . Таким чином, у цьому випадку при розширенні газу в ефекті Джоуля-Томсона температура газу зменшується, за рахунок того, що частина енергії йде на подолання міжмолекулярного притягання.

## Задачі для самостійного опрацювання

- 127.** Враховуючи парну взаємодію між частинками, отримати вираз для вільної енергії неідеального газу у вигляді (83). Для другого віріального коефіцієнту, що залежить від  $T$ , як  $B = b - \frac{a}{kT}$ , вивести рівняння Ван дер Ваальса (85).
- 128.** Обчислити другий віріальний коефіцієнт для газу частинок з такими потенціалами парної взаємодії:

$$\text{a) } U(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leq d, \\ -A/r^\alpha, & r > d, \end{cases} \quad \alpha > 0, 0 < A \ll kT; \quad (89)$$

$$\text{б) } U(r) = A/r^\alpha, \quad A > 0, \alpha > 0; \quad (90)$$

$$\text{в) } U(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leq d, \\ -D, & d < r < d_2, \\ 0, & r \geq d_2, \end{cases} \quad D > 0. \quad (91)$$

- 129.** Визначити внутрішню енергію  $U$  та теплоємність  $c_V$  газу частинок з потенціалами парної взаємодії (89) – (91).
- 130.** Вивчити можливість охолодження і нагрівання газу в процесі Джоуля–Томсона, якщо рівняння стану газу має вигляд  $Pv = kT + PB(T)$ , а взаємодія частинок описується потенціалами (89) – (91).
- 131.** Визначити радіус дебаївського екранування заряду в електрично нейтральній плазмі або електроліті, припускаючи, що концентрація частинок із зарядами  $e_j$  в електричному полі з потенціалом  $\phi(\mathbf{r})$  задовольняє розподіл Больцмана  $n_j(\mathbf{r}) = n_j^0 \exp\left(-\frac{e_j \phi}{kT}\right)$ , де  $n_j^0$  – середня концентрація частинок  $j$ -го сорту.
- 132.** Обчислити радіус екранування Дебая  $R_D$  для електронів провідності золота і срібла. Для цих металів параметр  $r_s$  у формулі  $\frac{V}{N_e} = \frac{4\pi}{3} r_s^3$  дорівнює  $0,16 \text{ \AA}$ .

## 4.2. Фазова рівновага

### Приклад 1

Розглянути рівновагу між твердим тілом і парою, що складається із одноатомних молекул. Вважається, що для переходу тіла в сукупність окремих атомів, необхідно затратити енергію  $\varphi$  на один атом. Для простоти коливання атомів у твердому тілі розглядати на основі моделі Ейнштейна, тобто вважати, що кожний атом являє собою тривимірний гармонічний осцилятор, який коливається з частотою  $\omega$  навколо положення рівноваги незалежно від інших атомів. Обчислити тиск пари як функцію температури.

## Розв'язок

За умовою задачі, статистична сума для твердого тіла, що складається із  $N_s$  атомів, має вигляд

$$Z_s = e^{\frac{\varphi N_s}{kT}} \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega}{2kT} \right)^{-3N_s}.$$

Положення атома в твердому тілі стійке, оскільки його енергія менша енергії вільного атома на величину  $\varphi$ . З іншого боку, статистичний інтеграл для газу буде рівним

$$Z_g = \frac{1}{N_g!} \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3N_g/2} V^{N_g}.$$

Із умови мінімуму повної вільної енергії системи випливає умова максимуму  $Z_s(N_s)Z_g(N_g) = \max$ , якщо повне число частинок зберігається  $N_s + N_g = \text{const}$ . Звідки отримуємо

$$N_g = V \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega}{2kT} \right)^{-3} e^{\frac{\varphi}{kT}}.$$

Підставляючи отримане значення в формулу  $p = N_g kT/V$ , знаходимо тиск пари

$$p = kT \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega}{2kT} \right)^3 e^{-\frac{\varphi}{kT}}.$$

## Приклад 2

Розглянемо адсорбуючу поверхню, що містить  $N$  вузлів, кожний з яких може адсорбувати одну молекулу газу. Поверхня контактує з ідеальним газом, хімічний потенціал якого  $\mu$ . Вважаючи, що адсорбована молекула має енергію  $-\varepsilon_0$  (якщо за нуль енергії взяти енергію вільної молекули). Використовуючи великий канонічний ансамбль, визначити коефіцієнт адсорбції  $\alpha$ , тобто відношення числа адсорбованих молекул до числа адсорбуючих центрів. Зокрема, знайти зв'язок між  $\alpha$  і  $p$  у випадку одноатомних молекул.

## Розв'язок

Якщо на поверхні адсорбовано  $n$  молекул газу, то їх енергія рівна  $-n\varepsilon_0$ . Оскільки число станів рівне числу можливих способів розподілу  $n$  ідентичних молекул по  $N$  адсорбуючих вузлах, тобто є  $\frac{N!}{n!(N-n)!}$ , то для статистичної суми отримуємо вираз

$$Z_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} e^{\beta n \varepsilon_0}.$$

Тоді велика статистична сума рівна

$$\Xi = \sum_{n=0}^N Z_n e^{\beta n \mu} = \sum \frac{N!}{n!(N-n)!} e^{\beta n (\varepsilon_0 + \mu)} = \left(1 + e^{\beta (\varepsilon_0 + \mu)}\right)^N.$$

Ймовірність того, що  $n$  молекул адсорбовано, рівна  $e^{\beta n \mu} Z_n / \Xi$ . Звідки, число адсорбованих молекул рівне

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{n=0}^N n e^{\beta n \mu} Z_n = \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi.$$

Підставивши в це співвідношення вираз для великої статистичної суми  $\Xi$ , матимемо

$$\langle n \rangle = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 + e^{\beta (\varepsilon_0 + \mu)}\right).$$

Таким чином, для коефіцієнта адсорбції маємо

$$\alpha = \frac{\langle n \rangle}{N} = \frac{1}{1 + e^{-\beta (\varepsilon_0 + \mu)}}.$$

Очевидно  $\mu$  являє собою хімічний потенціал ідеального газу в стані  $(p, T)$ , який є джерелом частинок знаходиться в контакті з адсорбуючою поверхнею. Скориставшись статистикою Больцмана можна записати

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{p}{kT} \left( \frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2}.$$



Підставивши цей вираз у формулу для  $\alpha$ , отримаємо

$$\alpha = \frac{p}{p + p_0(T)}, \quad \text{де} \quad p_0(T) = kT \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}.$$

### Задачі для самостійного опрацювання

- 133.** Знайти формулу спінодалі на діаграмі  $P, v$  для речовини, стан якої задається рівнянням Ван дер Ваальса (85).
- 134.** За температури, нижче критичної,  $T < T_c$ , речовина може перебувати в газовому або конденсованому стані. Координати критичної точки на діаграмі стану речовини  $P_c, V_c, T_c$ , визначають з умов

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0. \quad (92)$$

Знайти координати критичної точки:

- а) якщо рівняння стану — Ван дер Ваальса (85);  
 б) якщо рівняння стану береться у вигляді віріального розвинення (84).
- 135.** Який знак має друга похідна  $d^2P/dT^2$  уздовж кривої фазової рівноваги вода—насичена пара. Теплота пароутворення для води за  $0^\circ \text{C}$  дорівнює  $600 \text{ кал/г}$  [4].
- 136.** Яка з кривих фазової рівноваги тверде тіло—пара чи рідина—пара має більший нахил до осі температур поблизу потрібної точки?
- 137.** Знайти теплоємність насиченої пари, яка перебуває у стані рівноваги з рідиною. Обчислення провести, застосовуючи модель ідеального газу для опису пари.
- 138.** Отримати рівняння кривої фазової рівноваги тверде тіло—насичена пара, останню вважати ідеальним газом.
- 139.** Перший принцип термодинаміки в застосуванні до однокомпонентної двофазної системи, у якій фази  $i = 1$  і  $2$  розділені межею з площею  $\mathfrak{S}$ , має вигляд  $dU = T dS - \sum_i P_i dV_i + \sum_i \mu_i dN_i + \varsigma d\mathfrak{S}$ , де  $\varsigma$  — коефіцієнт поверхневого натягу. Виходячи з цього співвідношення, показати,

що тиск  $P_p$  у краплі з радіусом  $R$  пов'язаний із тиском насиченої пари  $P_n$  співвідношенням  $P_p = P_n + 2\zeta/R$ .

- 140.** Одержати рівняння Кельвіна  $kT \ln(P'/P) = v_p 2\zeta/R$ , що пов'язує рівноважний тиск  $P'$  пари над краплею рідини радіуса  $R$  з рівноважним тиском  $P$  пари над плоскою поверхнею тієї самої рідини. Тут  $v_p$  — питомий об'єм рідини.

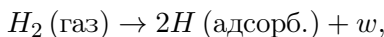
### 4.3. Хімічна рівновага

#### Приклад 1

Молекула  $H_2$  при адсорбції її деякими металевими поверхнями розпадається на атоми. Знайти співвідношення між кількістю адсорбованих атомів і тиском газоподібного водню.

#### Розв'язок

Рівняння розглядуваної реакції має вигляд



де  $w$  — повна зміна енергії в процесі дисоціації та адсорбції (без врахування енергії нульових коливань). Вільна енергія адсорбованої фази запишеться в вигляді

$$F(N) = -kT \ln \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \times \\ \times \left[ 2 \left( 2 \operatorname{sh} \frac{h\nu_{\parallel}}{2kT} \right)^{-2} \left( 2 \operatorname{sh} \frac{h\nu_{\perp}}{2kT} \right)^{-1} e^{\frac{w}{2kT}} \right]^N.$$

Відповідно, хімічний потенціал адсорбованого атомарного водню рівний

$$\mu_H(\text{адсорб.}) = \frac{\partial F}{\partial N} = \\ = -kT \ln 2 \left( 2 \operatorname{sh} \frac{h\nu_{\parallel}}{2kT} \right)^{-2} \left( 2 \operatorname{sh} \frac{h\nu_{\perp}}{2kT} \right)^{-1} e^{\frac{w}{2kT}} + \\ + kT \ln \frac{N}{N_0 - N}. \quad (93)$$

Тут двійка появилася через частину статистичної суми, пов'язану з ядерним спіном,  $\nu_{\perp}$  і  $\nu_{\parallel}$  – частоти коливань атома  $H$  в напрямку перпендикулярному і паралельному адсорбуючій поверхні,  $N_0$  – число адсорбуючих центрів,  $N$  – число адсорбованих атомів водню. Умова рівноваги між газоподібним і поглинутим воднем має вигляд

$$2\mu_H (\text{адсорб.}) = \mu_{H_2} (\text{газ}).$$

Значення  $\mu_{H_2}$  дається виразом

$$-kT \left[ \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{kT}{p} + \ln 2^2 \frac{8\pi^2 I kT}{2h^2} \left( 2 \operatorname{sh} \frac{h\nu}{2kT} \right)^{-1} \right],$$

де  $I$  – головний момент інерції молекули  $H_2$ ,  $\nu$  – частота коливань.

З умови рівноваги отримуємо

$$\frac{N}{N_0 - N} = Ap^{1/2}, \quad \Rightarrow \quad \frac{N}{N_0} = \frac{Ap^{1/2}}{1 + Ap^{1/2}},$$

$$\begin{aligned} A &= \frac{h^{5/2} e^{w/(kT)}}{(2\pi kT)^{7/4} m^{3/4} I^{1/2}} \times \\ &\times \left( 2 \operatorname{sh} \frac{h\nu}{2kT} \right)^{1/2} \left( 2 \operatorname{sh} \frac{h\nu_{\perp}}{2kT} \right)^{-1} \left( 2 \operatorname{sh} \frac{h\nu_{\parallel}}{2kT} \right)^{-2} \approx \\ &\approx \frac{h^{5/2}}{(2\pi kT)^{7/4} m^{3/4} I^{1/2}} \exp \left[ \frac{1}{kT} \left( \frac{h\nu}{4} - \frac{h\nu_{\perp}}{2} - h\nu_{\parallel} + \frac{w}{2} \right) \right]. \end{aligned}$$

Останній вираз наближений. При його написанні частота коливань вважалася настільки високою, що можна враховувати тільки нульові коливання.

### Задачі для самостійного опрацювання

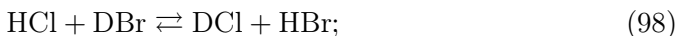
**141.** Обґрунтувати закон діючих мас, записаний у вигляді

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = \mathcal{K}(P, T), \quad (94)$$

для хімічної реакції (86), яка перебігає в газі. Тут  $c_i$  — безрозмірна концентрація  $i$ -ї речовини,  $\mathcal{K}$  — стала хімічної рівноваги.

**142.** Показати, що стала хімічної рівноваги  $\mathcal{K}_V$  у формулі для розмірних концентрацій  $n_i = N_i/V$  реагуючих газів залежить лише від температури.

**143.** Вивчити особливості таких хімічних реакцій:



а) Для яких реакцій стала хімічної рівноваги (94) не залежить від  $P$ ?

б) Обчислити  $\mathcal{K}$  реакції (98) для високих температур, коли обертальну і коливальну статистичні суми можна знайти, використовуючи класичну статистичну механіку.

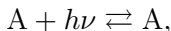
*Вказівка:* вважати, що молекули  $\text{HX}$  і  $\text{DX}$  (де  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) мають однакові електронні терми  $U(r)$ . Однак, ці молекули мають різні зведені маси  $\mu_{\text{AX}}$ , від яких залежать обертальна стала  $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ , де  $I = \mu_{\text{AX}} r_e^2$ ,  $r_e$  — рівноважна відстань між ядрами, і коливальний квант  $\hbar\omega$ ,  $\mu_{\text{AX}} \omega^2 = U''(r_e)$ .

**144.** Знайти сталі хімічної рівноваги  $\mathcal{K}_V(T)$  для реакцій (95) і (96).

**145.** У хімічній реакції може виділятися тепло. Довести, що кількість тепла, що виділяється або поглинається в одному акті хімічної реакції, яка перебігає за сталих  $T$  і  $P$ , пов'язана зі сталою рівноваги рівняння (94) формулою

$$(\Delta q)_P = kT^2 \left( \frac{\partial \ln \mathcal{K}}{\partial T} \right)_P. \quad (99)$$

**146.** Записати умову хімічної рівноваги для фізико-хімічної реакції



де  $h\nu$  — фотон,  $A$  — атом або молекула рівноважної термодинамічної системи.

- 147.** При якому співвідношенні між швидкостями руху атомів  $A$  і  $B$  у реакції утворення молекули  $AB$



не порушуватимуться закони збереження енергії та імпульсу?

- 148.** Знайти хімічну спорідненість атома  $Cl$  до електрона, якщо відомі теплота перетворення  $NaCl$  у  $Na$  і  $Cl$  (99 ккал/моль), теплота дисоціації  $NaCl$  на іони  $Na^+$  і  $Cl^-$  (182 ккал/моль), енергія іонізації  $Na$  (118 ккал/моль), теплота сублімації  $Na$  (26 ккал/моль), енергія дисоціації  $Cl_2$  на атоми (54 ккал/моль). Усі процеси відбуваються без виконання роботи в системі (цикл Борна–Габера).

## 5. ФЛУКТУАЦІЇ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЕЛИЧИН

### 5.1. ОСНОВНІ ЗАКОНИ, ФОРМУЛИ ТА ПОНЯТТЯ

Флуктуаціями (від лат. *fluctuatio* — коливання) називають випадкові відхилення величин від їх середніх значень. Для кількісного опису флуктуацій використовують дисперсію. Дисперсію випадкової величини  $x$  визначають як  $\sigma_x = \langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ , тут  $\Delta x = x - \langle x \rangle$ , дужки  $\langle \dots \rangle$  позначають середнє значення. Середньоквадратичним значенням флуктуації називають  $\sigma_x = \sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}$ , відносною флуктуацією —  $\delta_x = \sigma_x / \langle x \rangle$ , кореляцією величин  $x$  і  $y$  —  $\langle \Delta x \Delta y \rangle$ . У деяких випадках дисперсію і кореляцію термодинамічних величин можна обчислити методом ансамблів Гіббса.

Інший спосіб обчислення флуктуацій ґрунтується на визначенні ймовірності відхилення термодинамічних величин  $x$  і  $y$  від їх середніх значень:

$$w = C \exp \left\{ \frac{1}{2k} \left[ \Delta \left( \frac{1}{T} \right) \Delta U + \Delta \left( \frac{P}{T} \right) \Delta V \right] \right\}. \quad (101)$$

У формулі (101) необхідно перейти до двох незалежних змінних  $x$  і  $y$ , наприклад,  $x = U$ ,  $y = V$ . Після цього отриману формулу можна порівняти з двовимірним нормальним розподілом і знайти флуктуації та кореляції  $x$  і  $y$ .

Нормальний розподіл, або розподіл Гаусса, випадкової величини  $x$  визначається формулою

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2\sigma^2} (x - m_x)^2 \right]. \quad (102)$$

Тут  $m_x = \langle x \rangle$  — середнє,  $\sigma_x$  — дисперсія. Якщо величини  $x$  і  $y$  статистично незалежні, то двовимірний нормальний розподіл має вигляд

$$w(x, y) = f(x) f(y). \quad (103)$$

В іншому випадку

$$w(x, y) = C \exp \left\{ -\frac{1}{2(1-\rho^2)} \left[ \frac{(\Delta x)^2}{\sigma_x^2} - \frac{2\rho \Delta x \Delta y}{\sigma_x \sigma_y} + \frac{(\Delta y)^2}{\sigma_y^2} \right] \right\}, \quad (104)$$

де  $C = \left( \sigma_x \sigma_y \sqrt{1-\rho^2} 2\pi \right)^{-1}$ ,  $\Delta x = x - m_x$ ,  $\Delta y = y - m_y$ ,  $m_x = \langle x \rangle$ ,  $m_y = \langle y \rangle$ . У формулу (104) входять

$$\sigma_x = \sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}, \quad \sigma_y = \sqrt{\langle (\Delta y)^2 \rangle}, \quad \rho = \frac{\langle \Delta x \Delta y \rangle}{\sigma_x \sigma_y}. \quad (105)$$

де  $\rho$  — коефіцієнт кореляції.

## 5.1. ЗАДАЧІ

### 5.2.1. Статистична теорія флуктуацій

#### Приклад 1

Знайти середню флуктуацію відхилення від прямої лінії для кожної точки струни, натягнутої з постійним натягом між двома фіксованими точками, відстань між якими  $L$ . Вважати, що відхилення мале в порівнянні з довжиною струни.

*Вказівка.* Відхилення  $\xi(x)$  точки струни з координатою  $x$  розглянути в ряд Фур'є і розглядати фур'є-коефіцієнти відхилення  $A_1, A_2, A_3, \dots$  як узагальнені координати, що описують відхилення.

#### Розв'язок

Позначимо через  $\xi(x)$  відхилення точки, що лежить на відстані  $x$  від одного кінця струни. Тоді на обох кінцях струни потрібно покласти  $\xi(x=0) = \xi(x=L) = 0$ . Запишемо  $\xi(x)$  у вигляді ряду Фур'є

$$\xi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin \frac{\pi n x}{L}.$$

Для струни, форма якої описується функцією  $\xi(x)$ , пружна енергія малих відхилень рівна

$$\begin{aligned}\Phi &= \frac{F}{2} \int_0^L \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 dx = \\ &= \frac{F}{2} \sum_{n,n'=1}^{\infty} A_n A_{n'} \frac{\pi n}{L} \frac{\pi n'}{L} \frac{2}{L} \int_0^L \cos \frac{\pi n x}{L} \cos \frac{\pi n' x}{L} dx = \quad (106) \\ &= \frac{F}{2} \sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 \left( \frac{\pi n}{L} \right)^2,\end{aligned}$$

де  $F$  – натяг струни. Форма струни визначається набором коефіцієнтів  $A_1, A_2, A_3, \dots$ , а потенціальна енергія заданої конфігурації  $A_1, A_2, A_3, \dots$  описується виразом (106). Таким чином, флуктуації координат при заданій температурі  $T$  будуть рівні

$$\langle A_n A_{n'} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} dA_1 dA_2 \dots e^{-\Phi/(kT)} A_n A_{n'}}{\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} dA_1 dA_2 \dots e^{-\Phi/(kT)}} = \frac{kT}{F} \frac{L^2}{\pi^2 n^2} \delta_{n,n'}.$$

Враховуючи явний вигляд розкладу в ряд Фур'є для  $\xi(x)$ , матимемо

$$\begin{aligned}\langle \xi^2(x) \rangle &= \frac{2}{L} \sum_{n,n'=1}^{\infty} \langle A_n A_{n'} \rangle \sin \frac{\pi n x}{L} \sin \frac{\pi n' x}{L} = \\ &= \frac{2kT}{FL} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{L}{\pi n} \sin \frac{\pi n x}{L} \right)^2 = \frac{kT}{FL} x(L-x).\end{aligned}$$

## Приклад 2

Показати, що в стаціонарному стані тиски  $p_A$  і  $p_B$  розрідженого газу, що міститься в двох камерах  $A$  і  $B$ , розділених пористою перегородкою, задовільняють співвідношенню  $p_A/p_B = \sqrt{T_A/T_B}$ , де  $T_A$  і  $T_B$  – температури газу в камерах  $A$  і  $B$  відповідно. Розглянути, що відбудеться, якщо



обидві камери з'єднати трубкою  $C$ .

*Вказівка.* Розглянути рівновагу газу, протікаючого через малі отвори в пористій перегородці.

### Розв'язок

Число молекул, які попадають за одиницю часу в отвір з перерізом  $S$ , можна отримати, використовуючи розподіл максвелла по швидкостях. Якщо зовнішню нормаль до отвору перерізу  $S$  вибрати за напрям осі  $Ox$ , компоненти швидкостей молекул позначити через  $(v_x, v_y, v_z)$ , масу молекули – через  $m$ , то шуканий потік молекул буде рівним

$$\begin{aligned} J &= n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y dv_z \times \\ &\times \int_0^{\infty} dv_x \exp \left[ -\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] v_x S = \\ &= S n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v_x \exp \left( -\frac{mv_x^2}{2kT} \right) dv_x = S n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}, \end{aligned}$$

де  $n$  – концентрація молекул газу,  $T$  – абсолютна температура. Оскільки тиск ідеального газу рівний  $p = nkT$ , вираз для потоку молекул можна привести до наступного вигляду:

$$J = S \frac{p}{\sqrt{2\pi m kT}} \sim \frac{p}{\sqrt{T}}.$$

Для вирішення першої частини задачі достатньо розглянути стаціонарний стан, коли потік за одиницю часу із камери  $A$  в камеру  $B$  рівний потоку із  $B$  в  $A$ , що можливо тільки при виконанні умови  $p_A/\sqrt{T_A} = p_B/\sqrt{T_B}$ .

Що стосується другого питання задачі, то, коли  $p_A = p_B$ , потік через стінку із камери  $A$  в  $B$  стає меншим або більшим, ніж із  $B$  в  $A$  у залежності від того, яка нерівність виконується  $T_A > T_B$  або  $T_A < T_B$ . У такому випадку через трубку  $C$  встановиться стаціонарний потік із камери  $A$  в  $B$  або із  $B$  в  $A$  (це аналог термоелектричного ефекту).

### Приклад 3

Показати, що флуктуації енергії в канонічному розподілі визначаються формулою  $\overline{(E - \bar{E})^2} = kT^2 C_V$ , де  $T$  – абсолютна температура,  $C_V$  – теплоємність при сталому об'ємі. Довести співвідношення

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = k^2 \left[ T^4 \left( \frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V + 2T^3 C_V \right].$$

### Розв'язок

Виходячи із визначення статистичної суми, можна записати

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \int e^{-\beta E} E \Omega(E) dE = -\frac{Z'}{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z,$$

де  $Z' = \partial Z / \partial \beta$ ,  $\beta = 1/(kT)$ . Диференціюючи обидві частини рівності по  $\beta$ , знаходимо

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} &= -\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = -\frac{Z''}{Z} + \left( \frac{Z'}{Z} \right)^2 = -\overline{E^2} + \bar{E}^2 = -\overline{(E - \bar{E})^2}, \\ \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial \beta^2} &= -\frac{Z'''}{Z} + 3\frac{Z'Z''}{Z^2} - 2\left( \frac{Z'}{Z} \right)^3 = \\ &= \overline{E^3} - 3\overline{E^2}\bar{E} + 2\bar{E}^3 = \overline{(E - \bar{E})^3}. \end{aligned}$$

Разом з тим, маємо

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} &= -kT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = -kT^2 C_V, \\ \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial \beta^2} &= -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (-kT^2 C_V) = k^2 \left[ T^4 \frac{\partial C_V}{\partial T} + 2T^3 C_V \right]. \end{aligned}$$

Таким чином, приходимо до співвідношень вказаних у задачі. Зокрема, для ідеального газу, що складається з  $N$  одноатомних молекул,

$$\bar{E} = \frac{3}{2} NkT, \quad C_V = \frac{3}{2} Nk.$$

У відповідності до цього

$$\frac{\overline{(E - \overline{E})^2}}{\overline{E}^2} = \frac{kT^2 C_V}{\overline{E}^2} = \frac{2}{3N},$$

$$\frac{\overline{(E - \overline{E})^3}}{\overline{E}^3} = \frac{2k^2 T^3 C_V}{\overline{E}^3} = \frac{8}{9N^2}.$$

#### Приклад 4

Компонента швидкості  $v$  броунівської частинки, що перебуває в рідині з температурою  $T$ , задовольняє рівняння Ланжевена

$$m \frac{dv}{dt} = -\zeta v + F(t),$$

де  $m$  – маса частинки,  $\zeta$  – коефіцієнт тертя,  $F(t)$  – флуктуююча частина сили, з якою молекули рідини діють на частинку. Середнє значення і кореляційна функція  $F(t)$  рівні

$$\overline{F(t)} = 0, \quad \overline{F(t)F(t')} = 2\zeta kT \delta(t - t').$$

Знайти середнє значення і кореляційну функцію компоненти швидкості  $v$  частинки, а також середньоквадратичне зміщення частинки за достатньо великий інтервал часу ( $t \gg m/\zeta$ ).

#### Розв'язок

Покладемо  $\tau = m/\zeta$  і, вважаючи  $F(t)$  заданою функцією часу  $t$ , проінтегруємо рівняння Ланжевена. Отримаємо при  $t \geq t_0$

$$v(t) = v(t_0)e^{-(t-t_0)/\tau} + \frac{1}{m} \int_{t_0}^t e^{-(t-s)/\tau} F(s) ds$$

Звідси, якщо вважати  $v(t_0)$  константою, і взяти середнє значення  $F(s)$ , то матимемо, що середня швидкість затухає з часом

релаксації  $\tau$ . Вважаючи, що  $v(t_0)$  при  $t_0 \rightarrow -\infty$  була скінченною, матимемо

$$v(t) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t e^{-(t-s)/\tau} F(s) ds,$$

Звідки випливає, що  $\overline{v(t)} = 0$ , оскільки  $\overline{F(s)} = 0$ .

Для обчислення кореляційної функції перемножимо значення  $v(t)$  для двох моментів часу  $t$  і  $t'$  та усереднимо по часу, враховуючи, що  $\overline{F(t)F(t')} = 2\zeta kT \delta(t - t')$ . Матимемо

$$\begin{aligned} \overline{v(t)v(t')} &= \frac{1}{m^2} \int_{-\infty}^t ds e^{-(t-s)/\tau} \int_{-\infty}^{t'} ds' e^{-(t'-s')/\tau} 2\zeta kT \delta(s - s') = \\ &= \frac{1}{m^2} \int_0^{\infty} du e^{-u/\tau} \int_0^{\infty} du' e^{-u'/\tau} 2\zeta kT \delta(t - t' - u + u'), \end{aligned}$$

де зроблено заміну  $u = t - s$  та  $u' = t' - s'$ . Застосовуючи до інтеграла по  $u'$  формулу

$$\int f(x) \delta(x - a) dx = f(a) \int \delta(x - a) dx,$$

маємо

$$\overline{v(t)v(t')} = \frac{2kT}{m\tau} e^{(t-t')/\tau} \int_0^{\infty} du e^{-2u/\tau} \int_0^{\infty} du' \delta(t - t' - u + u').$$

Оскільки при  $t - t' > 0$  інтеграл по  $u'$  рівний нулю, якщо  $u < t - t'$ , маємо

$$\overline{v(t)v(t')} = \frac{kT}{m} \frac{2}{\tau} e^{(t-t')/\tau} \int_{\max(0, t-t')}^{\infty} e^{-2u/\tau} du,$$

або

$$\overline{v(t)v(t')} = \frac{kT}{m} e^{-|t-t'|/\tau}.$$

Середньоквадратичне зміщення можна вирахувати наступним чином

$$\overline{\{x(t) - x(0)\}^2} = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \overline{v(t_1)v(t_2)} = \frac{kT}{m} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{-|t_1 - t_2|/\tau}.$$

Область інтегрування в площині  $t_1 t_2$  є квадратом зі стороною  $t$ , причому в силу симетрії інтегралу відносно заміни  $t_1 \leftrightarrow t_2$  значення інтегралу рівне подвоєному значенню інтеграла взятого по трикутнику, що знаходиться під діагоналлю  $t_2 = t_1$ . Переходячи до змінних  $t' = t_1 - t_2$  ( $0 < t' < t$ ) та  $t_2$  ( $0 < t_2 < t - t'$ ), маємо

$$\begin{aligned} \overline{\{x(t) - x(0)\}^2} &= 2 \frac{kT}{m} \int_0^t (t - t') e^{-t'/\tau} dt' = \\ &= 2 \frac{kT}{m} \left[ \tau t - \tau^2 (1 - e^{-t/\tau}) \right]. \end{aligned}$$

Звідки при  $t \gg \tau$  маємо

$$\overline{\{x(t) - x(0)\}^2} \approx 2 \frac{kT}{m} \tau t = 2 \frac{kT}{\zeta} t.$$

### Задачі для самостійного опрацювання

149. Обчислити дисперсії  $\langle (\Delta N)^2 \rangle$ ,  $\langle (\Delta U)^2 \rangle$  і кореляцію  $\langle \Delta N \Delta U \rangle$  кількості частинок  $N$  і внутрішньої енергії  $U$  для великого канонічного ансамблю. Виразити відносну флуктуацію кількості частинок через  $(\partial P / \partial V)_T$ .
150. Визначити середньоквадратичну та відносну флуктуації кількості частинок в ідеальному фермі-газі. Газ вважати а) сильно виродженим, б) неvirодженим.
151. Обчислити абсолютну та відносну середньоквадратичні флуктуації кількості електронів у металі. Для якої системи величина більша, для електронів у  $1 \text{ см}^3$  золота або для молекул у  $1 \text{ см}^3$  повітря (за  $t = 0^\circ \text{ C}$ ,  $P = 760 \text{ мм рт. ст.}$ )?

- 152.** Обчислити дисперсію  $\langle(\Delta n_i)^2\rangle$  та кореляцію  $\langle\Delta n_i \Delta n_j\rangle$  чисел заповнення  $n_i$  енергетичних рівнів у великому канонічному ансамблі а) фермі-частинок; б) бозе-частинок з  $\varepsilon_i > \mu$ . До яких значень наближаються  $\langle(\Delta n_i)^2\rangle$  при  $T \rightarrow 0$  К?
- 153.** Об'єм  $V$  містить  $N$  частинок. Визначити ймовірність  $f_n$  того, що в об'ємі  $v$  міститься  $n$  частинок. Вивчити залежність  $f_n$  від  $n$  у граничних випадках: а)  $N \gg n$ ; б)  $N \gg n \gg 1$ . Обчислити  $\langle n \rangle$  і  $\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$ .

### 5.2.2. Термодинамічна теорія флуктуацій

#### Приклад 1

Обчислити дисперсію та кореляцію  $V$  та  $T$ .

#### Розв'язок

Перетворимо показник експоненти в формулі (101):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2k} \left\{ \Delta \left( \frac{1}{T} \right) \Delta U + \Delta \left( \frac{p}{T} \right) \Delta V \right\} = \\ &= \frac{1}{2k} \left\{ -\frac{\Delta U \Delta T}{T^{*2}} + \frac{\Delta p \Delta V}{T^*} - \frac{p \Delta V \Delta T}{T^{*2}} \right\} = \\ &= \frac{\Delta p \Delta V}{T^*} - \frac{\Delta S \Delta T}{T^*} = \frac{1}{2kT^*} (\Delta p \Delta V - \Delta S \Delta T), \end{aligned}$$

де  $T^*$  – рівноважна температура системи. Таким чином

$$w = C \exp \left\{ \frac{1}{2kT^*} (\Delta p \Delta V - \Delta S \Delta T) \right\},$$

і для знаходження шуканих величин, необхідно переписати показник експоненти в попередній формулі у вигляді квадратичної форми по  $\Delta V$  і  $\Delta T$ . Для цього використаємо розклади

$$\Delta p = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^* \Delta V + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^* \Delta T, \quad \Delta S = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^* \Delta V + \frac{C_V^*}{T^*} \Delta T,$$

отримані за допомогою співвідношення Максвелла  $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$  і термодинамічної рівності  $(\partial S/\partial T)_V = C_V/T$ . Звідки маємо

$$P(\Delta V, \Delta T) = C \exp \left\{ \frac{1}{2kT^*} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^* (\Delta V)^2 - \frac{C_V^*}{2kT^{*2}} (\Delta T)^2 \right\}.$$

Оскільки перехресний доданок у квадратичній формі відсутній, маємо, що  $\Delta V$  і  $\Delta T$  не залежать одне від одного, і тому

$$\overline{\Delta V \Delta T} = 0.$$

Порівнюючи розподіл ймовірності з розподілом Гаусса, остаточно отримаємо

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT^* \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T^* = -kT^* V \kappa_T,$$

де  $\kappa_T$  – ізотермічна стисливість;

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{kT^{*2}}{C_V^*}.$$

### Задачі для самостійного опрацювання

- 154.** За допомогою молекулярно-кінетичної теорії, використовуючи розподіл Максвелла за швидкостями, обчислити дисперсію внутрішньої енергії  $U$  ідеального атомного газу.  
*Вказівка:* скористатися розв'язком задачі 56.
- 155.** Використовуючи означення внутрішньої енергії та канонічний розподіл Гіббса, обчислити дисперсію  $U$  у термодинамічній системі із заданими  $T$ ,  $V$  і  $N$ .
- 156.** Обчислити дисперсії та кореляцію  $S$  та  $P$  у термодинамічній системі із заданими  $T$ ,  $V$  і  $N$ .
- 157.** Обчислити дисперсії та кореляцію  $U$  та  $P$  для невиродженого ідеального атомного газу із заданими  $T$ ,  $V$  і  $N$ . Обчислення провести, використовуючи формулу для ймовірності відхилення параметра стану термодинамічної системи від свого середнього значення.
- 158.** Знайти кореляції: а)  $\langle \Delta T \Delta P \rangle$ ; б)  $\langle \Delta V \Delta P \rangle$ ; в)  $\langle \Delta S \Delta T \rangle$ .

## 6. ФІЗИЧНА КІНЕТИКА

### 6.1. ОСНОВНІ ЗАКОНИ, ФОРМУЛИ ТА ПОНЯТТЯ

Кінетику фізичних процесів, що відбуваються у нерівноважних газах, можна вивчити за допомогою кінетичного рівняння Больцмана:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathcal{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = J. \quad (107)$$

Тут  $f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)$  — одночастинкова функція розподілу по координатах  $\mathbf{r}$  і швидкостях  $\mathbf{v}$ ,  $f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{v} d\mathbf{r}$  — ймовірність того, що в момент часу  $t$  частинка міститься в об'ємі  $\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}$  і має швидкість у межах від  $\mathbf{v}$  до  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ ,  $\int \cdots \int f d\mathbf{v} d\mathbf{r} = 1$ ;  $\mathcal{F}$  — сила, що діє на частинку з боку зовнішніх полів,  $J$  — інтеграл зіткнень, що враховує взаємодію між частинками. У наближенні часу релаксації

$$J = \frac{f_0 - f}{\tau}, \quad (108)$$

де  $f_0$  — рівноважна функція розподілу,  $\tau$  — час релаксації.

Рівняння (107) із (108) можна розв'язати методом ітерацій у випадку слабого відхилення від рівноваги, коли термодинамічна система розташована в однорідному електричному полі з напруженістю  $\mathbf{E}$  та (або) у системі існують відмінні від нуля градієнти температури і хімічного потенціалу. У першому наближенні маємо  $f = f_0 + f_1$ , де

$$f_1 = - \left[ \left( e \mathbf{E} - \nabla \mu + \frac{\mu - \varepsilon}{kT} \nabla T \right) \mathbf{v} \right] \tau \left( \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{T, \mu}, \quad (109)$$

$e$  — електричний заряд частинки,  $\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2$ .

Формула (109) дозволяє визначити потік частинок  $n \langle \mathbf{v} \rangle$  або густину електричного струму (якщо вивчається система електронів),

$$\mathbf{j} = e n \langle \mathbf{v} \rangle = e n \frac{\iiint \mathbf{v} f_1 d\mathbf{v}}{\iiint f_0 d\mathbf{v}}. \quad (110)$$



Для металів маємо  $f_0 = C \langle n_\tau \rangle$ , де  $\langle n_\tau \rangle$  — розподіл Фермі–Дірака,  $\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \simeq -C \delta(\varepsilon - \mu)$ . У невідроджених термодинамічних системах  $f_0 = C \exp\left(-\frac{m v^2}{2kT}\right)$  — розподіл Максвелла.

## 6.2. ЗАДАЧІ

### 6.2.1. Електропровідність твердих тіл

#### Приклад 1

Визначити електропровідність однорідного металу при температурі  $T$ , вважаючи, що рівняння Больцмана для сильно виродженого електронного газу має вигляд

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} - e\mathbf{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau},$$

де  $-e$  — заряд електрона,  $p$  — імпульс. Рівноважна функція розподілу є функцією Фермі  $f_0(\varepsilon)$ , де  $\varepsilon(\mathbf{p}) = p^2/2m^*$  — енергія електрона,  $m^*$  — ефективна маса. Вважати, що електричне поле  $\mathbf{E}$  є однорідним, а час релаксації  $\tau$  залежить лише від  $T$  і  $\varepsilon$ , тобто  $\tau$  залежить від  $\mathbf{p}$  лише через  $\varepsilon(\mathbf{p})$ .

#### Розв’язок

За означенням електропровідність є коефіцієнтом пропорційності у виразі для густини струму, яка лінійно росте з ростом електричного поля. Для однорідного стаціонарного випадку рівняння Больцмана набуває вигляду

$$-e\mathbf{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau}.$$

Щоб отримати вираз для густини струму з точністю до першого порядку по  $\mathbf{E}$ , функцію розподілу  $f$  в лівій частині рівняння можна замінити нульовим наближенням  $f_0$ , тобто розв’язком у випадку  $\mathbf{E} = 0$ . Враховуючи, що  $f_0$  є функцією  $\varepsilon$ , маємо

$$f = f_0 + \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tau e \mathbf{v} \cdot \mathbf{E},$$

де  $\mathbf{v} = \partial\varepsilon/\partial\mathbf{p}$ . Домножуючи обидві сторони рівняння на  $-e\mathbf{v}$  і інтегруючи по всіх можливих значеннях імпульса, знаходимо густину струму

$$\mathbf{j} = -e \int \mathbf{v} f \frac{2d\mathbf{p}}{h^3} = e^2 \int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}) \frac{2d\mathbf{p}}{h^3}.$$

Тут  $d\mathbf{p}$  означає  $dp_x dp_y dp_z$ , а ваговий множник 2 враховує спін електронів. Таким чином, компоненти тензора електропровідності рівні

$$\sigma_{\alpha\beta} = e^2 \int \tau v_\alpha v_\beta \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \frac{2d\mathbf{p}}{h^3} = e^2 \int \tau \overline{v_\alpha v_\beta} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) D(\varepsilon) d\varepsilon,$$

де  $\alpha$  і  $\beta$  набувають значень  $x, y$  або  $z$ ;  $D(\varepsilon)$  – густина станів в зоні провідності,  $\overline{v_\alpha v_\beta}$  – середнє від  $v_\alpha v_\beta$  по енергетичній поверхні  $\varepsilon$ .

Якщо система електронів сильно вироджена, похідна  $-\partial f_0/\partial \varepsilon$  матиме різкий максимум при  $\varepsilon$  рівному хімічному потенціалу  $\mu$ . Тому для електропровідності можна записати наближену формулу

$$\sigma_{\alpha\beta} = e^2 \tau(\mu) \overline{v_\alpha v_\beta}^F D(\mu),$$

де  $\overline{v_\alpha v_\beta}^F$  відповідає значенню  $\overline{v_\alpha v_\beta}$  на поверхні Фермі  $\varepsilon = \mu$ .

У випадку сферичної енергетичної поверхні  $\varepsilon(\mathbf{p} = \mathbf{p}^2/2m^*)$  маємо  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m^*$ , звідки

$$\overline{v_\alpha v_\beta} = \frac{2\varepsilon}{3m^*} \delta_{\alpha\beta}, \quad D(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2\varepsilon m^{*3}}}{\pi^2 \hbar^3}.$$

Тоді для електропровідності отримуємо

$$\sigma = \frac{1}{3} e^2 \tau(\mu) \frac{(2m^* \mu)^{3/2}}{m^* \pi^2 \hbar^3} = \frac{n e^2}{m^*} \tau(\mu),$$

де  $n = (2m^* \mu)^{3/2} / 3\pi^2 \hbar^3$  – густина числа електронів.

## Приклад 2

Для невідроджених електронів в напівпровіднику можна вважати, що функція розподілу  $f_0$  в рівнянні Больцмана співпадає з розподілом Максвелла-Больцмана. Вирахувати електропровідність для цього випадку, вважаючи, що  $\varepsilon(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2m^*$ ,  $\tau = A|\mathbf{v}|^s$ , де  $A > 0$  та  $s$  – сталі.

### Розв'язок

Повторюючи міркування використані в попередньому прикладі для випадку в якому  $f_0$  є розподілом Максвелла-Больцмана, і враховуючи, що

$$-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{kT} f_0, \quad \text{де } f_0 = e^{(\mu - \varepsilon)/kT},$$

для електропровідності матимемо

$$\sigma = \frac{e^2}{3kT} \int \tau \overline{\mathbf{v}^2} f_0(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Якщо  $\varepsilon(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2m^*$  і  $\tau = A|\mathbf{v}|^s$ , то  $D(\varepsilon) = \sqrt{2\varepsilon} m^{*3/2} / \pi^2 \hbar^3$  і  $|\mathbf{v}| = \sqrt{2\varepsilon/m^*}$ . Тому маємо

$$\sigma = \frac{e^2}{3kT} \int_0^\infty A \left( \frac{2\varepsilon}{m^*} \right)^{s/2} e^{(\mu - \varepsilon)/kT} \frac{(2\varepsilon m^*)^{3/2}}{m^* \pi^2 \hbar^3} d\varepsilon.$$

Отриманий інтеграл можна заміною  $x = \varepsilon/kT$  звести до Гамма-функції

$$\sigma = \frac{e^2}{m^*} A \left( \frac{2kT}{m^*} \right)^{s/2} \frac{(2kT m^*)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} e^{\mu/kT} \Gamma\left(\frac{s+5}{2}\right).$$

Оскільки густина електронів рівна

$$n = \int_0^\infty f_0(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{(kT m^*)^{3/2}}{\pi^{3/2} \hbar^3} e^{\mu/kT},$$

вираз для електропровідності можна переписати в наступному вигляді

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*} A \left( \frac{2kT}{m^*} \right)^{s/2} \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{s+5}{2}\right).$$

## Задачі для самостійного опрацювання

- 159.** Записати диференціальне рівняння для швидкості зміни середньої швидкості електронів провідності твердого тіла. Скористатися молекулярно-кінетичною теорією і наближенням середнього часу вільного пробігу (вважати, що електрони через проміжки часу  $\tau$  ізотропно розсіюються на дефектах кристалічної ґратки).
- 160.** Обчислити коефіцієнт електропровідності твердого тіла, використовуючи рівняння для швидкості зміни середньої швидкості електрона.
- 161.** Знайти коефіцієнт електропровідності напівпровідника  $n$ -типу, вважаючи електрони невинородженими та покладаючи час релаксації а)  $\tau = \text{const}$ , б)  $\tau = l/v$ , де  $l$  — стала довжина вільного пробігу,  $v$  — швидкість електрона.
- 162.** Із кінетичного рівняння Больцмана, записаного в наближенні часу релаксації, знайти функцію розподілу електронів провідності металу в електромагнітному полі з напруженостями  $\mathbf{E} = \mathbf{E} \exp(-i\omega t)$  і  $\mathbf{H} = \mathbf{H} \exp(-i\omega t)$ . Визначити коефіцієнт електропровідності  $\sigma$  і діелектричну проникність металу  $\epsilon$  (з рівняння  $\text{rot } \mathbf{H} = \frac{\partial}{\partial t} \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{j} = \frac{\partial}{\partial t} \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}$ ). За яких частот метал має бути прозорим?

### 6.2.2. Дифузія, теплопровідність та термоелектрорушійна сила

#### Приклад 1

Оцінити величину теплопровідності сильно винородженого електронного газу в металі, виходячи з наступних припущень:

1. всі електрони рухаються з однаковою швидкістю  $v$ ;
2. кожен електрон ізотропно розсіюється (наприклад, домішками в металі) через інтервали часу  $\tau$  однакові для всіх електронів;

3. після розсіяння енергія кожного електрона точно рівна середній енергії  $u$ , що припадає на один електрон електронного газу в точці розсіяння.

## Розв'язок

Нехай в системі існує градієнт температури напрямлений вздовж осі  $z$ . Вважатимемо, що зміна температури  $T(z)$  на довжині вільного пробігу  $l = \tau v$  є набагато меншою самої температури  $T$ . Оскільки середня енергія  $u$  є функцією температури  $T$ , то вона також залежить від координати  $z$ , і ми можемо позначити її  $u(z)$ . Потік тепла  $q$ , визначений як енергія, яка переноситься за одиницю часу через одиничний елемент площини  $z = 0$ , і теплопровідність  $\lambda$  зв'язані співвідношенням

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z}.$$

Зазначимо, що кожний електрон, який проходить через площину  $z = 0$ , рухається вільно впродовж часу порядку середнього часу вільного пробігу  $\tau$ . Для зручності припустимо, що кожен електрон рухається вільно впродовж часового інтервалу  $\tau$ , в кінці якого електрон досягає площини  $z = 0$ . Якщо електрон наближається до площини  $z = 0$  з боку від'ємних значень  $z$ , а його швидкість утворює кут  $\theta$  з напрямком осі  $z$ , то, в силу припущення 3, він переносить енергію  $u(-l \cos \theta)$ . Оскільки градієнт температури вважається малим, можна покласти

$$u(-l \cos \theta) \approx u(0) - l \cos \theta \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=0}.$$

Згідно припущення, ймовірність того, що швидкість електрона утворює з віссю  $z$  кут, що лежить в інтервалі  $(\theta, \theta + d\theta)$ , рівна  $2\pi \sin \theta d\theta / 4\pi$ . Тому число електронів, які пролітають через одиничний елемент площини  $z = 0$  за одиницю часу під заданим кутом до осі  $z$ , задається виразом

$$nv \cos \theta \cdot \frac{1}{2} \sin \theta d\theta,$$

де  $n$  – концентрація електронів. Повний потік енергії через одиничний елемент площини  $z = 0$  за одиницю часу отримаємо проінтегрувавши по куту  $\theta$  від 0 до  $\pi$ :

$$q = -\frac{1}{2}nvl \frac{\partial u}{\partial z} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = -\frac{1}{3}nvl \frac{\partial u}{\partial z}.$$

Тут  $\partial u / \partial z = (\partial u / \partial T) \partial T / \partial z$ , причому  $\partial u / \partial T$  є теплоємністю, що припадає на один електрон, тому теплоємність одиниці об'єму електронного газу рівна  $C = n \partial u / \partial T$ . Остаточно матимемо

$$q = -\frac{1}{3}nvl \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{3}Cvl \frac{\partial T}{\partial z} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z}.$$

Звідки теплоємність виродженого електронного газу рівна

$$\lambda = \frac{1}{3}Cvl.$$

### Задачі для самостійного опрацювання

- 163.** Обчислити коефіцієнт дифузії атомів неvirодженого газу, використовуючи наближення сталого часу вільного пробігу.
- 164.** Розв'язуючи стаціонарне кінетичне рівняння Больцмана в наближенні часу релаксації, розрахувати коефіцієнти  $\gamma$ ,  $\alpha$  і  $\beta$  у формулах для густини електричного струму

$$\mathbf{j} = -\frac{\sigma}{e} \nabla \mu - \gamma \nabla T \quad (111)$$

і густини потоку енергії

$$\mathbf{S} = -\alpha \nabla \mu - \beta \nabla T. \quad (112)$$

Тут  $\mu = \mu_0 + eV$  – електрохімічний потенціал електронів. Обчислити  $\gamma$ ,  $\alpha$  і  $\beta$  для металу. За виконання якої умови густина струму  $\mathbf{j} = 0$ , а  $\mathbf{S} = -\lambda \nabla T \neq 0$ ? Знайти  $\lambda$ .

- 165.** Обчислити  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\lambda$  для напівпровідника  $n$ -типу, якщо час релаксації сталий.

## ВІДПОВІДІ ТА ВКАЗІВКИ

**1.** Завдання можна виконати, скориставшись співвідношеннями Максвелла. **2.** Ентропія  $S(T, P) = c_P \ln T - b P + S_0$ , рівняння адиабати  $T = T_0 \exp\left(\frac{bP}{c_P}\right)$ . **3.** Ентропія  $S(T, V) = c_V \ln T + b V + S_0$ . **4.**  $(\Delta S)_P = \frac{c_P}{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \Delta V$ . **5.** В адиабатичному процесі  $\delta Q = 0$ , водночас  $\delta Q = c_V T - P dV$ . Для ідеального газу маємо  $c_V = \text{const}$ ,  $PV = NkT$ . Звідси випливає, що  $PV^\gamma = \text{const}$ , де  $\gamma = c_P/c_V$ . **6.** Зміну кількості тепла в системі згідно з першим принципом термодинаміки визначають як  $\Delta Q = \Delta U + P \Delta V$ ;  $(\Delta Q)_P = \Delta U + \Delta(PV)$ ,  $(\Delta Q)_V = \Delta U$ . Знайдемо різницю  $(\Delta Q)_P - (\Delta Q)_V = \Delta(PV)$ . Для ізотермічних реакцій, використовуючи рівняння стану ідеального газу, знаходимо  $\Delta(PV) = \sum_{i=1}^3 \Delta N_i kT$ , де індекс  $i = 1, 2, 3$  позначає  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , і  $\text{H}_2\text{O}$ , відповідно. Якщо утворюється 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ , то  $N_3 k = R$ ,  $N_1 k = -R$ ,  $N_2 k = -\frac{1}{2}R$ , де  $R$  — універсальна газова стала;  $(\Delta Q)_P - (\Delta Q)_V = -\frac{1}{2}RT$ . **7.** Для визначення роботи, виконаної ідеальним газом, треба обчислити інтеграл  $\delta A = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$ . Кількість тепла, одержана газом в ізотермічному процесі, дорівнює  $\delta Q = T \Delta S$ ; для ізобаричного та ізохоричного процесів  $\delta Q = c_X \Delta T$ , в ізотермічному процесі  $\delta Q = 0$ . Для всіх процесів  $dU = c_V \Delta T$ . **8.**  $\delta A = \frac{1}{1-f}(P_2 V_2 - P_1 V_1)$ , якщо  $f \neq 1$ , і  $\delta A = NkT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ , якщо  $f = 1$ ;  $\delta Q = c_V (T_2 - T_1) - \delta A$ . **9.** Рівність буде доведено, якщо у відповідь попередньої задачі підставити  $f = \gamma$ ,  $\frac{1}{1-\gamma} = -\frac{c_V}{Nk}$ ,  $PV = NkT$ . **10.**  $A = \int_{h_1}^{h_2} \mathcal{F} dh = P_0 (V_2 - V_1) - \int_{V_1}^{V_2} P dV$ , де  $V_i = h_i \mathfrak{S}$ ,

$i = 1, 2$ ,  $\mathfrak{S}$  — площа поперечного переріза циліндра; а)  $\int_{V_1}^{V_2} P dV = P_0 V_1 \ln \frac{h_2}{h_1}$ ; б)  $\int_{V_1}^{V_2} P dV = \frac{P_0 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{h_1}{h_2} \right)^{\gamma-1} \right]$ . **11.** а)  $A = P_0 (V_1 - V_2) - P_0 V_1 \ln \frac{h_1}{h_2}$ ; б)  $A = P_0 (V_1 - V_2) - \frac{P_0 V_1}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{h_1}{h_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]$ , де  $V_i = \mathfrak{S} h_i$ . **12.** Формула випливає з першого принципу термо-

динаміки, записаного з урахуванням термічного рівняння стану у вигляді  $c_X dT = c_V dT + \frac{N k T}{V} dV$ . **13.** Див. обговорення в [4, с. 22–23].

**14.**  $\eta = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} = 1 - \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$ . **15.**  $\eta = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} = 1 - \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ . **16.**  $\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(V_2/V_1)^\gamma - (V_3/V_1)^\gamma}{(V_2/V_1) - (V_3/V_1)}$ . **18.**  $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ . **19.** Для побудови графіка адіабати в координатах  $P, V$  скористатися розв'язком задачі 2. Рівняння ізотерми  $V = \text{const}$ . **20.**

Для побудови графіка адіабати в координатах  $P, V$  скористатися розв'язком задачі 3. Під час побудови графіка ізотерми слід врахувати, що згідно із формулою  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \frac{c_P}{c_V} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$  ізотерми мають менший нахил до осі  $V$ , ніж адіабати. **21.** Не залежить. **22.** Доведення ґрунтується на порівнянні діаграм циклів у координатах  $T, S$ . **23.** Процес  $X = \text{const}$ , де  $X = P$  або  $V$ , на діаграмі  $T, S$ , зображується кривою  $T = T_0 \exp\left(\frac{S - S_0}{c_X}\right)$ . Оскільки  $c_P > c_V$ , то ізобари менш відхиляються від горизонтальних ліній  $T = T_1$

і  $T = T_2$ , ніж ізохори. З цього випливає, що найбільшу ефективність має цикл Джоуля, найменшу — цикл Отто. **25.** а)  $c_P - c_V = -T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 / \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ ; б)  $c_P - c_V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 / \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = T V \frac{\alpha_P^2}{\beta_T}$ .



**26.** З означення теплоємності випливає рівність  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{c_P - c_V}{T}$ , причому згідно з розв'язком попередньої задачі  $c_P > c_V$ .

**30.** Для ідеального газу  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = 0$ . **31.**  $\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \rightarrow 0$ , якщо  $T \rightarrow 0$ , згідно з третім принципом термо-

динаміки. Аналогічно  $\gamma_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \rightarrow 0$  за  $T \rightarrow 0$ .

**32.** Нехай термічне рівняння стану має вигляд  $P = f(V)T$ . Оскільки  $P > 0$  і  $T > 0$ , то  $f > 0$ ;  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = f > 0$ . **33.**  $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H = -\frac{V}{T} < 0$ ;

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} > 0$ . **34.**  $c_P < c_V$  згідно з результатом задачі 25.

**35.** Перейдемо до обчислення похідної за  $v = \frac{V}{N}$ . Отримаємо  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, V} = -\frac{V}{N^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_T$ . Тут  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial(\mu, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(v, T)} = V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, N}$ .

Далі знайдемо (16). **36.** Рівність можна довести, використовуючи основне рівняння термодинаміки (1) і формулу  $\mu = u - Ts + Pv$ .

**37.**  $S = Nk \ln(v T^{\kappa/2}) + Ns_0$ ,  $U = \frac{\kappa}{2} NkT + Nu_0$ ,  $F = -TS + U$ ,  
 $\mu = -kT \ln(v T^{\kappa/2}) + \left(\frac{\kappa}{2}k + k - s_0\right)T + u_0$ ,

$c_P = \left(\frac{\kappa}{2} + 1\right) Nk$ ,  $\beta_T = \frac{1}{P}$ ,  $\beta_S = \frac{1}{\gamma} \beta_T$ . **38.**  $S = Ns(T, v)$ ,

$s = \frac{\kappa}{2}k \ln T + k \ln(v - b) + s_0$ ,  $U = Nu(T, v)$ ,  $u = \frac{\kappa}{2}kT - \frac{a}{v} + u_0$ ,

$\mu = -kT \frac{\kappa}{2} \ln T - kT \ln(v - b) + \frac{\kappa}{2}kT + kT \frac{v}{v - b} - 2\frac{a}{v} - s_0T + u_0$ ,

$c_P = c_V + kN \left[1 - \frac{2a}{kT} \frac{v^3}{(v - b)^2}\right]^{-1}$ ,  $\beta_T = \left[\frac{v kT}{(v - b)^2} - \frac{2a}{v^2}\right]^{-1}$ ,

$\beta_S = \frac{c_V}{c_P} \beta_T$ . **39.**  $c_V = 4AVT^3$ ,  $S = \frac{4}{3}AVT^3$ ,  $F = -\frac{1}{3}AVT^3$ ,

$\Phi = \mu N = 0$ ,  $\mu = 0$ ,  $c_P \rightarrow \infty$ ,  $\beta_T \rightarrow \infty$ ,  $\beta_S = \frac{3}{4} \frac{1}{P}$ .

**40.**  $A = NkT \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} + Na \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)$ . **41.** Умову сумісності

термічного та калоричного рівнянь стану можна записати у вигляді  $\left(\frac{\partial c_H}{\partial H}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 M}{\partial T^2}\right)_H$ , для умов задачі ця рівність виконується.

Внутрішня енергія  $U = \int c(T) dT - \frac{bH^2}{T} + U_0$ ;  $S = \int \frac{c(T)}{T} dT - \frac{bH^2}{2T^2} + S_0$ ;

$$c_M = c_H - T \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H^2}{\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T} = c(T); \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \frac{b}{T}; \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S = \frac{c_M}{c_H} \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T =$$

$$= \frac{b}{T} \left[1 + \frac{b h^2}{c(T) T^2}\right]^{-1}. \quad \mathbf{42.} \text{ а) } \Delta S = N k \ln \frac{P_1 P_2}{P^2} > 0, \text{ де } P_1 = \frac{N k T}{V_1}, P_2 = \frac{N k T}{V_2}, P = \frac{2 N k T}{V_1 + V_2}; \text{ б) } \Delta S = c_P \ln \frac{T^2}{T_1 T_2} > 0, \text{ де } T = \frac{T_1 + T_2}{2}; \text{ в) } \Delta S = N k 2 \ln 2. \quad \mathbf{43.}$$

Згідно з розв'язком задачі 30 маємо  $\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = \frac{1}{c_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]$ . Температура інверсії для газу ван дер Ваальса  $T_i = \frac{2a}{9b} \left(2 \pm \sqrt{1 - \frac{3b^2}{aP}}\right)^2$ .

**44.** В адіабатичному процесі витікання газу з деякого об'єму  $V_0$  (камери спалювання) через трубку змінного радіуса (сопло Ловалля)

зберігається сума ентальпії  $H$  та енергії поступального руху газу:

$$H + \frac{1}{2} N m v^2 = H_0 = \text{const.}$$

Тут  $H = c_P^{(1)} N T$ ,  $c_P^{(1)}$  — питома теплоємність за сталого тиску,  $m$  — маса молекули або атома газу,

$N$  — кількість частинок в елементарному об'ємі  $V$  у трубці,  $T$  — температура газу,  $v$  — швидкість газу. З цього закону збереження

$$\text{отримаємо } v^2 = 2 \frac{c_P^{(1)} T_0}{m} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right), \text{ де } T_0 — температура нерухо-$$

мого газу в об'ємі  $V_0$ . У літературі відома інша формула (формула (83.17) у [19]). Якщо скористатися рівнянням стану ідеального га-

зу, знайдемо  $\frac{c_P^{(1)} T_0}{m} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{P_0}{\rho_0}$ , де  $\gamma$  — показник адіапати,  $P_0$  — тиск і  $\rho_0 = m \frac{N_0}{V_0}$  — густина газу в об'ємі  $V_0$ . Далі, використовуючи

рівняння адіапати ідеального газу  $\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ , отримуємо

$$v^2 = \frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{P_0}{\rho_0} \left[ 1 - \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right].$$

$$45. W = \frac{(M+N)!}{M!N!}, S = k \ln \left( \frac{U}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} \right)! - k \ln \left( \frac{U}{\hbar\omega} - \frac{N}{2} \right)! - k \ln N!,$$

$$U = \frac{1}{2} N \hbar\omega + N \hbar\omega \left[ e^{\frac{\hbar\omega}{2kT}} - 1 \right]^{-1}, c = N k \frac{\left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^2}{\text{sh}^2 \frac{\hbar\omega}{2kT}}.$$

$$46. W = \frac{N!}{N_+!N_-!}, S = k \ln N! - k \ln \left[ \left( \frac{N}{2} + \frac{U}{2\varepsilon} \right)! \left( \frac{N}{2} - \frac{U}{2\varepsilon} \right)! \right],$$

$$U = -N \varepsilon \text{th} \frac{\varepsilon}{kT}, c = N k \frac{\left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^2}{\text{ch}^2 \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)}. 47. \kappa = N \frac{\mu_B^2}{kT}.$$

48. Температура  $T$  залежить від параметра  $x = \frac{N_2}{N}$ , що змінюється

від 0 до 1, як  $T = \frac{2\varepsilon}{k} \left( \ln \frac{1-x}{x} \right)^{-1}$ . Зі збільшенням  $x$  температура

зростає:  $T = +0$  за  $x = 0$ ,  $T \rightarrow +\infty$ , якщо  $x = \frac{1}{2} - 0$ , стає від'ємною

за  $x > \frac{1}{2}$  ( $T \rightarrow -\infty$ , якщо  $x = \frac{1}{2} + 0$ ) і збільшується до  $-0$  за  $x \rightarrow 1$ ;

$c = N k x (1-x) \left( \ln \frac{1-x}{x} \right)^2$ . 49. а) Імовірність перебування однієї

частинки на  $n$ -му енергетичному рівні дорівнює

$$p_n = \frac{W(M-n, N-1)}{W(M, N)} = \left( \frac{M}{M+N} \right)^n \frac{N}{M+N}. \text{ Якщо ввести тем-}$$

пературу  $T$ , то формули для  $p_n$  можна записати у вигляді  $p_n =$

$$\frac{1}{z_1} \exp \left( -\frac{\varepsilon_n}{kT} \right), \text{ де } z_1 \text{ визначається з умови } \sum_n p_n = 1. \text{ б) Імовірність}$$

перебування однієї частинки на певному енергетичному рівні до-

$$\text{рівнює } p_+ = \frac{W(N_+ - 1, N_-)}{W(N_+, N_-)} = \frac{N_+}{N}, \quad p_- = \frac{W(N_+, N_- - 1)}{W(N_+, N_-)} = \frac{N_-}{N}.$$

Якщо ввести температуру  $T$ , то формули для  $p_n$  можна записати у

$$\text{вигляді } p_n = \frac{1}{z_1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right), \text{ де } z_1 = 2 \operatorname{ch}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad \mathbf{50.}$$

Для відшукування  $V_n(R) = R^n V_n(1)$  можна скористатися рекурентною формулою

$$V_n(1) = V_{n-1}(1) \times \int_0^1 t^{-\frac{1}{2}} (1-t)^{\frac{n}{2}-\frac{1}{2}} dt \text{ і використати } V_1(1) = 2.$$

$$\mathbf{51.} \quad \Gamma = \frac{V^N}{N!} \frac{(2\pi m U)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)}; \quad S = kN \ln \left[ \frac{eV}{N} \left( \frac{e 4\pi m U}{3 N h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]; \quad U = \frac{3}{2} N kT, \quad c_V = \frac{3}{2} N k; \quad \mu = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]; \quad PV = N kT.$$

**52.** Функція Гамільтона  $N$  одновимірних гармонічних осциляторів

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2 \right), \text{ де } p_i, q_i - \text{узагальнені імпульс}$$

і координата  $i$ -го осцилятора, відповідно;  $\Gamma = \frac{1}{\Gamma(N+1)} \left( \frac{2\pi U}{\omega} \right)^N$ ;

$$S = kN \ln \frac{eU}{N \hbar \omega}; \quad U = N kT, \quad c = Nk; \quad \mu = -kT \ln \frac{kT}{\hbar \omega}$$

$$\mathbf{53.} \quad \Gamma = \frac{V^N}{N_1! N_2!} m_1^{\frac{3N_1}{2}} m_2^{\frac{3N_2}{2}} \frac{(2\pi U)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)};$$

$$S = kN_1 \ln \left( \frac{eV}{N_1} m_1^{\frac{3}{2}} \right) + kN_2 \ln \left( \frac{eV}{N_2} m_2^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} kN \ln \frac{e 4\pi U}{3 N h^2};$$

$$U = \frac{3}{2} N kT, \quad c_V = \frac{3}{2} N k; \quad \mu_i = -kT \ln \left[ \frac{V}{N_i} \left( \frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right];$$

$PV = N kT.$  **54.** Див. розв'язок задачі 17 (2) у [2, с. 257].

$$\mathbf{56.} \quad \langle v^n \rangle = \left( \frac{2kT}{m} \right)^{\frac{n}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2} + \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}; \quad \text{а) } \lambda = \frac{2\hbar}{\sqrt{2\pi m kT}}, \text{ що вдвічі пере-}$$

вищує літературне значення [6]; б)  $\langle v \rangle = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$ ; в)  $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$ ;

$$\text{г) } \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 = \left( 3 - \frac{8}{\pi} \right) \frac{kT}{m}; \quad \text{д) } \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2 = \frac{3}{2} (kT)^2.$$

$$57. \nu = \frac{N}{V} \langle v_z \rangle \Big|_{v_z > 0} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

$$58. P = \frac{N}{V} \langle 2m v_z \cdot v_z \rangle \Big|_{v_z > 0} = \frac{NkT}{V}.$$

$$60. h = \frac{\int_0^H z \exp\left(-\frac{mg}{kT} z\right) dz}{\int_0^H \exp\left(-\frac{mg}{kT} z\right) dz} = \frac{mg}{kT} - \frac{H}{\exp\left(\frac{mg}{kT} H\right) - 1}, \quad h_a = \frac{kT}{mg},$$

$$h_a = 9 \text{ км за } T = 300 \text{ К. Для } H \ll h_a \text{ маємо } h \simeq \frac{1}{2} H \left(1 - \frac{H}{6h_a}\right).$$

$$61. Z = \frac{1}{N!} z_1^N, \quad z_1 = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} V \times \frac{kT}{mgH} \left[1 - \exp\left(-\frac{mgH}{kT}\right)\right]^{-1}.$$

$$\text{Якщо } H \rightarrow \infty, \text{ маємо } c_V = \frac{5}{2} Nk. \quad 62. \frac{1}{2} kT.$$

$$63. Z = Z_A Z_B Z_B; F = F_A + F_B + F_B; S = S_A + S_B + S_B; Z_N = z_1^N.$$

$$65. Z = z_1^N, \quad z_1 = 2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT}, \quad F = -NkT \ln\left(2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT}\right),$$

$$S = Nk \ln\left(2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT}\right) - Nk \frac{\varepsilon}{kT} \operatorname{th} \frac{\varepsilon}{kT}, \quad U = -N\varepsilon \operatorname{th} \frac{\varepsilon}{kT},$$

$$c = Nk \frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2}{\operatorname{ch}^2 \frac{\varepsilon}{kT}}, \quad \mu = -kT \ln\left(2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad 66. \text{Енергія взаємодії електрона з магнітним полем дорівнює } -(\boldsymbol{\mu}_B \mathbf{H}) = \pm \mu_B H. \text{ Зумовлена}$$

цією взаємодією частина вільної енергії системи  $N$  електронів дорівнює  $F = -NkT \ln\left(2 \operatorname{ch} \frac{\mu_B H}{kT}\right)$ . Магнітний момент

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{T, N} = N \mu_B \operatorname{th} \frac{\mu_B H}{kT} \simeq \kappa H; \quad \kappa = N \frac{\mu_B^2}{kT}. \quad 67. Z = z_1^N,$$

$$z_1 = \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^{-1}, \quad F = NkT \ln\left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT}\right), \quad U = \frac{1}{2} N \hbar\omega \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT},$$

$$c = Nk \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2}{\operatorname{sh}^2 \frac{\hbar\omega}{2kT}}, \quad \mu = kT \ln\left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT}\right). \quad 68. Z = z_1^N, \quad z_1 =$$

$$1 + 2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT},$$

$$F = -N kT \ln \left( 1 + 2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT} \right), \quad S = N k \ln z_1 - N \frac{\varepsilon}{T} \frac{2 \operatorname{sh} \frac{\varepsilon}{kT}}{1 + 2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT}},$$

$$U = -N \varepsilon \frac{2 \operatorname{sh} \frac{\varepsilon}{kT}}{1 + 2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT}}; \quad c = N \frac{2 \varepsilon^2}{k T^2 z_1^2} \left( 2 + \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT} \right);$$

$$\mu = -kT \ln \left( 1 + 2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT} \right). \quad \mathbf{69.} \quad Z_N^{\text{об}} = (z^{\text{об}})^N;$$

$$z^{\text{об}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left[ -\frac{B}{kT} l(l+1) \right] \simeq \frac{kT}{B}; \quad c_N^{\text{об}} = Nk.$$

**70.** Визначимо власні функції і власні значення оператора кінетичної енергії  $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = \varepsilon \psi$ . а) Хвильова функція, що задовольняє

межові умови Борна–Кармана, має вигляд  $\psi = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i \frac{\mathbf{p} \mathbf{r}}{\hbar})$ , де

$\mathbf{p} = \left( \frac{h}{L_x} n_x, \frac{h}{L_y} n_y, \frac{h}{L_z} n_z \right)$  — імпульс частинки,  $n_x, n_y, n_z$  — цілі

числа. Енергія вільної частинки дорівнює

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( \frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left( \frac{n_y}{L_y} \right)^2 + \left( \frac{n_z}{L_z} \right)^2 \right].$$

Якщо за знаком  $\sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z}$  стоїть плавна функція  $y(\varepsilon)$ , для якої

$$\left| \frac{1}{y} \frac{dy}{d\varepsilon} \right| \ll \frac{m V^{2/3}}{\hbar^2}, \quad \text{то} \quad \sum_{n_x} = \frac{L_x}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x; \quad \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} = \frac{V}{h^3} \iiint d\mathbf{p}.$$

б) Для частинки, що рухається в об'ємі  $V$ , хвильова функція має

вигляд  $\psi = \sqrt{\frac{8}{V}} \sin \pi \frac{n_x x}{L_x} \sin \pi \frac{n_y y}{L_y} \sin \pi \frac{n_z z}{L_z}$ , де  $n_x, n_y, n_z$  — натуральні числа. Енергія частинки дорівнює

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( \frac{n_x}{2L_x} \right)^2 + \left( \frac{n_y}{2L_y} \right)^2 + \left( \frac{n_z}{2L_z} \right)^2 \right].$$

Якщо швидкість зміни функції, що стоїть за знаком  $\sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z}$ , на-

багато менша від  $\frac{1}{h^2} 2m V^{2/3}$ , то  $\sum_{n_x} = \frac{2L_x}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x = \frac{L_x}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x$ .

**71.** Див. розв'язок задачі 9 у [5, с. 167, 168]. **72.**  $Z = \frac{1}{N!} z^N$ ,

$$z = \frac{1}{h^3} \iiint_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{p} \exp\left(-\frac{p^2}{2m kT}\right) \iiint_{\mathbf{r} \in V} d\mathbf{r} = V \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2},$$

$$F = -N kT \ln \left[ \frac{e V}{N} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \right], \quad \mu = -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \right],$$

$$S = N kT \ln \left[ \frac{e V}{N} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} N k, \quad U = \frac{3}{2} N kT, \quad c_V = \frac{3}{2} N k.$$

**73.**  $P V = N kT$ . **74.**  $Z = \frac{1}{N_1!} \frac{1}{N_2!} z_1^{N_1} z_2^{N_2}$ , де  $z_i = \frac{V}{h^3} (2\pi m_i kT)^{3/2}$ ;

$$F = \sum_i F_i, \quad F_i = -N_i kT \ln \left( \frac{e}{N} z_i \right); \quad \mu_i = -kT \ln \left[ \frac{V}{N_i} \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \right];$$

$$S = \sum_i S_i, \quad \text{де } S_i = N_i kT \ln \left[ \frac{e V}{N_i} \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} N_i k;$$

$$U = \frac{3}{2} N kT, \quad \text{де } N = \sum_i N_i; \quad c_V = \frac{3}{2} N k. \quad \textbf{75.}$$

Функція Гамільтона одного осцилятора  $h = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2$ . Статистичний інтеграл системи

$$Z = z_1^N, \quad \text{де } z_1 = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(-\frac{p^2}{2m kT}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dq \exp\left(-\frac{m \omega^2 q^2}{2kT}\right) =$$

$$= \frac{kT}{\hbar \omega}; \quad U = N kT; \quad c = N k; \quad \mu = kT \ln \frac{\hbar \omega}{kT}.$$

**76.**  $\mathbf{P} = n p \langle \cos \theta \rangle \mathbf{e}_z$  в електричному полі з напруженістю  $\mathbf{E} = E \mathbf{e}_z$ ,

тут  $n = N/V$  — концентрація частинок з дипольним моментом  $\mathbf{p}$ ,

$\langle \cos \theta \rangle = L\left(\frac{pE}{kT}\right)$ ,  $L(a) = \text{cth } a - \frac{1}{a}$  — функція Ланжевена. Якщо

$$a \ll 1 \quad (kT \gg pE), \quad \text{то } L(a) \simeq \frac{1}{3} a, \quad \alpha = \frac{n p^2}{3 \epsilon_0 kT}, \quad \epsilon = 1 + \frac{n p^2}{3 \epsilon_0 kT}.$$

**77.**  $\langle (\mathbf{M} - \langle \mathbf{M} \rangle)^2 \rangle = N \mu_B \left( \text{ch} \frac{\mu_B H}{kT} \right)^{-2}.$

**78.**  $\langle (\Delta \mathbf{P})^2 \rangle = n^2 p^2 (\langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos \theta \rangle^2)$ . Обчислення  $\langle \cos \theta \rangle$  дає

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{d}{da} \ln I(a) = L(a), \quad \text{де } I(a) = \int_{-1}^1 e^{a x} dx = \frac{2}{a} \text{sh } a, \quad a = \frac{pE}{kT}.$$

Аналогічно знайдемо  $\langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos \theta \rangle^2 = \frac{d L(a)}{da}$ , тут  $L$  — функція

Ланжевена. Похідна цієї функції  $L'(a) = \frac{1}{a^2} - \frac{1}{\operatorname{sh}^2 a}$ . Якщо  $a \ll 1$  ( $kT \gg pE$ ), то  $L'(a) \simeq \frac{1}{3}$ ; для  $a \gg 1$   $L'(a) \rightarrow 0$ .

**79.** Тензор інерції твердого тіла визначають як

$$I_{ij} = \iiint \rho(\mathbf{r}) (r^2 \delta_{ij} - x_i x_j) d\mathbf{r}.$$

Для двохатомної молекули маємо  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^2 m_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)$ , де  $m_k$  — маси атомів,  $\mathbf{r}_k$  — координати їх ядер. Підставивши в означення  $I_{ij}$  формулу для  $\rho$ , знайдемо тензор інерції двохатомної молеку-

ли:  $I_{ij} = I_i \delta_{ij}$ , де  $I_i$  — головні моменти інерції молекули,  $I_1 = I_2 = I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_e^2$ ,  $r_e$  — відстань між ядрами. **80.**  $\left(\frac{kT}{I}\right)^{1/2}$ .

**81.**  $z_{\text{об}} = \frac{1}{h^2} 8\pi^2 kT I = \frac{kT}{B}$ , де  $I$  визначено у відповіді попередньої

задачі,  $B = \frac{\hbar^2}{2I}$  — обертальна стала молекули;  $c_{\text{об}} = k$ ;  $\gamma = \frac{7}{5}$ .

**82.**  $z_{\text{об}} = \frac{1}{h^3} 8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}$ ;  $c_{\text{об}} = \frac{3}{2} k$ ;  $\gamma = \frac{4}{3}$ . **83.**

$$f = -kT \ln z - \hbar \omega_e x_e \left( \frac{1}{4} + 2z^2 \right),$$

$$\text{де } z = \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega_e}{2kT} \right)^{-1}. \quad \mathbf{84.} \quad \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \exp \left[ -\frac{B}{kT} l(l+1) \right] \simeq$$

$$\simeq \frac{kT}{B} \left[ 1 + \frac{1}{3} \frac{B}{kT} + \frac{1}{15} \left( \frac{B}{kT} \right)^2 \right]. \quad \mathbf{85.}$$
 Використовуючи розв'язок попередньої задачі, можна знайти обертальну теплоємність в області високих температур  $c \simeq k \left[ 1 + \frac{1}{45} \left( \frac{B}{kT} \right)^2 \right]$ . Як бачимо, в цій області  $c$  зі зменшенням  $T$  зростає, але  $c \rightarrow 0$ , якщо  $T \rightarrow 0$ . Отже, залежність  $c$  від  $T$  немонотонна. **86.** Графік наведено в [1, с. 291], [5, с. 215], [7, § 47]. **87.** Статистичний інтеграл одного осцилятора є добутком двох множників:  $z_1 = z_p z_c$ ,  $z_p = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left( -\frac{p^2}{2m kT} \right) dp = (2m kT)^{1/2} \sqrt{\pi}$ ,



$$z_c = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{b x^2}{kT}\right) dp = \left(\frac{b}{kT}\right)^{1/4} \sqrt{\pi}.$$

$$\text{Вільна енергія } F = -N kT \ln z_1; c = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_N = \frac{3}{4} Nk.$$

**88.** Для атомного газу із заданими  $T$ ,  $V$  і  $\mu$  знайдемо

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(e^{\frac{\mu}{kT}} z_1\right)^N = \exp\left(e^{\frac{\mu}{kT}} z_1\right), \text{ де } z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} -$$

статистичний інтеграл атома. Великий термодинамічний потенціал

$$\Omega = -kT e^{\frac{\mu}{kT}} z_1. \text{ Середня кількість частинок } \langle N \rangle = e^{\frac{\mu}{kT}} z_1.$$

**89.** Для системи тотожних нерухомих частинок з енергіями  $\varepsilon_i$  ви-

$$\text{значимо } \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu}{kT}} z_1\right)^N = \left(1 - e^{\frac{\mu}{kT}} z_1\right)^{-1}, \text{ де } z_1 = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} -$$

статистична сума однієї частинки.

$$\text{Омега-потенціал } \Omega = kT \ln\left(1 - e^{\frac{\mu}{kT}} z_1\right).$$

$$\text{Середня кількість частинок } N = \left(\frac{1}{z_1} e^{\frac{\mu}{kT}} - 1\right)^{-1}. \text{ Звідси знаходимо}$$

$$\mu = -kT \ln\left[z_1 \left(1 + \frac{1}{N}\right)\right]. \text{ **90. } d\Omega(T, V, \mu) = dF(T, V, N) - d(\mu N),**$$

але  $\mu N = \Phi$  — потенціал Гіббса,  $F - \Phi = -PV$ . Отже,  $\Omega = -PV$ .

**91.** Для частинок, що рухаються в об'ємі  $V$  маємо

$$\Omega = -kT \frac{gV}{h^3} 4\pi \int_0^{\infty} dp p^2 \ln \Xi_{\tau},$$

де  $g = 2s + 1$ ,  $s$  — спин частинки,  $\Xi_{\tau} = 1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_{\tau}}{kT}\right)$  для

фермі-частинок,  $\Xi_{\tau} = \left[1 - \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_{\tau}}{kT}\right)\right]^{-1}$  для бозе-частинок;

$\tau = s_z$ ,  $\mathbf{p}$ ;  $\varepsilon_{\tau} = C p^{\alpha}$ . Інтегрування частинами дає  $\Omega = -\frac{\alpha}{3} U$ , де  $U$

— внутрішня енергія системи,  $U = \sum_{\tau} \varepsilon_{\tau} \langle n_{\tau} \rangle$ ;  $\langle n_{\tau} \rangle = \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_{\tau} - \mu}{kT}\right) \pm 1\right]^{\pm 1}$

— середнє число частинок у стані  $\tau$ . Водночас  $\Omega = -PV$ , тому

$$PV = \frac{\alpha}{3} U. \text{ **92. Див. розв'язки задач 37, 51, 72, 70, 88. } \text{ **93. } \mu =****$$

$$-kT \ln \left( \frac{8v}{\lambda_{\text{дБ}}^3} \right), \text{ де } \lambda_{\text{дБ}} = \frac{2h}{\sqrt{2\pi m kT}}, \text{ див. розв'язок задачі 56(a).}$$

**94.** Для невиродженого електронного газу маємо а)  $\langle n_{\tau} \rangle = e^{\frac{\mu - \varepsilon_{\tau}}{kT}}$ ;

б)

$$\mu = -kT \ln \left[ \frac{2V}{N} \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right];$$

в)  $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$ ; г)  $n \lambda_{\text{дБ}}^3 = 16 e^{-\frac{\mu}{kT}}$ . Для повністю виродженого елек-

тронного газу маємо а)  $\langle n_{\tau} \rangle = 1$ , якщо  $\varepsilon_{\tau} < \varepsilon_{\text{Ф}}$ , і  $\langle n_{\tau} \rangle = 0$ , якщо  $\varepsilon_{\tau} > \varepsilon_{\text{Ф}}$ ; б)  $\mu = \varepsilon_{\text{Ф}} = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}$ ; в)  $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{5} \mu$ ; г)  $n \lambda_{\text{дБ}}^3 = 9\pi$ .

д) Для будь-якого газу частота ударів частинок об одиницю поверхні дорівнює  $v = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$ , де  $n = N/V$ ,  $\langle v \rangle$  — середня швидкість

частинок. У газі з максвеллівським розподілом частинок за швидкостями  $\nu = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$  (див. задачу 57). У повністю виродженому

електронному газі маємо  $\langle v \rangle = \frac{3}{4} v_{\text{Ф}}$ , де  $v_{\text{Ф}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{\text{Ф}}}{m}}$  — швидкість

Фермі, і  $\nu = \frac{3}{8} n \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{Ф}}}{2m}}$ .

**95.** а)  $D(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}$ ; б) для двовимірного електронного газу

густина станів не залежить від  $\varepsilon$ :  $D_2 = \frac{2\pi}{h^2} (2m)$ ; в) в одновимірному просторі  $D_1 = \frac{2}{h v}$ .

**96.**  $\varepsilon_{\text{Ф}} = \frac{h^2}{m} \frac{N}{4\pi \mathfrak{S}}$ ;  $T_0 = \frac{\varepsilon_{\text{Ф}}}{k \ln 2}$ .

**97.**  $\mu = \varepsilon_{\text{Ф}} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\varepsilon_{\text{Ф}}} \right)^2 \right]$ . **98.** Обчислення  $P$  двома способами

дає однаковий результат  $P = \frac{2}{5} n \varepsilon_{\text{Ф}}$ . **99.** а) Застосування фор-

мул (57) – (59) з  $f(\varepsilon) = D(\varepsilon)$  і  $f(\varepsilon) = \varepsilon D(\varepsilon)$ , де  $D(\varepsilon) = C \sqrt{\varepsilon}$  — густина станів електрона, дає  $N = \frac{2}{3} C V \mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{3}{4} \zeta(2) \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]$  і

$$U = \frac{2}{5} C V \mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{15}{4} \zeta(2) \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 \right], \text{ відповідно. Звідси знаходимо}$$

$$\text{питому внутрішню енергію електрона } u = \frac{3}{5} \mu \left[ 1 + 3 \zeta(2) \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 \right].$$

Щоб обчислити питому теплоємність  $c_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_{V, N}$ , треба виразити  $u$  через  $\varepsilon_F$  оскільки, якщо  $V$  і  $N$  — сталі, то і  $\varepsilon_F$  — стала.

Скориставшись розв'язком задачі 97, знайдемо

$$u = \frac{3}{5} \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5}{2} \zeta(2) \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \text{ і } c_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\varepsilon_F} k. \text{ б) У цьому випадку}$$

формули (46), (49), (50) дають

$$N = \frac{V}{h^3} (2 m k T)^{3/2} 2 \pi \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) e^{\frac{\mu}{kT}} \left( 1 - 2^{-3/2} e^{\frac{\mu}{kT}} \right),$$

$$U = \frac{V}{h^3} (2 m k T)^{3/2} 2 \pi \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) k T e^{\frac{\mu}{kT}} \left( 1 - 2^{-5/2} e^{\frac{\mu}{kT}} \right),$$

звідки знаходимо  $u = \frac{3}{2} k T \left( 1 + 2^{-5/2} e^{\frac{\mu}{kT}} \right)$ . З означення питомої

теплоємності отримуємо

$$c_V = \frac{3}{2} k \left[ 1 + 2^{-5/2} e^{\frac{\mu}{kT}} + 2^{-5/2} T \left( \frac{\partial}{\partial T} e^{\frac{\mu}{kT}} \right)_{V, N} \right].$$

Продиференціювавши формулу для  $N$  за  $T$  за сталих  $V$  і  $N$ , знайдемо  $T \left( \frac{\partial}{\partial T} e^{\frac{\mu}{kT}} \right)_{V, N} \simeq - \frac{3}{2} e^{\frac{\mu}{kT}}$ . Підставивши цей вираз у рівняння

для  $c_V$ , остаточно отримаємо  $c_V = \frac{3}{2} k \left( 1 - 2^{-7/2} e^{\frac{\mu}{kT}} \right)$ . Як видно,

зі зменшенням температури величина  $u$  щодо питомої внутрішньої енергії невиродженого ідеального газу  $u^{(H)} = \frac{3}{2} k T$  зростає,

$$\frac{u}{u^{(H)}} = 1 + 2^{-5/2} e^{\frac{\mu}{kT}}, \text{ а } c_V \text{ — зменшується, } \frac{c_V}{c_V^{(H)}} = 1 - 2^{-7/2} e^{\frac{\mu}{kT}},$$

$$\text{в) } u = \frac{3}{2} k T_0 \frac{\zeta(5/2) \left( 1 - 2^{-3/2} \right)}{\zeta(3/2) \left( 1 - 2^{-1/2} \right)}. \text{ Множник } \frac{\zeta(5/2) \left( 1 - 2^{-3/2} \right)}{\zeta(3/2) \left( 1 - 2^{-1/2} \right)} \simeq$$

1,13. Отже, знайдене значення  $u$  в 1,13 раза перевищує енергію

$$u^{(H)} = \frac{3}{2} k T_0 \text{ невиродженого ідеального газу за } T = T_0. \text{ 100. а)}$$

Внутрішня енергія повністю виродженого газу пропорційна концентрації частинок  $n = \frac{N}{V}$  у степені  $\frac{2}{3}$ :  $U \propto n^{2/3}$ . До змішування внутрішні енергії газів —  $U_1^{(0)} = U_2^{(0)} = \frac{3}{5} \varepsilon_{\Phi}^{(0)} N$ , де  $\varepsilon_{\Phi}^{(0)} = \frac{p_{\Phi}^2}{2m}$  — енергія Фермі,  $p_{\Phi}^{(0)} = h \left( \frac{3N}{4\pi g V} \right)^{1/3}$ . Після змішування концентрація частинок  $n_i = \frac{N_i}{V_1 + V_2}$  порівняно з  $n_i^{(0)} = \frac{N_i}{V_i}$  зменшується вдвічі. Відповідно зменшується внутрішня енергія газів. Відносна зміна  $U$ :  $\frac{U}{U^{(0)}} = \left( \frac{1}{2} \right)^{2/3}$ . Отже, внутрішня енергія кожного з газів зменшується на величину  $\Delta U = \left( 1 - 2^{-2/3} \right) U^{(0)} = 0,37 U^{(0)}$ . Тиск газів до змішування

$P^{(0)} = \frac{2}{5} n_i^{(0)} \varepsilon_{\Phi}^{(0)}$ , після змішування  $P = P_1 + P_2 = \frac{2}{5} (n_1 + n_2) \varepsilon_{\Phi}$ . Величина  $n_1 + n_2 = \frac{2N}{2V}$  дорівнює  $n_i^{(0)}$ , тому повний тиск змінюється так само, як  $\varepsilon_{\Phi}$  і внутрішня енергія  $\frac{P}{P^{(0)}} = \left( \frac{1}{2} \right)^{2/3}$ . б) Цей варіант задачі відрізняється від попереднього тим, що енергія Фермі  $\varepsilon_{\Phi}$  пов'язана з імпульсом Фермі  $p_{\Phi}$  співвідношенням  $\varepsilon_{\Phi} = c p_{\Phi}$ , тому  $U = 2^{-1/3} U^{(0)}$ ,  $P = 2^{-1/3} P^{(0)}$ .

**101.** Магнітний момент електронної системи одиничного об'єму знайдемо з формули  $M = \mu_B (n_+ - n_-)$ , де  $n_{\pm} = \frac{1}{V} \sum_{\tau} \left[ \exp \left( \frac{\varepsilon_{\tau}^{(0)} \mp \mu_B H - \mu}{kT} \right) + 1 \right]^{-1}$ , де  $\sum_{\tau} = V \int_0^{\infty} D(\varepsilon) d\varepsilon$ ,

$\varepsilon_{\tau}^{(0)} = \frac{p^2}{2m}$ . У випадку  $T = 0$  маємо  $n_{\pm}(0) = \frac{1}{2} \int_0^{\mu \pm \mu_B H} D(\varepsilon) d\varepsilon$ ,  $n_+ -$

$n_- = \frac{1}{2} \int_{\mu - \mu_B H}^{\mu + \mu_B H} D(\varepsilon) d\varepsilon \simeq D(\mu) \mu_B H$ ,  $\kappa = \mu_B^2 D(\mu)$ . У випадку  $T > 0$

використаємо (58), знайдемо  $n_{\pm}(T) = n_{\pm}(0) + \frac{1}{2} \zeta(2) D'(\mu \pm \mu_B H) (kT)^2$ ,

$$\kappa = \mu_{\text{Б}}^2 \left[ D(\mu) + \frac{\pi^2}{6} D''(\mu) (kT)^2 \right]. \quad \mathbf{102.} \quad m_e c^2 = 511 \text{ кеВ}, \quad \varepsilon_{\Phi} = h c \left( \frac{3}{8\pi} \frac{N}{V} \right)^{1/3}, \quad c_V = \pi^2 \frac{kT}{\varepsilon_{\Phi}} k, \quad P = \frac{2\pi \varepsilon_{\Phi}^4}{3 h^3 c^3} \left[ 1 + 4 \zeta(2) \left( \frac{kT}{\varepsilon_{\Phi}} \right)^2 \right].$$

**103.** Нехай вісь  $z$  системи координат перпендикулярна поверхні металу. Тоді сила стуму дорівнює добутку заряду електрона  $e$  на кількість електронів з  $p_z > \sqrt{2mW}$  у циліндрах з площею перерізу  $\mathfrak{S}$  і висотами  $v_z$ :

$$I = \frac{e}{m} \frac{2\mathfrak{S}}{h^3} \int_{\sqrt{2mW}}^{\infty} dp_z \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y p_z \langle n_{\tau} \rangle,$$

де  $\langle n_{\tau} \rangle = \left[ \exp \left( \frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right) + 1 \right]^{-1}$ . У функції  $\langle n_{\tau} \rangle$  під знаком інтеграла маємо  $\varepsilon - \mu > A \gg kT$ , де  $A = W - \mu$  — робота виходу електрона з металу. Тому  $\langle n_{\tau} \rangle \simeq e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}}$  з  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ ,

$$I = \frac{e}{m} \frac{2\mathfrak{S}}{h^3} e^{\frac{\mu}{kT}} \int_{\sqrt{2mW}}^{\infty} dp_z p_z e^{-\frac{p_z^2}{2m kT}} \iint_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2}{2m kT}},$$

$$I = C (kT)^2 \exp \left( -\frac{A}{kT} \right), \quad \text{де } C = 4\pi \mathfrak{S} \frac{e m^2}{h^3}.$$

**104.** Якщо, на відміну від розв'язку попередньої задачі, замість умови  $p_z > \sqrt{2mW}$  використати умови  $p_z > 0$  і  $p > \sqrt{2mW}$ , отримаємо

$$I = \frac{e}{m} \frac{2\mathfrak{S}}{h^3} e^{\frac{\mu}{kT}} \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\varphi} d\varphi \int_{\sqrt{2mW}}^{\infty} dp p^3 e^{-\frac{p^2}{2m kT}},$$

$$I = C kT \exp \left( -\frac{A}{kT} \right), \quad \text{де } C = 4\pi \mathfrak{S} \frac{e m^2}{h^3} W.$$

**105.**  $\sigma = \frac{e^2}{4} v_{\Phi} D(\varepsilon_{\Phi}) L$ , де  $v_{\Phi}$ ,  $\varepsilon_{\Phi}$  — швидкість та енергія Фермі, відповідно,  $D$  — густина станів, визначена в задачі 95 (а);  $\frac{1}{R} =$

$$\frac{2e^2}{h} \left( \frac{k_{\Phi} a}{2} \right)^2, \quad \text{де } k_{\Phi} = \frac{m_e v_{\Phi}}{\hbar} \quad [20]. \quad \mathbf{106.} \quad R = \frac{h}{2e^2} = 12,9 \text{ кОм, див. [21].}$$

**107.** Магнітний момент  $n = \frac{N}{V}$  електронів провідності дорівнює

$$M = \frac{\mu_B}{2V} [N(\mu + \mu_B H) - N(\mu - \mu_B H)] \simeq \mu_B^2 H \left( \frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T.$$

Для електронів провідності напівпровідника маємо  $\left( \frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T \simeq \frac{1}{kT} n$ .

Використовуючи цю формулу, отримаємо закон Кюрі  $\kappa = \frac{\mu_B^2 n}{kT}$ .

**108.**  $\langle n \rangle = \left[ \frac{1}{2} \exp \left( \frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right) + 1 \right]^{-1}$ . **109.** Хімічний потенціал еле-

ктронів провідності  $\mu_{\Pi}$  входить у формулу  $n_e = N_e \exp \left( \frac{\mu_{\Pi}}{kT} \right)$ , а хімічний потенціал локалізованих електронів  $\mu_{\text{Л}}$  — у формулу

$$n_{\text{д}} = N_{\text{д}} \left[ \frac{1}{2} \exp \left( \frac{\varepsilon - \mu_{\text{Л}}}{kT} \right) + 1 \right]^{-1}.$$

Рівність (72) випливає з умови фізико-хімічної рівноваги  $\mu_{\Pi} = \mu_{\text{Л}}$ .

**110.** У домішковому напівпровіднику  $p$ -типу умова електричної

нейтральності має вигляд  $p = n_{\text{а}}$ , де  $p$  — концентрація дірок у валентній зоні,  $p = N_p e^{-\frac{\mu + \Delta_3}{kT}}$ , де  $N_p = 2 \left( \frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ ,  $\Delta_3$  —

ширина забороненої зони;  $n_{\text{а}}$  — концентрація від'ємно заряджених іонів,  $n_{\text{а}} = N_{\text{а}} \left( \frac{1}{2} e^{\frac{\varepsilon_{\text{а}} - \mu}{kT}} + 1 \right)^{-1}$ , де  $N_{\text{а}}$  — концентрація акцепторних домішок,  $\varepsilon_{\text{а}}$  — енергія акцепторного рівня. а) У режимі слабкої

іонізації домішок, коли  $\varepsilon_{\text{а}} - \mu \gg kT$  (хімічний потенціал лежить набагато нижче домішкового рівня), маємо  $n_{\text{а}} \simeq 2 N_{\text{а}} e^{\frac{\mu}{kT} - \frac{\varepsilon_{\text{а}}}{kT}} = N_p e^{-\frac{\mu}{kT} - \frac{\Delta_3}{kT}}$ . Звідси знаходимо  $\mu = \frac{1}{2} (\varepsilon_{\text{а}} - \Delta_3) + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_p}{2N_{\text{а}}}$ ,  $\ln p = -\frac{1}{2} (\Delta_3 + \varepsilon_{\text{а}}) + \ln \sqrt{2N_{\text{а}} N_p}$ . Тут  $\Delta_3 + \varepsilon_{\text{а}}$  — енергія акцепторного

рівня, відрахована від верху валентної зони. б) У режимі сильної іонізації, коли всі домішки іонізовані,  $p = N_{\text{а}}$ ,  $\mu = -\Delta_3 - kT \ln \frac{N_{\text{а}}}{N_p}$ .

в) У режимі власної провідності умова електричної нейтрально-

сті має вигляд  $p = n$ , де  $n = N_e e^{\frac{\mu}{kT}}$  — концентрація електронів у зоні провідності,  $N_e = 2 \left( \frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ . З останньої умови знаходимо  $\mu = -\frac{1}{2} \Delta_3 + \frac{3}{4} \ln \frac{m_p}{m_e}$ ,  $\ln p = -\frac{1}{2} \Delta_3 \frac{1}{kT} + \ln \sqrt{N_e N_p}$ . Нахил кривої  $\ln p \left( \frac{1}{kT} \right)$  у режимі (в) набагато більший, ніж у режимі (а). **111.** Відповідь виражається через  $\Delta_3$  — ширину забороненої зони,  $\varepsilon_d$  — енергію донорного рівня, відраховану від дна зони провідності,  $N_d$  — концентрацію донорних домішок,  $N_e = 2 \left( \frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ ,  $N_p = 2 \left( \frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ . У різних режимах маємо а)  $\mu = \frac{\varepsilon_d}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_d}{2N_e}$ ,  $\ln n = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_d}{kT} + \ln \sqrt{\frac{1}{2} N_e N_d}$ ; б)  $n = N_d$ ,  $\ln n = kT \ln \frac{N_d}{N_e}$ ; в)  $\mu = -\frac{\Delta_3}{2} + \frac{3}{4} \ln \frac{m_p}{m_e}$ ,  $\ln n = -\frac{\Delta_3}{2} \frac{1}{kT} + \ln \sqrt{N_e N_p}$ . Нахил кривої  $\ln n \left( \frac{1}{kT} \right)$  у режимі (в) набагато більший, ніж у режимі (а). **112.** У власному напівпровіднику  $\mu \simeq -\frac{1}{2} \Delta_3$ , де  $\Delta_3$  — ширина забороненої зони. Значення  $\mu$  можна змінити, якщо в напівпровідник додати домішки. Хімічний потенціал лежить біля дна зони провідності в домішковому напівпровіднику  $n$ -типу за умови слабкої іонізації донорів (коли концентрація додатно заряджених іонів  $p_d$  дорівнює  $p_d \simeq \frac{1}{2} N_d e^{-\frac{\mu}{kT} + \frac{\varepsilon_d}{kT}}$ , тут  $\varepsilon_d$  — енергія донорного рівня,  $N_d$  — концентрація донорної домішки). У домішковому напівпровіднику  $n$ -типу маємо  $p \ll p_d = n$ , де  $p, n$  концентрація дірок та електронів провідності, відповідно. Ураховуючи, що  $p = N_p e^{-\frac{\mu}{kT} - \frac{\Delta_3}{kT}}$ , де  $N_p = 2(2\pi m_p kT/h^2)^{3/2}$ , з нерівності  $p_d \gg p$  отримаємо умову для  $N_d$ :  $N_d \gg 2 N_p e^{-\frac{\Delta_3}{kT} - \frac{\varepsilon_d}{kT}}$ . Зазвичай  $\Delta_3 \gg |\varepsilon_d|$ , тому відпо-

відь задачі можна записати у вигляді  $N_d \gg 2 N_p e^{-\frac{\Delta_3}{kT}}$ . Підстановка  $m_p = 0,05 m_e$ ,  $\Delta_3 = 1 \text{ eV}$ ,  $T = 300 \text{ K}$  дає  $N_d \gg 9 \text{ см}^3$ .

**113.** Статистична вага системи  $W = \frac{N!}{(N-n)!n!} \frac{(N')!}{(N'-n)!n!}$ , причому  $U = \varepsilon n$ . Ураховуючи останню формулу і принцип Больцмана, калоричне рівняння стану системи можемо записати у вигляді

$$\frac{\varepsilon}{kT} = \left( \frac{\partial}{\partial n} \ln W \right)_{N, N'}.$$

Після обчислення похідних отримаємо шуканий зв'язок між  $n$  і  $T$ :  $n = \sqrt{N N'} e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}}$ .

**114.** а)  $c_V = N k \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \simeq 1,93 N k \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2}$ . б) Ця задача аналогічна п. 2 задачі 99. Якщо  $T \gg T_0$ , то  $e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1$  і

$$\left( e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1 \right)^{-1} \simeq \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon}{kT} \right) + \exp \left( 2 \frac{\mu - \varepsilon}{kT} \right).$$

Обчисливши  $N$  і  $U$ , знайдемо питому внутрішню енергію  $u = \frac{3}{2} kT \left( 1 - 2^{-\frac{5}{2}} e^{\frac{\mu}{kT}} \right)$  і пи-

$$\text{тому теплоємність } c_V^{(1)} = \frac{3}{2} k \left[ 1 - 2^{-\frac{5}{2}} e^{\frac{\mu}{kT}} - 2^{-\frac{5}{2}} T \left( \frac{\partial}{\partial T} e^{\frac{\mu}{kT}} \right)_{V, N} \right].$$

Похідну в квадратних дужках визначимо за допомогою диференціювання формули для  $N$  за  $T$ , що дасть  $T \left( \frac{\partial}{\partial T} e^{\frac{\mu}{kT}} \right)_{V, N} \simeq -\frac{3}{2} e^{\frac{\mu}{kT}}$ . Після

$$\text{спрощення виразу для } c_V^{(1)} \text{ знайдемо } c_V = \frac{3}{2} N k \left( 1 + 2^{-7/2} e^{\frac{\mu}{kT}} \right).$$

Отже, функція  $c_V(T)$  зростає пропорційно  $T^{3/2}$  в області  $T < T_0$  і

спадає в області  $T > T_0$ . Максимальне значення  $c_V = 1,93 N k$  дося-

гається в точці  $T = T_0$ . У цій точці нахил кривих змінюється стрибком.

**115.** У випадку (а)  $n = \frac{g}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \zeta \left( \frac{3}{2} \right)$ ,  $\lambda_{\text{дБ}} =$

$$\frac{h}{(2\pi m kT)^{1/2}} \frac{2 \ln 2}{\left( 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \zeta \left( \frac{3}{2} \right)}, \quad n \lambda_{\text{дБ}}^3 = \frac{g (2 \ln 2)^3}{\left[ \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \zeta \left( \frac{3}{2} \right) \right]^2} \simeq 4,55 g.$$

б)  $n = \frac{g}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} \zeta \left( \frac{3}{2} \right)$ ,  $\lambda_{\text{дБ}}$  виражається через розбіжний



інтеграл  $\lambda_{\text{дБ}} = \frac{h}{(2\pi m kT)^{1/2}} \frac{2}{\zeta(\frac{3}{2})} I$ ,  $I = \int_0^\infty \frac{dx}{e^x - 1} = -\ln(1 - e^{-x}) \Big|_0^\infty$ , тобто  $\lambda_{\text{дБ}} \rightarrow \infty$ , якщо  $T \rightarrow T_0$ . Таким чином, підхід, що не

передбачає окремого розгляду частинок, які перебувають на найнижчому енергетичному рівні, виявляється хибним. **116.** З фор-

мул (46), (49) для частинок зі спіном  $s = 0$  за  $T = T_0$  знаходимо

$$n \lambda^3 = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,61.$$

$$\mathbf{117.} \lambda = 2L \text{ (див. задачу 70). } \mathbf{118.} T_c = T_0 \left[ 1 - \frac{2}{3} \frac{1}{\zeta(3/2)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) \right],$$

$$\text{де } T_0 = \frac{h^2}{2\pi m k} \left[ g \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \frac{V}{N} \right]^{-2/3}, \quad g = 2s + 1, \quad s - \text{спін частинки.}$$

$$\mathbf{119.} \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 h^3 c^2}. \text{ Після підстановки знайдемо теоретичне число-}$$

ве значення, що збігається з експериментальною величиною  $\sigma =$

$$5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}^4}. \mathbf{120.} \text{ Відповідно до закону зміщення Віна має-}$$

мо  $\lambda_{\text{max}} T = b$ , де  $b$  — стала Віна; а)  $b = hc/(kx)$ , де  $x$  — корінь

трансцендентного рівняння  $x = 5(1 - e^{-x})$ . Розв'язок цього рів-

няння знайдемо методом ітерацій. У нульовому наближенні  $x = 5$ .

У першому наближенні  $x = 5(1 - e^{-5}) \simeq 4,966$ . Використовую-

чи це значення  $x$ , визначимо  $b = 0,29 \text{ см К}$ ; б)  $T = 4600 \text{ К}$ . **121.**

Тиск створюється фотонами з енергією  $\varepsilon = cp$ , де  $p$  — імпульс

фотона. Згідно з (51) знаходимо  $P = \frac{1}{3}u$ , де  $u$  — густина енергії

теплового випромінювання. Інші способи обчислення, що викори-

стовують формули  $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$  і  $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ , наведено в [5, с.

164–165]. **122.** Нехай  $\frac{1}{V}\langle n_\tau \rangle$  — середня кількість фотонів у стані

$\tau = s, p$  в об'ємі  $V$  (тут  $s$  позначає поляризацію),  $\vartheta$  — кут між

$\mathbf{p}$  і нормаллю до поверхні. Тоді  $P = \frac{1}{V} \sum_{\tau}' (2 p \cos \vartheta) c \cos \vartheta \langle n_{\tau} \rangle = \frac{1}{V} \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \sum_{\tau} c p \langle n_{\tau} \rangle$ . Штрих біля знака суми означає, що інтегрування за  $\vartheta$  проводиться в межах від 0 до  $\frac{\pi}{2}$ ,

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{1}{3}; \text{ а } \sum_{\tau} c p \langle n_{\tau} \rangle = U, \text{ оскільки } c p = \varepsilon_{\tau} —$$

енергія фотона. Отже, обчисливши інтеграл за телесним кутом і використовуючи означення внутрішньої енергії  $U$ , знайдемо  $P V = \frac{1}{3} U$ . Для газу фотонів маємо  $U = A T^4 V$ , де  $A = \frac{8 \pi^5 k^4}{15 (h c)^3}$  (див. задачу 120),  $P = \frac{1}{3} A T^4$ . **123.** Формула Планка для густини енергії теплового випромінювання містить фактор  $\rho(\nu) = V \frac{8 \pi \nu^2}{c^3}$  — кількість коливань електромагнітного поля в об'ємі  $V$  в одиничному інтервалі частоти (сума за станами фотонів  $\sum_{\tau} = \int \rho(\nu) d\nu$ ). Однак у резонаторі існує лише одне коливання в околі резонансної частоти  $\nu_i$  із шириною резонансу  $\Delta \nu_i = \nu_i / Q$ , де  $Q$  — добротність моди резонатора [22]. Тому під час обчислення густини енергії випромінювання  $\rho(\nu)$  треба замінити на  $\rho_c(\nu) = \frac{1}{\Delta \nu_i} = \frac{Q}{\nu_i}$  для  $\nu \simeq \nu_i$  і  $\rho_c(\nu) = 0$  для частот, що відрізняються від резонансної. **124.** Енергія фононів та фононна теплоємність двовимірної твердого тіла, що складається з однакових атомів, дорівнюють  $U = 2 N k T D_2 \left( \frac{\theta}{T} \right)$  та  $c_V = 2 N k \frac{d}{dT} \left[ T D_2 \left( \frac{\theta}{T} \right) \right]$ , відповідно. Тут  $\theta = \frac{c h}{k} \left( \frac{N}{\pi \mathfrak{S}} \right)^{\frac{1}{2}}$ ,  $c$  — швидкість звуку,  $\frac{N}{\mathfrak{S}}$  — кількість атомів твердого тіла на одиничній площі. Якщо  $T \gg \theta$ , то  $c_V \simeq 2 N k$ . За  $T \ll \theta$  отримуємо  $c_V \simeq 24 \zeta(3) N k \left( \frac{\theta}{T} \right)^2$ . **125.** Магнони — квазічастинки, що опису-

ються статистикою Бозе–Ейнштейна. Вони мають енергію  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ , кратність виродження енергетичних рівнів  $g = 1$  і хімічний потенціал  $\mu = 0$ . Припустимо, що температура твердого тіла низька, тому значення квазіімпульсу магнітонів можна вважати необмеженими. У цьому випадку  $c_V = \frac{15}{4} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} k$ .

**128.** а)  $B = b - \frac{a}{kT}$ , де  $b = 4v_0$ ,  $v_0 = \frac{\pi}{6} d^3$  — об'єм кулі діаметра

$d$ ,  $a = \frac{2\pi A}{\alpha - 3} d^{3-\alpha}$ ,  $\alpha > 3$ ; б)  $B = \frac{2\pi}{3} \Gamma\left(1 - \frac{3}{\alpha}\right) \left(\frac{A}{kT}\right)^{\frac{3}{\alpha}}$ ,  $\alpha > 3$ ;

в)  $B = b - \frac{2\pi}{3} \left[ \exp\left(\frac{D}{kT}\right) - 1 \right] (d_2^3 - d^3)$ , де  $b = \frac{2\pi}{3} d^3$ . **129.** Якщо під-

ставити (83) у формулі для внутрішньої енергії  $U = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \right]_{V,N}$

і теплоємності  $c_V = T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N}$ , отримаємо  $U = U_{\text{ід}} - \frac{N^2}{V} kT^2 \frac{dB}{dT}$

і  $c_V = c_V^{(\text{ід})} - \frac{N^2}{V} kT \frac{d^2(TB)}{dT^2}$ . а) Для потенціалу (89)  $B = b - \frac{a}{kT}$ ,

$U = U_{\text{ід}} - \frac{N^2}{V} a$ ,  $c_V = c_V^{(\text{ід})}$ , що узгоджується з результатом за-

дачі 38. б) Для потенціалу (90)  $B = \frac{2\pi}{3} \Gamma\left(1 - \frac{3}{\alpha}\right) \left(\frac{A}{kT}\right)^{\frac{3}{\alpha}}$ ,  $U =$

$U_{\text{ід}} - \frac{N^2}{V} \frac{3}{\alpha} kT B$ ,  $c_V = c_V^{(\text{ід})} + k \frac{3}{\alpha} \left(1 + \frac{3}{\alpha}\right) \frac{N^2}{V} B$ . в) Для потенціалу

(91)  $B = \frac{2\pi}{3} \left[ d_2^3 - e^{\frac{D}{kT}} (d_2^3 - d^3) \right]$ ,  $U = U_{\text{ід}} - \frac{N^2}{V} D e^{\frac{D}{kT}} \frac{2\pi}{3} (d_2^3 - d^3)$ ,

$c_V = c_V^{(\text{ід})} + \frac{N^2}{V} \frac{D^2}{kT^2} \exp\left(\frac{D}{kT}\right) \frac{2\pi}{3} (d_2^3 - d^3)$ . **130.** Для газів, що

мають рівняння стану  $Pv = kT + PB(T)$ , де  $v = V/N$ , коефіціє-

нт Джоуля–Томсона  $\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{1}{c_P} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right]$  можна запи-

сати у вигляді  $\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{N}{c_P} \left[ T \left( \frac{dB}{dT} \right)_P - B \right]$ . а) Якщо потен-

ціал парної взаємодії визначається рівнянням (89), то  $\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H =$

$\frac{N}{c_P} \left( \frac{2a}{kT} - b \right)$ . Ефект Джоуля–Томсона позитивний  $\left[ \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H > 0 \right]$  за  $T < T_{\text{ін}}$  і негативний  $\left[ \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H < 0 \right]$  за  $T > T_{\text{ін}}$ , тут  $T_{\text{ін}} = \frac{2a}{kb}$  — температура інверсії ефекту Джоуля–Томсона. б) Для газу з по-

тенціалом міжчастинкової взаємодії (90)

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{2\pi N}{3c_P} \Gamma \left( 1 - \frac{3}{\alpha} \right) \left( 1 + \frac{3}{\alpha} \right) \left( \frac{A}{kT} \right)^\frac{3}{\alpha}.$$

Відповідно до знайденої формули ефект Джоуля–Томсона негатив-

ний. в) Якщо скористатися потенціалом парної взаємодії (91), то

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{2\pi N}{3c_P} \left[ \left( 1 + \frac{D}{kT} \right) \exp \left( \frac{D}{kT} \right) (d_2^3 - d^3) - d_2^3 \right].$$

Ефект Джоуля–Томсона позитивний за  $T < T_{\text{ін}}$  і негативний за  $T > T_{\text{ін}}$ . Температу-

ра  $T_{\text{ін}}$  визначається рівнянням  $\left( 1 + \frac{D}{kT_{\text{ін}}} \right) \exp \left( \frac{D}{kT_{\text{ін}}} \right) = \frac{d_2^3}{d^3 - d^3}$ .

$$\mathbf{131.} \quad R_D = \left( \frac{\sum_j e_j^2 n_j^0}{\epsilon_0 kT} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad \mathbf{132.} \quad R_D = \left( \frac{e^2}{\epsilon_0 D(\epsilon_F)} \right)^{-\frac{1}{2}}, \text{ де згідно з}$$

розв'язками задач 95(б) і 94(б) маємо  $D(\epsilon_F) = \frac{2m_e}{\hbar^2 r_c} \sqrt[3]{18\pi}$ . Для Au

$$\text{і Ag знаходимо } R_D = 0,6 \text{ \AA}. \quad \mathbf{133.} \quad P = \frac{a}{v^2} \left( 1 - \frac{2b}{v} \right).$$

$$\mathbf{134.} \quad \text{а) } P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, v_c = 3b, T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{kb}, \text{ див. [4, с. 36–38]; б) рівня-$$

ння (84) не передбачає існування конденсованого стану. **135.** Ско-

риставшись рівнянням Клапейрона–Клаузіуса, записаним у набли-

женому вигляді  $\frac{dP}{dT} = \frac{qP}{kT^2}$ , знайдемо  $\frac{d^2P}{dT^2} = \frac{qP}{k^2T^4} (q - kT)$ . Тут  $q$  —

$$\text{питома теплота пароутворення, } \frac{q}{k} = \frac{600 \frac{\text{кал}}{\text{г}} 18 \frac{\text{г}}{\text{моль}} 4,1868 \frac{\text{Дж}}{\text{кал}}}{6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}} 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}} =$$

$$5400 \text{ К; } q \gg kT, \text{ тому } \frac{d^2P}{dT^2} > 0. \quad \mathbf{136.} \quad \text{Нехай індекс 1 позначає}$$

$$\text{насичену пару, 2 — рідину, 3 — тверде тіло; } \left( \frac{dP}{dT} \right)_{1i} = \frac{s_1 - s_i}{v_1 - v_i} -$$

крива фазової рівноваги між парою і фазою  $i$ . Питома ентропія

більш впорядкованої фази менша від питомої ентропії менш упорядкованої фази,  $s_3 < s_2 < s_1$ , тому  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{13} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{12}$ . **137.** Питома теплоємність дорівнює  $c = c_p - \frac{q}{T}$ . **138.** Див. розв'язок задачі в [1, § 35]. **139.** Див. § 3 гл. 4 в [4]. **140.** Див. розв'язок задачі 34 в [4, с. 275 – 277]. **141.** Умова хімічної рівноваги має вигляд  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ . Підставимо в це рівняння хімічні потенціали речовини в газовій суміші  $\mu_i = kT \ln c_i + \mu_i^{(0)}$ , де  $\mu_i^{(0)}(P, T)$  — хімічний потенціал чистої речовини. Отримаємо рівняння (94) з  $\mathcal{K}(P, T) = \exp\left(\frac{-\sum_i \nu_i \mu_i^{(0)}}{kT}\right)$ . **142.** Підставимо в умову хімічної рівноваги  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  хімічні потенціали газів  $\mu_i = kT \ln n_i + \chi_i(T)$ , де  $\chi_i = -kT \ln \left[ \left( \frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} z_i^{(\text{вн})}(T) \right]$ ,  $m_i$  — маса частинки  $A_i$ ,  $z_i^{(\text{вн})}(T)$  — частина статистичної суми, що враховує внутрішній рух частинки  $A_i$ . Отримаємо  $\mathcal{K}_V(T) = \exp\left(\frac{\sum_i \nu_i \chi_i}{kT}\right)$ . **143.** а) Не залежать від  $P$  сталі хімічної рівноваги реакцій (97), (98). б) Використовуючи формули для електронної, коливальної та обертальної частин статистичної суми молекул, для реакції (98) знайдемо  $\mathcal{K} = 1$ . **145.** Для реакції (95)  $\mathcal{K}_V = \exp\left(\frac{D}{kT}\right) (2\pi \mu_{\text{HD}} kT)^{-\frac{3}{2}} z_{\text{кол}} z_{\text{об}}$  — стала дисоціації молекул у рівнянні для розмірних концентрацій  $\frac{n_{\text{HD}}}{n_{\text{H}} n_{\text{D}}} = \mathcal{K}_V$ . У формулу входять  $D$  — енергія дисоціації,  $\mu_{\text{HD}} = \frac{2}{3} m_p$  — зведена маса молекули HD,  $m_p$  — маса протона,  $z_{\text{кол}} = \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega}{2 kT}\right)^{-1}$  — коливальна статистична сума,  $z_{\text{об}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left[-\frac{B}{kT} l(l+1)\right]$  — обертальна статистична су-

ма. За  $T \gg \frac{B}{k}$  маємо  $z_{\text{об}} = \frac{kT}{B}$ . Для реакції (96)

$$\mathcal{K}_V = \exp\left(\frac{D}{kT}\right) (2\pi \mu_{\text{H}_2} kT)^{-\frac{3}{2}} z_{\text{кол}} \frac{z_{\text{об-яд}}}{(2s_p + 1)^2},$$

де  $\mu_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} m_p$  — зведена маса молекули  $\text{H}_2$ ,  $z_{\text{кол}} = \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega}{2kT}\right)^{-1}$ ,

$s_p = \frac{1}{2}$  — спин протона,  $z_{\text{об-яд}} = 3 z_{\text{об}}^{\text{орто}} + z_{\text{об}}^{\text{пара}}$  — обертально-ядерна

статистична сума водню,  $z_{\text{об}}^{\text{орто}} = \sum_{l=1,3,5,\dots} (2l+1) e^{-\frac{B}{kT} l(l+1)}$  — обер-

тальна статистична сума ортоводню,  $z_{\text{об}}^{\text{пара}} = \sum_{l=0,2,4,\dots} (2l+1) e^{-\frac{B}{kT} l(l+1)}$  —

обертальна статистична сума параводню. Для  $T \gg \frac{B}{k}$  маємо  $\frac{z_{\text{об-яд}}}{(2s_p + 1)^2} =$

$\frac{1}{2} \frac{kT}{B}$ . **145.** Зміну кількості тепла в системі відповідно до першого

принципу термодинаміки визначають як  $\Delta Q = \Delta U + P \Delta V$ . Якщо

процес відбувається за сталих  $P$  і  $T$ , то  $(\Delta Q)_P = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \frac{(\Delta \Phi)_{T,P}}{T} \right]_P$ .

Тут  $(\Delta \Phi)_{T,P} = \sum_i v_i \mu_i^{(0)} \Delta N$ ,  $\Delta N$  — кількість актів реакції. Кіль-

кість тепла, що виділяється або поглинається в одному акті хімі-

чної реакції, дорівнює  $(\Delta q)_P = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \sum_i v_i \mu_i^{(0)} \right]_P$ . Величину

$\frac{1}{kT} \sum_i v_i \mu_i^{(0)}$  можна виразити через сталу хімічної рівноваги  $\mathcal{K}(P, T)$ ,

$\frac{1}{kT} \sum_i v_i \mu_i^{(0)} = \ln \mathcal{K}$  (див. розв'язок задачі 141). Після підстанов-

ки даного виразу у формулу для  $(\Delta q)_P$  отримаємо рівняння (99).

**146.** Хімічний потенціал фотонів  $\mu = 0$ . **147.**  $\mathbf{v}_A = \mathbf{v}_B$ . Рекомбі-

нація атомів у парному зіткненні неможлива. **149.** Використаємо

великий канонічний розподіл Гіббса  $\rho_{n,N} = \frac{1}{\Xi} \exp(\alpha N + \beta E_n)$ , де

$\alpha = \frac{\mu}{kT}$ ,  $\beta = -\frac{1}{kT}$ ,  $E_n$  — внутрішня енергія системи, що перебуває

в мікростані  $n$  з кількістю частинок  $N$ . Знайдемо  $\langle N^2 \rangle = \langle N \rangle^2 +$

$\left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V}$ ,  $\langle (\Delta N)^2 \rangle = kT \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T, V}$ . Аналогічно  $\langle U^2 \rangle = \langle U \rangle^2 +$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V}, \langle (\Delta U)^2 \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mu/T, V}; \quad \langle \Delta U \Delta N \rangle = kT \left(\frac{\partial U}{\partial \mu}\right)_{T, V}.$$

Відносну флуктуацію кількості частинок можна виразити через

$$\text{похідну } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T: \delta_N = \left[-\frac{V^2}{kT} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, N}\right]^{-\frac{1}{2}}. \text{ У критичній точці:}$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \rightarrow 0, \delta_N \rightarrow \infty. \textbf{150.}$$

Абсолютну середньоквадратичну флуктуацію кількості частинок визначають як  $\sigma_N = [\langle (\Delta N)^2 \rangle]^{1/2}$ , від-

носна флуктуація  $\delta_N = \sigma_N/N$ . Згідно з результатом попередньої за-

$$\text{дачі у великому канонічному ансамблі } \langle (\Delta N)^2 \rangle = kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \text{ а)}$$

Для сильно виродженого фермі-газу, використовуючи залежність

$$N \text{ від енергії Фермі } \varepsilon_F \simeq \mu, \text{ знаходимо } \sigma_N = \left(\frac{3}{2} \frac{kT}{\varepsilon_F} N\right)^{1/2}. \text{ б)}$$

Для невиродженого газу, використовуючи розподіл Максвелла-Больц-

$$\text{мана (47), знаходимо } \langle (\Delta N)^2 \rangle = N, \sigma_N = \sqrt{N}, \delta_N = 1/\sqrt{N}.$$

**151.** 1 см<sup>3</sup> повітря за  $t = 0^\circ \text{ C}$  і нормального атмосферного тиску

містить  $N_L = 2,68 \cdot 10^{19}$  частинок, де  $N_L$  — число Лошмідта. Абсо-

лютна флуктуація  $N$  дорівнює  $\sqrt{N} = 5,2 \cdot 10^9$ , відносна флуктуація

$1,9 \cdot 10^{-10}$ . 1 см<sup>3</sup> золота містить  $N = 5,90 \cdot 10^{22}$  електронів провідно-

сті [11]. Абсолютна флуктуація  $N$  дорівнює  $\left(\frac{3}{2} \frac{kT}{\varepsilon_F} N\right)^{1/2} = 2,0 \cdot 10^{10}$ ,

тут  $\varepsilon_F = 5,53 \text{ eV}$  — енергія Фермі золота, відносна флуктуація

$3,4 \cdot 10^{-13}$ . **152.** Використовуючи (38), знайдемо  $\langle n_i n_j \rangle = \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle -$

$$kT \left(\frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial \varepsilon_j}\right)_{T, V, \mu}. \text{ Незалежно від спіну частинок } \langle \Delta n_i \Delta n_j \rangle = 0, \text{ де}$$

$i \neq j$ . Для фермі-частинок  $\langle (\Delta n_i)^2 \rangle = \langle n_i \rangle - \frac{1}{g_i} \langle n_i \rangle^2$ , де  $g_i$  — кра-

тність виродження енергетичного рівня. Для бозонів  $\langle (\Delta n_i)^2 \rangle =$

$$\langle n_i \rangle + \frac{1}{g_i} \langle n_i \rangle^2, \text{ де } \varepsilon_i > \mu. \text{ Якщо } T \rightarrow 0, \text{ то } \langle (\Delta n_i)^2 \rangle \rightarrow 0. \textbf{153.}$$

$f_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}$ , де  $p = \frac{v}{V}$  — імовірність знайти одну частинку в об'ємі  $V$ . Для обчислення середніх величин введемо  $F(x) = \sum_{n=0}^N f_n x^n = [(1-p)+px]^2$ . Якщо  $x = 1$ , то  $F(1) = \sum_{n=0}^N f_n = 1$ ;  $F'(x)|_{x=1} = \sum_{n=0}^N n f_n x^n = \sum_{n=0}^N n f_n = \langle n \rangle$ . Після диференціювання правої частини формули для  $F(x)$  знайдемо  $\langle n \rangle = Np$ ;  $\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = Np(1-p)$ . Застосування формули Стірлінга для  $(N-n)!$  і  $N!$  у формулі для  $f_n$  дає а)  $f_n \simeq \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle}$ . б) Якщо крім цього  $n \gg 1$ , то  $\ln f_n \simeq -\frac{(n-\langle n \rangle)^2}{2\langle n \rangle}$ . Таким чином,  $f_n \simeq C \exp\left(-\frac{(n-\langle n \rangle)^2}{2\langle n \rangle}\right)$ . Сталу  $C = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle n \rangle}}$  знайдемо з умови нормування  $\int_{-\infty}^{\infty} f_n dn = 1$ . Отже,  $f_n \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle n \rangle}} \exp\left(-\frac{(n-\langle n \rangle)^2}{2\langle n \rangle}\right)$ . **154.**  $U = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$ , де  $\varepsilon_i = \frac{m}{2} \mathbf{v}_i^2$  — кінетична енергія  $i$ -ї частинки;  $\langle \Delta \varepsilon_i \Delta \varepsilon_j \rangle = \frac{3}{2}(kT)^2 \delta_{ij}$ ; [див. розв'язок задачі 56 (д)]. Ураховуючи відсутність кореляції між  $\varepsilon_i$  та  $\varepsilon_j$ , знайдемо дисперсію суми  $\langle (\Delta U)^2 \rangle = \sum_i \sum_j \langle \Delta \varepsilon_i \Delta \varepsilon_j \rangle = \sum_i \langle (\Delta \varepsilon_i)^2 \rangle$ . Оскільки величини  $\langle (\Delta \varepsilon_i)^2 \rangle$  для всіх частинок однакові, остаточно отримаємо  $\langle (\Delta U)^2 \rangle = kT^2 c_V$ , де  $c_V = \frac{3}{2}kN$ . **155.**  $\langle (\Delta U)^2 \rangle = kT^2 c_V$ . **156.** У показник експоненти формули (101) підставимо  $\Delta U = T \Delta S - P \Delta V$ ,  $\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2} \Delta T$ ,  $\Delta\left(\frac{P}{T}\right) = -\frac{P}{T^2} \Delta T + \frac{1}{T} \Delta P$ . Отримаємо  $\Delta\left(\frac{1}{T}\right) \Delta U + \Delta\left(\frac{P}{T}\right) \Delta V = -\frac{1}{T} \Delta T \Delta S + \frac{1}{T} \Delta P \Delta V$ . Виразимо  $\Delta T$  і  $\Delta V$  через  $\Delta S$  і  $\Delta P$ :  $\Delta T = \frac{T}{c_P} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P$ ,  $\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta S$ ; знайдемо  $-\frac{1}{T} \Delta T \Delta S + \frac{1}{T} \Delta P \Delta V = -\frac{1}{c_P} (\Delta S)^2 + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S (\Delta P)^2$ ,



імовірність виходу термодинамічної системи із рівноважного стану:

$$w = C \exp \left\{ \frac{1}{2k} \left[ -\frac{1}{c_P} (\Delta S)^2 + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S (\Delta P)^2 \right] \right\}.$$

Порівнюючи знайдену формулу з (103) і (102) визначимо  $\langle \Delta S \Delta P \rangle = 0$ ,  $\langle (\Delta S)^2 \rangle = k c_P$ ,  $\langle (\Delta P)^2 \rangle = -kT \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$ . **157.** Для термодинамічної системи з термічним рівнянням стану  $P = \frac{N k T}{V}$  і калоричним рівнянням стану  $U = \frac{3}{2} N k T$  знайдемо  $\Delta \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T U} \Delta U$ ,

$$\Delta \left( \frac{P}{T} \right) = \frac{1}{T} \Delta P - \frac{P}{T U} \Delta U, \quad \Delta V = \frac{2}{3 P} \Delta U - \frac{2 U}{3 P^2} \Delta P. \text{ Підстановка}$$

цих виразів у показник експоненти формули (101) дає  $\Delta \left( \frac{1}{T} \right) \Delta U + \Delta \left( \frac{P}{T} \right) \Delta V = -\frac{5}{3} \frac{1}{T U} (\Delta U)^2 + \frac{4}{3} \frac{1}{T P} \Delta U \Delta P - \frac{2}{3} \frac{U}{T P^2} (\Delta P)^2$ . Порівнюючи праву частину виразу з показником експоненти формули

(104), отримаємо систему трьох алгебраїчних рівнянь для трьох невідомих  $\sigma_U$ ,  $\sigma_P$  і  $\rho$ :  $\frac{1}{2} \sigma_U \sigma_P (1 - \rho^2) = \frac{3}{2} k T P$ ,  $\sigma_U^2 (1 - \rho^2) = \frac{3}{5} k T U$ ,  $\sigma_P^2 (1 - \rho^2) = \frac{3}{2} k T \frac{P^2}{U}$ . Розв'язавши цю систему рівнянь, знайдемо  $\rho = \sqrt{2/5}$ ,

$$\langle (\Delta U)^2 \rangle = k T U, \quad \langle (\Delta P)^2 \rangle = \frac{5}{3} \frac{N}{V^2} (k T)^2, \quad \Delta U \Delta P = \frac{N}{V} (k T)^2.$$

**158.** а)  $\langle \Delta T \Delta P \rangle = \frac{T^2}{c_V} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ ; б)  $\langle \Delta V \Delta P \rangle = -T$ ; в)  $\langle \Delta S \Delta T \rangle = T$ .

**159.** Нехай  $\mathbf{p}(t) = m \langle \mathbf{v} \rangle$  — середній імпульс електронів у момент часу  $t$ . У момент часу  $t + dt$  він буде дорівнювати [11, с. 26]:  $\mathbf{p}(t + dt) = \left( 1 - \frac{dt}{\tau} \right) [\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t) dt] + O(dt^2)$ . Тут  $\left( 1 - \frac{dt}{\tau} \right)$  — імовірність того, що електрони рухаються без зіткнень,  $\tau$  — середній час вільного пробігу,  $\mathbf{f}$  — середня сила, що діє на електрони з боку зовнішніх полів, члени порядку  $O(dt^2)$ , зокрема, враховують внесок

у  $\mathbf{p}(t + dt)$  тих електронів, що мали зіткнення за проміжок часу від  $t$  до  $t + dt$ . Скориставшись означенням похідної, знайдемо  $\frac{d}{dt}\mathbf{p} = \mathbf{f} - \frac{1}{\tau}\mathbf{p}$ , або  $m \frac{d}{dt}\mathbf{v} = \mathbf{f} - \frac{1}{\tau}m\mathbf{v}$ . Рівняння для середньої величини  $\langle \mathbf{v} \rangle$  відрізняється від рівняння Ньютона для швидкості  $\mathbf{v}$  одного електрона доданком  $\frac{1}{\tau}m\mathbf{v}$ , який враховує гальмування електронів у твердому тілі за рахунок зіткнень. **160.**  $\sigma = \frac{e^2}{m_e} n_e \tau$ .

**161.** У загальному випадку  $\sigma = -\frac{2}{3} \frac{e^2}{m_e} n_e \frac{\int \varepsilon^{\frac{3}{2}} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tau(\varepsilon) d\varepsilon}{\int \varepsilon^{\frac{1}{2}} f_0(\varepsilon) d\varepsilon}$ . У ви-

падках: а)  $\sigma = \frac{e^2}{m_e} n_e \tau$ ; б)  $\sigma = \frac{4}{3} e^2 (2\pi m_e kT)^{-\frac{1}{2}} l n_e$ . **162.**  $\sigma =$

$\frac{e^2}{m_e} \frac{n_e}{-i\omega + \tau^{-1}}$ ;  $\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\tau^{-1}}$ , де  $\omega_p$  — плазмова частота,

$\omega_p^2 = \frac{e^2}{m_e} n_e$ . Відповідно до знайденого розв'язку метал буде прозо-

рим ( $\text{Re } \epsilon > 0$ ), якщо  $\omega > \omega_p$ . **163.**  $D = \frac{\tau}{m_e} kT$ . **164.** Розв'язавши

кінетичне рівняння Больцмана, знайдемо  $\sigma = -\kappa e^2 \int \varepsilon^{\frac{3}{2}} \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$ ,

$\gamma = -\kappa \frac{e}{T} \int \varepsilon^{\frac{3}{2}} (\varepsilon - \mu) \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$ ,

$\alpha = -\kappa \int \varepsilon^{\frac{5}{2}} \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$ ,  $\beta = -\kappa \frac{1}{T} \int \varepsilon^{\frac{5}{2}} (\varepsilon - \mu) \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$ , де

$\kappa = \frac{n_e}{m_e} \left( \frac{3}{2} \int \varepsilon^{\frac{3}{2}} f_0 d\varepsilon \right)^{-1}$ ,  $f_0$  — рівноважна функція розподілу.

Скориставшись формулами (60), (61), отримаємо  $\sigma = \frac{e^2 n_e}{m_e} \tau$ ,

$\gamma = \frac{1}{2} \pi^2 \frac{e n_e}{m_e} \tau \frac{k^2 T}{\mu}$ ,  $\alpha = \frac{n_e}{m_e} \tau \mu$ ,  $\beta = \frac{5}{6} \pi^2 \frac{n_e}{m_e} \tau k^2 T$ , де  $\tau = \tau(\mu)$ .

Перенесення частинок не відбувається, а  $S = -\lambda \nabla T \neq 0$ , якщо

$\nabla \mu = -\frac{e\gamma}{\sigma} \nabla T$ ;  $\lambda = \beta - \frac{e\gamma}{\sigma} \alpha$ . Для металу  $\lambda = \frac{\pi^2}{3} \frac{n_e}{m_e} \tau k^2 T$ . **165.** Ця

задача відрізняється від попередньої тим, що  $\mu$  — велика порівняно

з  $kT$  від'ємна величина,  $f_0 \simeq C \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$ . Обчислення інтегралів

$$\text{да} \sigma = \frac{e^2 n_e}{m_e} \tau, \gamma \simeq -\frac{e n_e}{m_e} \tau \frac{\mu}{T}, \alpha = \frac{5}{2} \frac{n_e}{m_e} \tau k T, \beta \simeq -\frac{5}{2} \frac{n_e}{m_e} \tau k \mu;$$

$$\lambda = \frac{5}{2} \frac{n_e}{m_e} \tau k^2 T.$$

## ЛІТЕРАТУРА

1. Федорченко А.М. Теоретична фізика. Т.2. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика.- К.: Вища школа.- 1993.- 415 с.
2. Гречко Л.Г., Сугаков В.И., Томасевич О.Ф., Федорченко А.М. Сборник задач по теоретической физике.- М.: Высшая школа.- 1984.- 319 с.
3. Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоєв В.М. Основы термодинамики. Навчальний посібник для студентів фізичних та інженерно-фізичних факультетів університетів. - Київ.: Видавничий центр "Київський університет".- 2004.- 165 с.
4. Кубо Р. Термодинамика.- М.: Мир.- 1970.- 304 с.
5. Кубо Р. Статистическая механика. - М.: Мир.- 1967.- 452 с.
6. Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. Термодинамика и статистическая физика, М.: Изд-во МГУ.- 1986. - 316 с.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.5. Статистическая физика.- М.: Наука.- 1976.- 584 с.
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. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т.1.-М.: Мир.-1979.- 400 с.

12. Базаров И.П. Термодинамика.- М.: Высшая школа.- 1991.- 376 с.
13. Киттель Ч. Статистическая термодинамика.- М.: Наука.- 1977.- 336 с.
14. Хуанг К. Статистическая механика.- М.: Мир.- 1966.- 516 с.
15. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика.- М.: Наука.- 1977.- 552 с.
16. Кондратьев А.С., Романов В.П. Задачи по статистической физике.- М.: Наука.- 1992.- 152 с.
17. Методичні вказівки для проведення семінарських занять з термодинаміки та статистичної фізики для студентів фізичного факультету / Упорядники: І.П. Пінкевич, М.Ф. Ледней.- Київ.: Видавничий центр "Київський університет".- 2002.- 20 с.
18. Корнелл Э.А., Виман К.Э. Бозе-эйнштейновская конденсация в разреженном газе. Первые 70 лет и несколько последних экспериментов// УФН.- 2003.- Т. 173, № 12.- С. 1320–1338.
19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.6. Гидродинамика.- М.: Наука.- 1986.- 736 с.
20. Шарвин Ю.В. Об одном возможном методе исследования поверхности Ферми// ЖЭТФ.- 1965. - Т. 48, вып. 3.- С. 984–985.
21. Quantum properties of atomic-sized conductors / N. Agrait, A.L. Yeyati, J.M. van Ruitenbeek// Phys. Reports.- 2003.- Vol. 377, iss. 2–3.- P. 81–279.
22. Purcell E. M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies // Phys. Rev. - 1946.- Vol. 69, No 11, 12.- P. 681.