

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

**В. В. Дацюк
М. Ф. Ледней
І. П. Пінкевич**

ТЕРМОДИНАМІКА І СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА

Збірник задач
для студентів фізичного факультету



УДК 536(076)
ББК 22.317я7
Д12

Рецензенти:

д-р фіз.-мат. наук, проф. Д.А.Гаврюшенко,
д-р фіз.-мат. наук, проф. В.Є.Погорелов

*Рекомендовано до друку вченою радою фізичного факультету
(протокол № 12 від 29 червня 2011 року)*

Дацюк В. В.

Д12 Термодинаміка і статистична фізика : зб. задач для студ. фіз. ф-ту / В. В. Дацюк, М. Ф. Ледней, І. П. Пінкевич. – К. : Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2012. – 79 с.

Збірник містить задачі із загального курсу теоретичної фізики "Термодинаміка і статистична фізика". Серед 174 задач збірника є як традиційні, так і оригінальні, що відображають розвиток сучасної фізики. Умовам задач передують короткі теоретичні відомості. У кінці збірника наведено відповіді та вказівки щодо розв'язання задач.

Для студентів фізичного факультету, а також студентів і викладачів фізико-математичних спеціальностей вищих навчальних закладів.

**УДК 536(076)
ББК 22.317я7**

© Дацюк В. В., Ледней М. Ф., Пінкевич І. П., 2012,
© Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
ВПЦ "Київський університет", 2012

Передмова

До збірника ввійшли задачі для практичних занять на фізичному факультеті. Задачі відповідають програмі загального курсу теоретичної фізики „Термодинаміка і статистична фізика”.

У збірнику представлено задачі з термодинаміки, статистичної фізики рівноважних невироджених (квантових і класичних) систем, фізики вироджених термодинамічних систем, фізики гетерогенних багатокомпонентних середовищ та фізико-хімічної кінетики.

Задачі розраховано на студентів третіх–четвертих курсів фізико-математичних спеціальностей вищих навчальних закладів. Розв’язання задач передбачає знання основ вищої математики.

У кінці збірника наведено список літератури, яку було використано під час його укладання. Водночас частина задач є оригінальними, спрямованими на ознайомлення з досягненнями сучасної фізики.

Зміст

Список позначень	6
1. ТЕРМОДИНАМІКА	8
1.1. Основні закони, формули та поняття	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
1.2. Задачі	10
1.2.1. Аксиоматика термодинаміки	10
1.2.2. Дослідження роботи теплових машин	11
1.2.3. Співвідношення між параметрами стану термодинамічних систем	13
1.2.4. Термодинамічний метод моделювання	15
1.2.5. Розширення та змішування газів	16
2. СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА НЕВИРОДЖЕНИХ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ СИСТЕМ	17
2.1. Основні закони, формули та поняття	17
2.1.1. Ансамблі Гіббса	17
2.1.2. Мікроканонічний розподіл Гіббса	18
2.1.3. Обчислення термодинамічних величин у класичній статистичній фізиці	19
2.1.4. Канонічний розподіл Гіббса	20
2.1.5. Великий канонічний розподіл Гіббса	21
2.2. Задачі	21
2.2.1. Дослідження термодинамічних систем за допомогою принципу Больцмана	21
2.2.2. Молекулярно-кінетична теорія газів	23
2.2.3. Обчислення середніх величин	24
2.2.4. Дослідження термодинамічних систем методом канонічного ансамблю	25
2.2.5. Властивості ідеального молекулярного газу	27
2.2.6. Властивості великого канонічного ансамблю	29

3. СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА ВИРОДЖЕНИХ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ СИСТЕМ	30
3.1. Основні закони, формули та поняття	30
3.2. Задачі	33
3.2.1. Властивості електронів у металах	33
3.2.2. Властивості електронів у напівпровідниках	36
3.2.3. Конденсація Бозе–Ейнштейна	37
3.2.4. Термодинамічні властивості теплового випромінювання і твердого тіла	38
4. НЕІДЕАЛЬНИЙ ГАЗ, ГЕТЕРОФАЗНІ І БАГАТОКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ	39
4.1. Основні закони, формули та поняття	39
4.2. Задачі	41
4.2.1. Властивості неідеального газу	41
4.2.2. Фазова рівновага	42
4.2.3. Хімічна рівновага	43
5. ФЛУКТУАЦІЇ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЕЛИЧИН	45
5.1. Основні закони, формули та поняття	45
5.2. Задачі	46
5.2.1. Статистична теорія флуктуацій	46
5.2.2. Термодинамічна теорія флуктуацій	47
6. ФІЗИЧНА КІНЕТИКА	47
6.1. Основні закони, формули та поняття	47
6.2. Задачі	48
6.2.1. Електропровідність твердих тіл	48
6.2.2. Дифузія, теплопровідність, та термоелектрорушійна сила	49
Відповіді та вказівки	50
ЛІТЕРАТУРА	78

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 τ ;
 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 – питома 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;
 α_P – коефіцієнт об'ємного розширення;
 β – коефіцієнт стисливості;
 γ – показник адиабати, $\gamma = c_P/c_V$;
 γ_V – ізохорний коефіцієнт тиску;
 ϵ – діелектрична проникність;
 ϵ_0 – діелектрична стала;
 ϵ_τ – енергія частинки, що перебуває в стані τ ;
 ϵ_F – енергія Фермі;
 η – коефіцієнт корисної дії;
 χ – парамагнітна сприйнятливості;
 λ_{dB} – довжина хвилі де Бройля;
 μ – хімічний потенціал;
 μ_B – магнетон Бора;
 Ξ – велика статистична сума;
 σ – коефіцієнт електропровідності;
 ζ – коефіцієнт поверхневого натягу;
 τ – час вільного пробігу частинки;
 Φ – потенціал Гіббса;
 Ω – 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
μ	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 δQ – 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 (α), стисливості (β), тиску (γ); зокрема,

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

$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ – (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

1. Показати, що умову сумісності калоричного та термічного рівнянь стану можна записати у вигляді

$$\text{а) } \left(\frac{\partial c_P}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P; \quad \text{б) } \left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V.$$

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. Отримати співвідношення Майєра $c_P = c_V + Nk$ для ідеального газу, де k — стала Больцмана.
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 ΔQ_P , якщо тиск підтримується сталим, і ΔQ_V , якщо під час реакції відсутня робота. Обчислити різницю $\Delta Q_P - \Delta Q_V$ для ізотермічного утворення 1 молу пари води (за $T = 300 \text{ K}$).

1.2.2. Дослідження роботи теплових машин

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 ($P V^f = \text{const}$).
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 $\eta_{\text{К}}$ циклу Карно від термічного та калоричного 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

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

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

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 $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V < \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$.

Зуваження: Згідно з принципом ле Шательє–Брауна між похідними термодинамічних величин існує таке співвідношення [4]:

$$\left(\frac{\partial a_1}{\partial A_1} \right)_{a_2} < \left(\frac{\partial a_1}{\partial A_1} \right)_{A_2}, \quad (9)$$

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

27. Довести рівності:

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

$$\text{б) } \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{1}{c_V} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right].$$

28. Довести, що $\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$.

29. Показати, що якобіан $\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1$.
30. Довести, що між термічними коефіцієнтами існує співвідношення $\alpha_P = P \beta_T \gamma_V$.
31. 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.

32. Довести, що

$$\alpha_P \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad \gamma_V \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \quad (10)$$

оскільки згідно з *третьім принципом термодинаміки*

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = 0, \quad (11)$$

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

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

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

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

35. 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 (9).

36. Довести рівність

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, V} = -\frac{V^2}{N^2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, N}, \quad (12)$$

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

Зауваження: Скористатися співвідношенням Дюгема–Гіббса (4).

1.2.4. Термодинамічний метод моделювання

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

$$du = T ds - P dv, \quad (13)$$

де $s = S/N$, $v = V/N$.

38. 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 β_T та адіабатичну β_S , хімічний потенціал μ .

Провести обчислення для ідеального газу, для якого

$$PV = NkT, \quad c_V = \frac{\chi}{2} Nk,$$

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

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

39. Так само, як у задачі 38, провести обчислення для газу ван дер Ваальса, для якого

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right) (V - Nb) = NkT, \quad c_V = \frac{\chi}{2} Nk,$$

де a, b – сталі.

40. Так само, як у задачі 38, дослідити теплове випромінювання абсолютно чорного тіла:

$$PV = \frac{1}{3} U, \quad U = AT^4 V,$$

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

41. Знайти роботу, яка виконується під час ізотермічного розширення газу ван дер Ваальса.
42. 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

43. Знайти, на скільки зростає ентропія ідеального газу при його адіабатичному розширенні у вакуум.
44. Теплоізолювана посудина розділена на дві частини тонкою перегородкою. Одна частина заповнена ідеальним газом частинок A_1 , а друга — газом частинок A_2 (рис. 1). 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
-------------------------------------	-------------------------------------

Рис. 1. 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 завжди близькі властивості); $T_1 = T_2, P_1 = P_2$;
 $N_1 = N_2 = N$.
45. 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 31.
46. 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, μ	великий канонічний

Значення величини A , усереднене за ансамблем, визначають як

$$\langle A \rangle = \sum_n A_n \rho_n, \quad (14)$$

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

$$\sum_n \rho_n = 1. \quad (15)$$

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

$$\rho_n = \begin{cases} \frac{1}{W}, & U \leq E_n \leq U + \Delta U, \\ 0, & E_n < U, \quad E_n > U + \Delta U, \end{cases} \quad (16)$$

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

У формулі (16) W — статистична вага макростану, параметр, що дорівнює кількості систем у мікроканонічному ансамблі,

$$W = \sum_n 1. \quad (17)$$

Способи обчислення W для класичних систем зазначені нижче.

Принцип Больцмана стверджує, що

$$S = k \ln W. \quad (18)$$

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

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (19)$$

відповідно до основного рівняння термодинаміки (1). Рівняння (18) і (19) 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 (17) дорівнює

$$W = \frac{1}{h^f} \Delta\Gamma, \quad \text{де } \Delta\Gamma = \int_{U \leq \mathcal{H} \leq U + \Delta U} \cdots \int d\mathbf{p} d\mathbf{q}. \quad (20)$$

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. Унаслідок 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 (20) треба розділити на $N!$:

$$W = \frac{1}{h^f N!} \Delta\Gamma(V), \quad \text{де } \Delta\Gamma(V) = \int_{U \leq \mathcal{H} \leq U + \Delta U, q_i \in V} \cdots \int d\mathbf{p} d\mathbf{q}. \quad (21)$$

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

$$\ln \Delta\Gamma(V) \simeq \ln \Gamma(V), \quad (22)$$

де

$$\Gamma = \int_{\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq U, q_i \in V} \cdots \int d\mathbf{p} d\mathbf{q}. \quad (23)$$

Тому замість (18) можна скористатися формулою

$$S = k \ln\left(\frac{1}{h^f} \Gamma\right). \quad (24)$$

Якщо система складається з тотожних частинок, що рухаються, інтегрування по координатах кожної окремої частинки в правій частині рівняння (23) можна провести за всім об'ємом V , але результат потрібно розділити на $N!$ (подібно до правила (21)):

$$S = k \ln\left[\frac{1}{N! h^f} \Gamma(V)\right]. \quad (25)$$

2.1.4. Канонічний розподіл Гіббса

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

$$\rho_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right), \quad (26)$$

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

$$Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right). \quad (27)$$

Означення E_n дано в коментарі до формули (16).

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

$$Z = \frac{1}{N!} z_1^N(T, V), \quad (28)$$

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

$$Z = z_1^N(T). \quad (29)$$

Обчислення Z дозволяє знайти вільну енергію F :

$$F = -kT \ln Z. \quad (30)$$

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

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN \quad (31)$$

можна розрахувати термічне рівняння стану

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N}, \quad (32)$$

калоричне рівняння стану

$$c_v = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{V, N} \quad (33)$$

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 :

$$\rho_{N,n} = \frac{1}{\Xi} \exp\left(\frac{\mu N - E_n}{kT}\right). \quad (34)$$

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 –

$$\Omega = -kT \ln \Xi; \quad (35)$$

$$d\Omega = -S dT - P dV - N d\mu. \quad (36)$$

2.2. Задачі

2.2.1. Дослідження термодинамічних систем за допомогою принципу Больцмана

47. 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 μ/T . Побудувати графіки залежності теплоємності c від температури T .

Дослідити мікроканонічний ансамбль квантових одновимірних гармонічних осциляторів. Вважати, що у формулі $U = M \hbar\omega + \frac{N}{2} \hbar\omega$, де ω – циклічна частота коливань, маємо $M \gg 1$, $N \gg 1$.

48. Так само, як у задачі 47, 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 $\varepsilon_2 = \varepsilon$; $N_1 \gg 1$, $N_2 \gg 1$.

49. Потенціальна енергія електрона в магнітному полі з напруженістю \mathbf{H} набуває двох значень: $\varepsilon_1 = -\mu_B H$, якщо проекція власного магнітного моменту електрона $\boldsymbol{\mu}_B$ на напрямок \mathbf{H} додатна, і $\varepsilon_2 = \mu_B H$, якщо проекція $\boldsymbol{\mu}_B$ на напрямок \mathbf{H} від'ємна. Використовуючи розв'язок попередньої задачі, обчислити магнітний момент $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$ і парамагнітну сприйнятливості χ 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 χ .
50. Частинки термодинамічної системи можуть перебувати на одному з двох невідроджених енергетичних рівнях -1 або 2 , з енергіями $-\varepsilon$ і ε , 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, $i = 1, 2$, $N = N_1 + N_2$.
51. Нехай одновимірний ланцюжок складається з $N \gg 1$ елементів, які можуть вільно обертатися в з'єднаннях унаслідок теплового руху (модель молекули гуми). Довжина кожного елемента дорівнює a , а відстань між закріпленими кінцями ланцюжка — x . Обчислити силу натягу та коефіцієнт Гука ланцюжка.
52. Користуючись означенням імовірності та розв'язками задач 47 і 48, знайти ймовірність перебування частинки на певному енергетичному рівні як функцію температури T . Розглянути систему: а) квантових гармонічних осциляторів; б) частинок з енергією $\pm \varepsilon$.
53. Довести, що об'єм кулі радіуса R у n -вимірному просторі дорівнює
- $$V_n(R) = \frac{(\sqrt{\pi} R)^n}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)}. \quad (37)$$
54. Знайти об'єм Γ , 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 μ .
- Дослідити ідеальний газ атомів. Для цього газу додатково знайти термічне рівняння стану $P = P(V, N, T)$.

55. Так само, як у задачі 54, дослідити мікромканонічний ансамбль класичних одновимірних гармонічних осциляторів. Порівняти теплоємності класичної і квантової систем, скориставшись розв'язком задачі 47.
56. Так само, як у задачі 54, 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:

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

57. 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

58. Виходячи з канонічного розподілу Гіббса, отримати розподіл Максвелла молекул за швидкостями.
59. 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 $\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$;
 - г) дисперсію швидкості $\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2$;
 - д) дисперсію кінетичної енергії частинки $\langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2$.
60. Обчислити ν — частоту зіткнень частинок ідеального газу з одиницею площі стінки посудини.
61. 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

62. Виходячи з канонічного розподілу Гіббса, отримати розподіл Больцмана. Отримати формулу, що описує залежність тиску від висоти h над поверхнею Землі (барометричну формулу).
63. На якій висоті h розташований центр маси вертикального стовпа ідеального газу висотою H з температурою T . Знайти формулу й оцінити числове значення $h_a = h(H \rightarrow \infty)$. Якщо земним тяжінням знехтувати, то $h = \frac{1}{2}H$. Наскільки помилкова остання формула?
64. 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 $H \rightarrow \infty$.
65. Визначити енергію найбільш заселеного обертального рівня двохатомної молекули з обертальною сталою $B \ll kT$.
66. Для ідеального газу класичних частинок довести таке співвідношення:

$$\left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \right\rangle = \delta_{ij} kT. \quad (38)$$

Вважати, що частинки не можуть проникати за межі посудини.

67. Знайти середню кінетичну енергія, що припадає на один ступінь вільності.
68. За допомогою співвідношення (38) довести теорему віріалу для газу N частинок з потенціалом взаємодії $\mathcal{U}(q_1, \dots, q_{3N})$:

$$PV = N kT - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{j=1}^{3N} q_j \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial q_j} \right\rangle.$$

2.2.4. Дослідження термодинамічних систем методом канонічного ансамблю

69. Як термодинамічні параметри (Z, F, S) системи $A + B + V$ пов'язані з відповідними термодинамічними параметрами підсистем A, B і V ? Виразити статистичну суму ідеального газу N частинок через статистичну суму однієї частинки.
70. Імовірність реалізації n -го мікростану системи визначається формулою (26). Показати, що ентропія системи пов'язана із функцією розподілу ρ_n формулою $S = -k \sum_n \rho_n \ln \rho_n$.
71. 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 μ .

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

72. Використовуючи розв'язок задачі 71 для випадку $\epsilon = \mu_B H$, обчислити магнітний момент $M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{T, N}$ і парамагнітну сприйнятливість χ газу електронів, $M = \chi H$. Порівняти знайдений вираз з результатом задачі 49.
73. Так само, як у задачі 71, дослідити систему квантових одновимірних гармонічних осциляторів. Порівняти знайдене термічне рівняння стану з відповідним рівнянням, знайденим під час розв'язання задачі 47. Як впливають коливання молекул на термодинамічні властивості повітря за $T = 300$ К?
74. Так само, як у задачі 71, дослідити систему частинок з енергетичними рівнями $0, \pm \epsilon$.
75. Обчислити обертальну статистичну суму та обертальну частину теплоємності повітря, розглядаючи молекули N_2, 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 .

76. 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.

77. Нехай проекція магнітного моменту частинки на напрямок 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 сприйнятливості χ у слабкому полі ($g \mu_B J H \ll kT$). Розглянути граничний випадок $J \rightarrow \infty$ ($g \rightarrow 0$ та $g \mu_B J \rightarrow \mu_0$).
78. 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 μ .

Дослідити ідеальний газ атомів. Результат обчислення хімічного потенціалу порівняти із розв'язком задачі 38.

79. Розрахувати термічне рівняння стану класичної системи N майже невзаємодіючих частинок, які рухаються в об'ємі V , температура системи — T .
80. Так само, як у задачі 78, 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 56.
81. Так само, як у задачі 78, дослідити термодинамічну систему класичних одновимірних гармонічних осциляторів. Використовуючи розв'язки задач 47, 73, порівняти теплоємності систем класичних і квантових осциляторів.
82. Дослідити властивості системи електричних диполів в електричному полі. Обчислити вектор поляризації середовища \mathcal{P} , поляризованість α (що вводиться співвідношенням $\mathcal{P} = \alpha \epsilon_0 \mathbf{E}$) і діелектричну проникність ϵ .
83. Обчислити $\langle (\mathbf{M} - \langle \mathbf{M} \rangle)^2 \rangle$ — дисперсію магнітного моменту \mathbf{M} системи електронів у магнітному полі.
84. Обчислити $\langle (\Delta \mathcal{P})^2 \rangle = \langle (\mathcal{P} - \langle \mathcal{P} \rangle)^2 \rangle$ — дисперсію вектора електричної поляризації \mathcal{P} термодинамічної системи електричних диполів. Дослідити температурну залежність $\langle (\Delta \mathcal{P})^2 \rangle$.

2.2.5. Властивості ідеального молекулярного газу

85. Визначити тензор інерції двохатомної молекули в системі координат, центр якої збігається з центром мас молекули, а вісь z проходить через ядра атомів.
86. Визначити середньоквадратичну кутову частоту обертання двохатомної молекули.
87. Обчислити обертальний статистичний інтеграл і обертальну 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.
88. Обчислити обертальний статистичний інтеграл і обертальну частину теплоємності нелінійної багатоатомної молеку-

ли. 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 молекули.

- 89.** Коливальна енергія двохатомної молекули визначається формулою

$$\epsilon_v = \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (39)$$

де v — номер коливального рівня, ω_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 . Ураховуючи, що $x_e \ll 1$, обчислити коливальну частину питомої вільної енергії ангармонічних молекул з точністю до лінійних за x_e доданків.

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

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) \simeq \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0). \quad (40)$$

- 91.** Показати, що для ідеального молекулярного газу залежність обертальної теплоємності c від температури має принаймні один максимум.
- 92.** 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.
- 93.** 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

94. 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.
95. Рівноважна термодинамічна система тотожних нерухомих частинок з енергіями ε_i характеризується температурою T і хімічним потенціалом μ . Обчислити велику статистичну суму Ξ , Ω -потенціал, середню кількість частинок $N = N(T, \mu)$. З останньої формули визначити зв'язок між μ та T . Порівняти із залежностями $\mu = \mu(T)$, знайденими під час розв'язання задач 71, 73, 74.
96. Довести, що $\Omega = -PV$.
97. Довести формулу $PV = \frac{\alpha}{3}U$ для термодинамічної системи частинок, енергія яких ε пов'язана з імпульсом p співвідношенням $\varepsilon = Cp^\alpha$, де C, α — сталі (напр., $\varepsilon = \frac{1}{2m}p^2$ або $\varepsilon = cp$).
98. Знайти формулу для хімічного потенціалу μ 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.
99. Виразити хімічний потенціал μ 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 μ 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 τ однієї частинки:

$$\langle n_\tau \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_\tau - \mu}{kT}\right) \pm 1}. \quad (41)$$

Формула (41) зі знаком „+” описує властивості фермі-частинок (або ферміонів, частинок з напівцілим спіном) і називається формулою *Фермі–Дірака*. Формула (41) 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

$$\langle n_\tau \rangle = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_\tau}{kT}\right), \quad (42)$$

незалежно від квантових властивостей (спіну) частинок. Формулу (42) 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 (42) отримаємо розподіл Максвелла:

$$f(\mathbf{v}) = C \exp\left(-\frac{m v^2}{2kT}\right), \quad (43)$$

де $f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}$ – імовірність 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 (41), можна обчислити середню кількість частинок і внутрішню енергію системи:

$$N = \sum_{\tau} \langle n_{\tau} \rangle, \quad (44)$$

$$U = \sum_{\tau} \varepsilon_{\tau} \langle n_{\tau} \rangle, \quad (45)$$

Формули (44) і (45) дозволяють знайти термічне та калоричне рівняння стану системи. Зокрема, якщо енергія ε_{τ} пов'язана з імпульсом частинки p співвідношенням $\varepsilon_{\tau} = ap^n$, де a, n — сталі, наприклад, $\varepsilon_{\tau} = cp$ або $\varepsilon_{\tau} = p^2/(2m)$, то термічне рівняння стану має такий вигляд:

$$PV = \frac{n}{3} U. \quad (46)$$

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

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

$$\int_0^{\infty} t^{\alpha-1} e^{-t} dt = \Gamma(\alpha), \quad (47)$$

де Γ — гамма-функція. Основні властивості гамма-функції:

$$\Gamma(x+1) = x \Gamma(x); \quad (48)$$

$$\Gamma(1) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}. \quad (49)$$

Якщо $\chi = -1$, то

$$\int_0^{\infty} \frac{t^{\alpha-1} dt}{e^t - 1} = \Gamma(\alpha) \zeta(\alpha), \quad (50)$$

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 $\chi = +1$, то

$$\int_0^{\infty} \frac{t^{\alpha-1} dt}{e^t + 1} = \Gamma(\alpha) \zeta(\alpha) (1 - 2^{1-\alpha}). \quad (51)$$

Таблиця 4. Значення ζ -функції

α	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

$$Y(T) = \int_0^{\infty} \frac{y(\varepsilon) d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1}. \quad (52)$$

Відповідно до розвинення Зоммерфельда маємо

$$Y(T) \simeq Y(0) + \delta Y(T), \quad (53)$$

де

$$Y(0) = \int_0^{\infty} y(\varepsilon) d\varepsilon, \quad \delta Y(T) = \zeta(2) (kT)^2 y'(\mu). \quad (54)$$

Деякі задачі можна розв'язати, використовуючи такі формули:

$$- \int_0^{\infty} y(\varepsilon) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \simeq y(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 y''(\mu), \quad (55)$$

$$- \int_0^{\infty} y(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \simeq \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 y'(\mu), \quad (56)$$

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

3.2. Задачі

3.2.1. Властивості електронів у металах

100. Порівняти такі характеристики невиродженого та повністю виродженого ідеальних електронних газів: а) залежності від енергії середніх чисел заповнення одночастинкових станів; б) хімічні потенціали μ ; 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, ν .

Вказівка: Характеристики невиродженого газу було знайдено під час розв'язуванні задач 59, 60, 94.

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

$$\sum_{\tau} f(\varepsilon_{\tau}) = V \int f(\varepsilon_{\tau}) D(\varepsilon_{\tau}) d\varepsilon_{\tau}, \quad (57)$$

де $D(\varepsilon_{\tau})$ — густина станів електрона. Зокрема, якщо в (57) 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 дроті. Як залежить від швидкості добуток ν на $D_1(\varepsilon)$?
102. Знайти енергію Фермі та температуру виродження двовимірного електронного газу.
103. Знайти зв'язок між хімічним потенціалом μ і енергією Фермі $\varepsilon_{\text{Ф}}$ вільних електронів у металі.
104. Знайти тиск повністю виродженого електронного газу.
а) Обчислення провести за допомогою формули (46).
б) Розглянути зіткнення електронів з поверхнею і знайти кількість руху, що передається за одиницю часу одиничній площі поверхні: $P = n \langle (2 m v_z) \cdot v_z \rangle \Big|_{v_z > 0}$.

105. Дослідити температурну залежність питомої теплоємності вродженого ідеального електронного газу. Обчислити c_V :

а) для $T \ll T_0$, де T_0 – температура вродження;

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 $T = T_0$.

106. Одна частина посудини заповнена повністю вродженим ідеальним газом фермі-частинок A_1 , а друга частина – повністю вродженим 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 ε частинки i -го газу залежить від її імпульсу p , як:

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

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

(Порівняти цю задачу із задачею 44).

107. Обчислити парамагнітну сприйнятливості електронів у металі для $T = 0$ і $T > 0$. Густина станів електронів – $D(\varepsilon)$.

108. У зірках, які називають білими карликами, електронний газ можна вважати ідеальним і сильно вродженим (Р. Фоулер, 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 вродженого ультра-релятивістського фермі-газу (газу, у якому енергія ε фермі-частинок залежить від імпульсу p як $\varepsilon = cp$).

109. На початку ХХ 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 термоелек-

тронної емісії:

$$I = CT^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right). \quad (58)$$

Визначити теоретичні значення величин C і φ .

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

$$\frac{p_z^2}{2m_e} > W, \quad (59)$$

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.

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

$$\frac{p^2}{2m_e} > W. \quad (60)$$

Порівняти відповідь із формулою (58).

- 111.** Між двома зразками металу існує контакт площею \mathcal{S} і довжиною L . Обчислити коефіцієнт електропровідності σ та обернений електричний опір контакту $\frac{1}{R} = \frac{\sigma \mathcal{S}}{L}$. Вважати, що ширина контакту мала, отже, усі електрони, які налітають на контакт, можуть без перешкод рухатися далі. Газ електронів вважати повністю виродженим.
- 112.** Два зразки металу з'єднані каналом — одновимірним металевим провідником, що може проводити електричний струм. Скориставшись розв'язком задачі 101 (в), обчислити електричний опір цього каналу.

3.2.2. Властивості електронів у напівпровідниках

113. Обчислити парамагнітну сприйнятливість електронів провідності напівпровідника.
114. Визначити середню кількість частинок на донорному електронному енергетичному рівні, що може бути зайнятий лише одним електроном.
115. Показати, що для напівпровідника n -типу, донорні домішкові рівні якого лежать на відстані ϵ_d від дна зони провідності, виконується співвідношення

$$\frac{N_d - n_d}{n_d} n = \frac{1}{2} N_e \exp\left(-\frac{\epsilon_d}{kT}\right), \quad (61)$$

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 невідродженим.

116. 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.
117. 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.
118. 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.
119. 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 ε — енергія, необхідна для переходу атома у міжвузля.

3.2.3. Конденсація Бозе–Ейнштейна

120. 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 .
121. 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, $n \lambda_{\text{дБ}}^3 > 2,61$ ”.

122. Знайти числове значення добутку $n \lambda^3$, де $\lambda = 1/\sqrt{2\pi m k T_0}$, T_0 — температура бозе-конденсації ідеального атомного газу.
123. Атом рухається в кубі з довжиною сторони L за законами квантової механіки. Чому дорівнює довжина стоячої хвилі стану з мінімальною енергією?
124. Нехай частинки ідеального бозе-газу мають внутрішню структуру, квант енергії їх внутрішнього руху дорівнює ε_1 . Знайти температуру бозе-конденсації такого газу як функцію ε_1 .
125. Визначити температуру конденсації Бозе–Ейнштейна T_0 двовимірного ідеального газу атомів для випадку, коли площа, яку займає газ, $\mathcal{S} \rightarrow \infty$.

3.2.4. Термодинамічні властивості теплового випромінювання і твердого тіла

126. Отримати формулу для енергії теплового випромінювання абсолютно чорного тіла

$$U = AT^4 V \quad (62)$$

та визначити зв'язок сталої Стефана–Больцмана $\sigma = \frac{1}{4} A c$ із фундаментальними фізичними сталими: сталою Планка h , швидкістю світла у вакуумі c , сталою Больцмана k . Порівняти знайдене теоретичне значення σ з дослідним значенням $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}^4}$.

127. 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?
128. Визначити тиск рівноважного теплового випромінювання абсолютно чорного тіла.
129. 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 $PV = \frac{1}{3} U$.
130. Записати формулу для густини енергії теплового випромінювання резонатора, фотони в якому мають дискретні значення енергії $h\nu_i$.
131. Модифікувати теорію Дебая для обчислення теплоємності двовимірного твердого тіла.
132. Обчислити теплоємність c_V ідеального газу магنونів, припускаючи, що кількість магنونів набагато менша від максимальної можливої. Магنون — квазічастинка, хвиля поворотів спіну в магнетовпорядкованих середовищах. Енергія

магнона ε пов'язана з квазіімпульсом \mathbf{p} співвідношенням $\varepsilon = \frac{1}{2m} p^2$, де m — ефективна маса магнона.

133. Порівняти формули для обчислення внутрішньої енергії нерелятивістських та ультрарелятивістських електронів, фотонів, фононів та магнонів.

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

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \mathcal{H}_{\text{id}} + \mathcal{U}_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (63)$$

де \mathcal{H}_{id} — 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:

$$\mathcal{U}_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \mathcal{U}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (64)$$

2) Більшу частину часу атоми або молекули газу перебувають на великих відстанях, для яких взаємодію між частинками можна не брати до уваги, тому

$$4\pi \left| \int_0^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{\mathcal{U}(r)}{kT}\right) \right] r^2 dr \right| \ll v. \quad (65)$$

Умови (64) і (65) дозволяють знайти Z у вигляді

$$Z = Z_{\text{ид}} \left(1 - N \frac{B}{v} \right), \quad (66)$$

де $Z_{\text{ид}}$ — статистичний інтеграл ідеального газу, $B(T)$ — *другий віріальний коефіцієнт*,

$$B(T) = 2\pi \int_0^{\infty} \left[1 - \exp \left(-\frac{\mathcal{U}(r)}{kT} \right) \right] r^2 dr. \quad (67)$$

Із (66) і (65) випливає, що

$$F = F_{\text{ид}} + N kT \frac{B(T)}{v}. \quad (68)$$

Формула (68) дозволяє визначити будь-які характеристики неідеального газу, якщо вільна енергія газу, обчислена без урахування взаємодії між частинками, $F_{\text{ид}}$ відома. Зокрема, із (68) випливає термічне рівняння стану у вигляді віріального розвинення:

$$P = \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{B}{v} \right). \quad (69)$$

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*:

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = kT, \quad (70)$$

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

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (71)$$

де A_i — хімічні символи речовин, ν_i — стехіометричні коефіцієнти. Співвідношення між рівноважними концентраціями речовин визначається умовою хімічної рівноваги

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \quad (72)$$

де μ_i — хімічний потенціал i -ї речовини.

У системі, що складається з різних фаз, хімічний потенціал має однакове значення в будь-якій фазі,

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(m)}, \quad (73)$$

де верхній індекс біля μ_i позначає фазу.

4.1. Задачі

4.1. Властивості неідеального газу

134. Ураховуючи парну взаємодію між частинками, отримати вираз для вільної енергії неідеального газу у вигляді (68). Для другого віріального коефіцієнту, що залежить від T , як $B = b - \frac{a}{kT}$, вивести рівняння ван дер Ваальса (70).

135. Обчислити другий віріальний коефіцієнт для газу частинок з такими потенціалами парної взаємодії:

$$\text{а) } U(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leq d, \\ -A/r^\alpha, & r > d, \end{cases} \quad \alpha > 0, 0 < A \ll kT; \quad (74)$$

$$\text{б) } U(r) = A/r^\alpha, \quad A > 0, \alpha > 0; \quad (75)$$

$$\text{в) } U(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leq d, \\ -D, & d < r < d_2, \\ 0, & r \geq d_2, \end{cases} \quad D > 0. \quad (76)$$

136. Визначити внутрішню енергію U та теплоємність c_V газу частинок з потенціалами парної взаємодії (74) – (76).

137. 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 (74) – (76).

138. Визначити радіус дебаївського екранування заряду в електрично нейтральній плазмі або електроліті, припускаючи, що концентрація частинок із зарядами e_j в електричному полі з потенціалом $\varphi(\mathbf{r})$ задовольняє розподіл Больцмана $n_j(\mathbf{r}) = n_j^0 \exp\left(-\frac{e_j \varphi}{kT}\right)$, де n_j^0 — середня концентрація частинок j -го сорту.
139. 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

140. Знайти формулу спінодалі на діаграмі P, v для речовини, стан якої задається рівнянням ван дер Ваальса (70).
141. 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

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (77)$$

Знайти координати критичної точки:

- а) якщо рівняння стану — ван дер Ваальса (70);
 б) якщо рівняння стану береться у вигляді віріального розвинення (69).
142. Який знак має друга похідна d^2P/dT^2 уздовж кривої фазової рівноваги вода—насичена пара. Теплота пароутворення для води за 0°C дорівнює 600 кал/г [4].
143. Яка з кривих фазової рівноваги тверде тіло—пара чи рідина—пара має більший нахил до осі температур поблизу потрійної точки?
144. Знайти теплоємність насиченої пари, яка перебуває у стані рівноваги з рідиною. Обчислення провести, застосовуючи модель ідеального газу для опису пари.

145. Отримати рівняння кривої фазової рівноваги тверде тіло–на-сичена пара, останню вважати ідеальним газом.
146. Перший принцип термодинаміки в застосуванні до однокомпонентної двофазної системи, у якій фази $i = 1$ і 2 розділені межею з площею \mathfrak{S} , має вигляд $dU = T dS - \sum_i P_i dV_i + \sum_i \mu_i dN_i + \zeta d\mathfrak{S}$, де ζ – коефіцієнт поверхневого натягу. Виходячи з цього співвідношення, показати, що тиск P_p у краплі з радіусом R пов’язаний із тиском насиченої пари P_{Π} співвідношенням $P_p = P_{\Pi} + 2\zeta/R$.
147. 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.

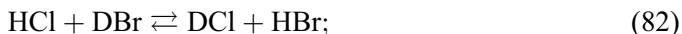
4.3. Хімічна рівновага

148. Обґрунтувати закон діючих мас, записаний у вигляді

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = \mathcal{K}(P, T), \quad (78)$$

для хімічної реакції (71), яка перебігає в газі. Тут c_i – безрозмірна концентрація i -ї речовини, \mathcal{K} – стала хімічної рівноваги.

149. Показати, що стала хімічної рівноваги \mathcal{K}_V у формулі для розмірних концентрацій $n_i = N_i/V$ реагуючих газів залежить лише від температури.
150. Вивчити особливості таких хімічних реакцій:



а) Для яких реакцій стала хімічної рівноваги (78) не залежить від P ?

б) Обчислити \mathcal{K} реакції (82) для високих температур, коли обертальну і коливальну статистичні суми можна знайти, використовуючи класичну статистичну механіку.

Вказівка: вважати, що молекули HX і DX (де $X = \text{Cl}, \text{Br}$) мають однакові електронні терми $U(r)$. Однак, ці молекули мають різні зведені маси μ_{AX} , від яких залежать обертальна

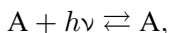
стала $B = \frac{\hbar^2}{2I}$, де $I = \mu_{\text{AX}} r_e^2$, r_e – рівноважна відстань між ядрами, і коливальний квант $\hbar \omega$, $\mu_{\text{AX}} \omega^2 = U''(r_e)$.

151. Знайти сталі хімічної рівноваги $\mathcal{K}_V(T)$ для реакцій (79) і (80).

152. 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 (78) формулою

$$(\Delta q)_P = k T^2 \left(\frac{\partial \ln \mathcal{K}}{\partial T} \right)_P. \quad (83)$$

153. Записати умову хімічної рівноваги для фізико-хімічної реакції



де $h\nu$ – фотон, A – атом або молекула рівноважної термодинамічної системи.

154. При якому співвідношенні між швидкостями руху атомів A і B у реакції утворення молекули AB



не порушуватимуться закони збереження енергії та імпульсу?

155. 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 $\sigma_x^2 = \langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$, 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:

$$w = C \exp \left(\frac{-\Delta T \Delta S + \Delta P \Delta V}{2 kT} \right). \quad (85)$$

У формулі (85) необхідно перейти до двох незалежних змінних x і y , наприклад, $x = T$, $y = V$. 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

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} (x - m_x)^2 \right]. \quad (86)$$

Тут $m_x = \langle x \rangle$ — середнє, σ_x^2 — дисперсія. Якщо величини x і y статистично незалежні, то двовимірний нормальний розподіл має вигляд

$$w(x, y) = f(x) f(y). \quad (87)$$

В іншому випадку

$$w(x, y) = C \exp \left\{ -\frac{1}{2(1-\rho^2)} \left[\frac{(\Delta x)^2}{\sigma_x^2} - \frac{2\rho \Delta x \Delta y}{\sigma_x \sigma_y} + \frac{(\Delta y)^2}{\sigma_y^2} \right] \right\}, \quad (88)$$

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 (88) входять

$$\sigma_x = \sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}, \quad \sigma_y = \sqrt{\langle (\Delta y)^2 \rangle}, \quad \rho = \frac{\langle \Delta x \Delta y \rangle}{\sigma_x \sigma_y}. \quad (89)$$

де ρ — коефіцієнт кореляції.

5.1. Задачі

5.2.1. Статистична теорія флуктуацій

156. 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 $(\partial P / \partial V)_T$.
157. Визначити середньоквадратичну та відносну флуктуації кількості частинок в ідеальному фермі-газі. Газ вважати а) сильно виродженим, б) невиродженим.
158. Обчислити абсолютну та відносну середньоквадратичні флуктуації кількості електронів у металі. Для якої системи величина більша, для електронів у 1 см^3 золота або для молекул у 1 см^3 повітря (за $t = 0^\circ \text{ C}$, $P = 760 \text{ мм рт. ст.}$)?
159. 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 $\epsilon_i > \mu$. До яких значень наближаються $\langle (\Delta n_i)^2 \rangle$ при $T \rightarrow 0 \text{ K}$?
160. 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

161. За допомогою молекулярно-кінетичної теорії, використовуючи розподіл Максвелла за швидкостями, обчислити дисперсію внутрішньої енергії U ідеального атомного газу.
Вказівка: скористатися розв'язком задачі 59.
162. Використовуючи означення внутрішньої енергії та канонічний розподіл Гіббса, обчислити дисперсію U у термодинамічній системі із заданими T , V і N .
163. Обчислити дисперсії та кореляцію S та P у термодинамічній системі із заданими T , V і N .
164. Обчислити дисперсії та кореляцію U та P для невинродженого ідеального атомного газу із заданими T , V і N . Обчислення провести, використовуючи формулу для ймовірності відхилення параметра стану термодинамічної системи від свого середнього значення.
165. Обчислити дисперсії та кореляцію T та V .
166. 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:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathcal{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = J. \quad (90)$$

Тут $f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)$ — одночастинкова функція розподілу по координатах \mathbf{r} і швидкостях \mathbf{v} , $f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{v} d\mathbf{r}$ — імовірність 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 $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$, $\int \dots \int f d\mathbf{v} d\mathbf{r} = 1$; \mathcal{F} — сила, що діє на частинку з боку зовнішніх полів, J — інтеграл зіткнень, що враховує взаємодію між частинками. У наближенні часу релаксації

$$J = \frac{f_0 - f}{\tau}, \quad (91)$$

де f_0 – рівноважна функція розподілу, τ – час релаксації.

Рівняння (90) із (91) 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

$$f_1 = - \left[\left(e \mathbf{E} - \nabla \mu + \frac{\mu - \varepsilon}{kT} \nabla T \right) \mathbf{v} \right] \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{T, \mu}, \quad (92)$$

e – електричний заряд частинки, $\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2$.

Формула (92) дозволяє визначити потік частинок $n \langle \mathbf{v} \rangle$ або густину електричного струму (якщо вивчається система електронів),

$$\mathbf{j} = e n \langle \mathbf{v} \rangle = e n \frac{\iiint \mathbf{v} f_1 d\mathbf{v}}{\iiint f_0 d\mathbf{v}}. \quad (93)$$

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

$f_0 = C \exp\left(-\frac{m v^2}{2 kT}\right)$ – розподіл Максвелла.

6.2. Задачі

6.2.1. Електропровідність твердих тіл

167. Записати диференціальне рівняння для швидкості зміни середньої швидкості електронів провідності твердого тіла. Скористанися молекулярно-кінетичною теорією і наближенням середнього часу вільного пробігу (вважати, що електрони через проміжки часу τ ізотропно розсіюються на дефектах кристалічної ґратки).
168. Обчислити коефіцієнт електропровідності твердого тіла, використовуючи рівняння для швидкості зміни середньої швидкості електрона.

169. Розв'язати кінетичне рівняння Больцмана в наближенні часу релаксації та обчислити коефіцієнт електропровідності металу.
170. Знайти коефіцієнт електропровідності напівпровідника n -типу, вважаючи електрони невідродженими та покладаючи час релаксації а) $\tau = \text{const}$, б) $\tau = l/v$, де l – стала довжина вільного пробігу, v – швидкість електрона.
171. 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 σ і діелектричну проникність металу ϵ (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

172. Обчислити коефіцієнт дифузії атомів невідродженого газу, використовуючи наближення сталого часу вільного пробігу.
173. Розв'язуючи стаціонарне кінетичне рівняння Больцмана в наближенні часу релаксації, розрахувати коефіцієнти γ , α і β у формулах для густини електричного струму

$$\mathbf{j} = -\frac{\sigma}{e} \nabla \mu - \gamma \nabla T \quad (94)$$

і густини потоку енергії

$$\mathbf{S} = -\alpha \nabla \mu - \beta \nabla T. \quad (95)$$

Тут $\mu = \mu_0 + eV$ – електрохімічний потенціал електронів. Обчислити γ , α і β для металу. За виконання якої умови густина струму $\mathbf{j} = 0$, а $\mathbf{S} = -\lambda \nabla T \neq 0$? Знайти λ .

174. Обчислити γ , α , β , λ для напівпровідника n -типу, якщо час релаксації сталий.

ВІДПОВІДІ ТА ВКАЗІВКИ

1. Завдання можна виконати, скориставшись співвідношеннями Максвелла. 2. Ентропія $S(T, P) = c_P \ln T - bP + S_0$, рівняння адіабати $T = T_0 \exp\left(\frac{bP}{c_P}\right)$. 3. Ентропія $S(T, V) = c_V \ln T + bV + S_0$.
4. *Вказівка*: записати перший принцип термодинаміки для ізобаричного процесу $c_P dT = c_V dT + d(PV)$ і скористатися термічним рівнянням стану ідеального газу $PV = NkT$. Зокрема, для 1 моля ($N = N_A$) маємо $N_A k = R$. 5. В адіабатичному 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 H_2 , O_2 , і H_2O , відповідно. Якщо утворюється 1 моль H_2O , 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 перерізу 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 термодина-

міки, записаного з урахуванням термічного рівняння стану у вигляді

$$c_X dT = c_V dT + \frac{NkT}{V} dV. \quad \mathbf{13.} \text{ Див. обговорення в [4, с. 22–23].}$$

$$\mathbf{14.} \eta = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma - 1}. \quad \mathbf{15.} \eta = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}.$$

$$\mathbf{16.} \eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(V_2/V_1)^\gamma - (V_3/V_1)^\gamma}{(V_2/V_1) - (V_3/V_1)}. \quad \mathbf{18.} \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

19. Для побудови графіка адіапати в координатах P, V скористатися розв'язком задачі 2. Рівняння ізотерми $V = \text{const}$. **20.** Для побудови графіка адіапати 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 адіапати. **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) $c_P - c_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 / \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = TV \frac{\alpha_P^2}{\beta_T}$.

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 $c_P > c_V$.

31. Для ідеального газу $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = 0$. **32.** $\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \rightarrow 0$, якщо $T \rightarrow 0$, згідно з третім принципом тер-

модинаміки. 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 $T \rightarrow 0$.

33. Нехай термічне рівняння стану має вигляд $P = f(V)T$. Оскільки $P > 0$ і $T > 0$, то $f > 0$; $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = f > 0$. **34.** $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H = -\frac{V}{T} < 0$; $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} > 0$. **35.** $c_P < c_V$ згідно з результатом задачі 25.

36. 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 (12). **37.** Рівність можна довести, використовуючи основне рівняння термодинаміки (1) і формулу $\mu = u - Ts + Pv$.

38. $S = Nk \ln(vT^{\kappa/2}) + Ns_0$, $U = \frac{\kappa}{2} NkT + Nu_0$, $F = -TS + U$,
 $\mu = -kT \ln(vT^{\kappa/2}) + \left(\frac{\kappa}{2}k + k - s_0\right)T + u_0$,

$c_P = \left(\frac{\kappa}{2} + 1\right)Nk$, $\beta_T = \frac{1}{P}$, $\beta_S = \frac{1}{\gamma}\beta_T$. **39.** $S = Ns(T, v)$,

$s = \frac{\kappa}{2}k \ln T + k \ln(v - b) + s_0$, $U = Nu(T, v)$, $u = \frac{\kappa}{2}kT - \frac{a}{v} + u_0$,

$\mu = -kT \frac{\kappa}{2} \ln T - kT \ln(v - b) + \frac{\kappa}{2}kT + kT \frac{v}{v - b} - 2\frac{a}{v} - s_0T + u_0$,

$c_P = c_V + kN \left[1 - \frac{2a}{kT} \frac{v^3}{(v - b)^2}\right]^{-1}$, $\beta_T = \left[\frac{v kT}{(v - b)^2} - \frac{2a}{v^2}\right]^{-1}$,

$\beta_S = \frac{c_V}{c_P} \beta_T$. **40.** $c_V = 4AVT^3$, $S = \frac{4}{3}AVT^3$, $F = -\frac{1}{3}AVT^3$,

$\Phi = \mu N = 0$, $\mu = 0$, $c_P \rightarrow \infty$, $\beta_T \rightarrow \infty$, $\beta_S = \frac{3}{4} \frac{1}{P}$.

41. $A = NkT \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} + Na \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)$. **42.** Умову сумісності терміч-

ного 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 $U = \int c(T) dT - \frac{bH^2}{T} + U_0$; $S = \int \frac{c(T)}{T} dT - \frac{bH^2}{2T^2} + S_0$;

$c_M = c_H - T \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H}{\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T} = c(T)$; $\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \frac{b}{T}$; $\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S = \frac{c_M}{c_H} \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T =$

$= \frac{b}{T} \left[1 + \frac{bh^2}{c(T)T^2}\right]^{-1}$. **44.** а) $\Delta S = Nk \ln \frac{P_1 P_2}{P^2} > 0$, де $P_1 = \frac{NkT}{V_1}$,

$P_2 = \frac{NkT}{V_2}$, $P = \frac{2NkT}{V_1 + V_2}$; б) $\Delta S = c_P \ln \frac{T^2}{T_1 T_2} > 0$, де $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$;

в) $\Delta S = Nk 2 \ln 2$. **45.** Згідно з розв'язком задачі 31 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

$T_1 = \frac{2a}{9b} \left(2 \pm \sqrt{1 - \frac{3b^2}{aP}}\right)^2$. **46.** В адіабатичному процесі витікання

газу з деякого об'єму V_0 (камери спалювання) через трубку змінного

радіуса (сопло Ловалія) зберігається сума ентальпії H та енергії посту-

пального 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 труб-

ці, T – температура газу, v – швидкість газу. З цього закону збере-

ження отримаємо $v^2 = 2 \frac{c_P^{(1)} T_0}{m} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)$, де T_0 – температура не-

рухомого газу в об'ємі V_0 . У літературі відома інша формула (фор-

мула (83.17) у [19]). Якщо скористатися рівнянням стану ідеального

газу, знайдемо $\frac{c_P^{(1)} T_0}{m} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{P_0}{\rho_0}$, де γ – показник адіабати, P_0 –

тиск і $\rho_0 = m \frac{N_0}{V_0}$ – густина газу в об'ємі V_0 . Далі, використовуву-

ючи рівняння адиабати ідеального газу $\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$, отримують

$$v^2 = \frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{P_0}{\rho_0} \left[1 - \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right].$$

47. $W = \frac{(M+N)!}{M!N!}$, $S = k \ln \left(\frac{U}{\hbar\omega} + \frac{N}{2}\right)! - k \ln \left(\frac{U}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right)! - k \ln N!$,

$$U = \frac{1}{2} N \hbar\omega + N \hbar\omega \left[e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right]^{-1}, \quad c = N k \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2}{\text{sh}^2 \frac{\hbar\omega}{2kT}}.$$

48. $W = \frac{N!}{N_+!N_-!}$, $S = k \ln N! - k \ln \left[\left(\frac{N}{2} + \frac{U}{2\varepsilon}\right)! \left(\frac{N}{2} - \frac{U}{2\varepsilon}\right)!\right]$,

$$U = -N \varepsilon \text{th} \frac{\varepsilon}{kT}, \quad c = N k \frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2}{\text{ch}^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)}. \quad 49. \quad x = N \frac{\mu_B^2}{kT}.$$

50. 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 $x \rightarrow 1$; $c = N k x(1-x) \left(\ln \frac{1-x}{x}\right)^2$. 51. $W = \frac{N!}{N_+!N_-!}$, де N_+

і N_- визначаються із системи алгебраїчних рівнянь $N = N_+ + N_-$ та

$x = (N_+ - N_-) a$. Звідки знаходимо $S = k \ln W$, $F = -T S$, сила натягу

$$\mathcal{F} = - \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T \simeq -k_{\Gamma} x, \quad \text{де } k_{\Gamma} = \frac{kT}{N a^2} - \text{коефіцієнт Гука.}$$

52. а) Імовірність перебування однієї частинки на n -му енергетичному

рівні дорівнює $p_n = \frac{W(M-n, N-1)}{W(M, N)} = \left(\frac{M}{M+N}\right)^n \frac{N}{M+N}$. Якщо

ввести температуру T , то формули для p_n можна записати у вигляді

$$p_n = \frac{1}{z_1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right), \quad \text{де } z_1 \text{ визначається з умови } \sum_n p_n = 1. \quad \text{б) Імовірність}$$

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

$$\text{вигляді } p_n = \frac{1}{z_1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right), \quad \text{де } z_1 = 2 \operatorname{ch}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right).$$

53. Для відшукання $V_n(R) = R^n V_n(1)$ можна скористатися рекурентною формулою

$$V_n(1) = V_{n-1}(1) \times \int_0^1 t^{-\frac{1}{2}} (1-t)^{\frac{n}{2}-\frac{1}{2}} dt \text{ і використати } V_1(1) = 2.$$

$$\mathbf{54.} \quad \Gamma = \frac{V^N}{N!} \frac{(2\pi m U)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)}; \quad S = kN \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{e 4\pi m U}{3N h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]; \quad U =$$

$$= \frac{3}{2} N kT, \quad c_V = \frac{3}{2} N k; \quad \mu = -kT \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]; \quad PV = N kT.$$

55. Функція Гамільтона N одновимірних гармонічних осциляторів $\mathcal{H} =$

$$= \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2 \right), \quad \text{де } p_i, q_i \text{ — узагальнені імпульс і координата}$$

$$i\text{-го осцилятора, відповідно; } \Gamma = \frac{1}{\Gamma(N+1)} \left(\frac{2\pi U}{\omega} \right)^N; \quad S = kN \ln \frac{eU}{N \hbar \omega};$$

$$U = N kT, \quad c = Nk; \quad \mu = -kT \ln \frac{kT}{\hbar \omega}.$$

$$\mathbf{56.} \quad \Gamma = \frac{V^N}{N_1! N_2!} m_1^{\frac{3N_1}{2}} m_2^{\frac{3N_2}{2}} \frac{(2\pi U)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)};$$

$$S = kN_1 \ln \left(\frac{eV}{N_1} m_1^{\frac{3}{2}} \right) + kN_2 \ln \left(\frac{eV}{N_2} m_2^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} kN \ln \frac{e 4\pi U}{3N h^2};$$

$$U = \frac{3}{2} N kT, \quad c_V = \frac{3}{2} N k; \quad \mu_i = -kT \ln \left[\frac{V}{N_i} \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right];$$

$PV = N kT.$ **57.** Див. розв'язок задачі 17 (2) у [2, с. 257].

$$\mathbf{59.} \quad \langle v^n \rangle = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{n}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2} + \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}; \quad \text{а) } \lambda = \frac{2h}{\sqrt{2\pi m kT}}, \quad \text{що вдвічі пере-}$$

$$\text{вище літературне значення [6]; б) } \langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}; \quad \text{в) } \langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT;$$

$$\text{г) } \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 = \left(3 - \frac{8}{\pi} \right) \frac{kT}{m}; \quad \text{д) } \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2 = \frac{3}{2} (kT)^2.$$

$$60. \nu = \frac{N}{V} \langle v_z \rangle \Big|_{v_z > 0} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

$$61. P = \frac{N}{V} \langle 2m v_z \cdot v_z \rangle \Big|_{v_z > 0} = \frac{N kT}{V}.$$

$$63. h = \frac{\int_0^H z \exp\left(-\frac{mg}{kT} z\right) dz}{\int_0^H \exp\left(-\frac{mg}{kT} z\right) dz} = \frac{mg}{kT} - \frac{H}{\exp\left(\frac{mg}{kT} H\right) - 1}, \quad h_a = \frac{kT}{mg},$$

$$h_a = 9 \text{ км за } T = 300 \text{ К. Для } H \ll h_a \text{ маємо } h \simeq \frac{1}{2} H \left(1 - \frac{H}{6h_a}\right).$$

$$64. Z = \frac{1}{N!} z_1^N, \quad z_1 = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} V \times \frac{kT}{mgH} \left[1 - \exp\left(-\frac{mgH}{kT}\right)\right]^{-1}.$$

Якщо $H \rightarrow \infty$, маємо $c_V = \frac{5}{2} N k$. **65.** $\frac{1}{2} kT$. **66.** Щоб знайти

середнє значення величини $\langle A \rangle$, потрібно обчислити інтеграл за вза-

гальненими імпульсами \mathbf{p} та узагальненими координатами \mathbf{q} , $\langle A \rangle =$

$$= \int \dots \int A e^{\frac{F - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{kT}} d\mathbf{p} d\mathbf{q}; \text{ тут } e^{\frac{F - \mathcal{H}}{kT}} \text{ — канонічний розподіл Гіббса.}$$

У цій задачі $A = q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j}$. Інтегрування за q_j проведемо частинами,

$$\int q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} e^{\frac{F - \mathcal{H}}{kT}} dq_j = -kT q_i e^{\frac{F - \mathcal{H}}{kT}} \Big|_{q \in S} + kT \int \frac{\partial q_i}{\partial q_j} e^{\frac{F - \mathcal{H}}{kT}} dq_j.$$

Перший доданок у правій частині формули дорівнює нулю згідно з умовою

задачі. У другому доданку $\frac{\partial q_i}{\partial q_j} = \delta_{ij}$. Ураховуючи умову нормування

$$\int \dots \int \exp \frac{F - \mathcal{H}}{kT} d\mathbf{p} d\mathbf{q} = 1, \text{ після інтегрування за } \mathbf{p} \text{ і } \mathbf{q} \text{ отримаємо}$$

$$\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \rangle = \delta_{ij} kT. \quad \mathbf{67.}$$

Ця задача відрізняється від попередньої тим, що $A = p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j}$; $\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} \rangle = \delta_{ij} kT$. Усереднюючи $K = \frac{1}{2m} p_i^2 = \frac{1}{2} p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j}$,

отримаємо $\langle K \rangle = \frac{1}{2} kT$. **68.** Див. розв'язок задачі 6 в [5, с. 163].

$$69. Z = Z_A Z_B Z_B; \quad F = F_A + F_B + F_B; \quad S = S_A + S_B + S_B; \quad Z_N = z_1^N.$$

$$71. Z = z_1^N, \quad z_1 = 2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT}, \quad F = -N kT \ln \left(2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT}\right),$$

$$S = N k \ln \left(2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT}\right) - N k \frac{\varepsilon}{kT} \operatorname{th} \frac{\varepsilon}{kT}, \quad U = -N \varepsilon \operatorname{th} \frac{\varepsilon}{kT},$$

$$c = N k \frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2}{\operatorname{ch}^2 \frac{\varepsilon}{kT}}, \quad \mu = -kT \ln\left(2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad \mathbf{72.} \text{ Енергія взаємодії елек-}$$

трона з магнітним полем дорівнює $-(\mu_B \mathbf{H}) = \pm \mu_B H$. Зумовлена цією взаємодією частина вільної енергії системи N електронів дорівнює

$$F = -N kT \ln\left(2 \operatorname{ch} \frac{\mu_B H}{kT}\right). \text{ Магнітний момент } M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{T, N} =$$

$$= N \mu_B \operatorname{th} \frac{\mu_B H}{kT} \simeq \chi H; \quad \chi = N \frac{\mu_B^2}{kT}. \quad \mathbf{73.} \quad Z = z_1^N, \quad z_1 = \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^{-1},$$

$$F = N kT \ln\left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT}\right), \quad U = \frac{1}{2} N \hbar\omega \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT}, \quad c = N k \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2}{\operatorname{sh}^2 \frac{\hbar\omega}{2kT}},$$

$$\mu = kT \ln\left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT}\right). \quad \mathbf{74.} \quad Z = z_1^N, \quad z_1 = 1 + 2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT},$$

$$F = -N kT \ln\left(1 + 2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad S = N k \ln z_1 - N \frac{\varepsilon}{T} \frac{2 \operatorname{sh} \frac{\varepsilon}{kT}}{1 + 2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT}},$$

$$U = -N \varepsilon \frac{2 \operatorname{sh} \frac{\varepsilon}{kT}}{1 + 2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT}}; \quad c = N \frac{2 \varepsilon^2}{k T^2 z_1^2} \left(2 + \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT}\right);$$

$$\mu = -kT \ln\left(1 + 2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad \mathbf{75.} \quad Z_N^{\text{об}} = (z^{\text{об}})^N;$$

$$z^{\text{об}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left[-\frac{B}{kT} l(l+1)\right] \simeq \frac{kT}{B}; \quad c_N^{\text{об}} = Nk.$$

76. 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 $\psi = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left(i \frac{\mathbf{p} \mathbf{r}}{\hbar}\right)$, 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

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m} \left[\left(\frac{n_x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z}\right)^2 \right].$$

Якщо за знаком $\sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z}$ стоїть плавна функція $y(\varepsilon)$, для якої

$$\left| \frac{1}{y} \frac{dy}{d\varepsilon} \right| \ll \frac{m V^{2/3}}{h^2}, \text{ то } \sum_{n_x} = \frac{L_x}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x; \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} = \frac{V}{h^3} \iiint dp.$$

б) Для частинки, що рухається в об'ємі V , хвильова функція має вигляд

$$\psi = \sqrt{\frac{8}{V}} \sin \pi \frac{n_x x}{L_x} \sin \pi \frac{n_y y}{L_y} \sin \pi \frac{n_z z}{L_z}, \text{ де } n_x, n_y, n_z - \text{натуральні числа.}$$

Енергія частинки дорівнює

$$\varepsilon = \frac{h^2}{2m} \left[\left(\frac{n_x}{2L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{2L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{2L_z} \right)^2 \right].$$

Якщо швидкість зміни функції, що стоїть за знаком $\sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z}$, набагато

$$\text{менша від } \frac{1}{h^2} 2m V^{2/3}, \text{ то } \sum_{n_x} = \frac{2L_x}{h} \int_0^{+\infty} dp_x = \frac{L_x}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x.$$

77. Див. розв'язок задачі 9 у [5, с. 167, 168]. 78. $Z = \frac{1}{N!} z^N$,

$$z = \frac{1}{h^3} \iiint_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(-\frac{p^2}{2m kT}\right) \iiint_{r \in V} dr = V \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2},$$

$$F = -N kT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right], \quad \mu = -kT \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right],$$

$$S = N kT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} N k, \quad U = \frac{3}{2} N kT, \quad c_V = \frac{3}{2} N k.$$

79. $PV = N kT$. 80. $Z = \frac{1}{N_1!} \frac{1}{N_2!} z_1^{N_1} z_2^{N_2}$, де $z_i = \frac{V}{h^3} (2\pi m_i kT)^{3/2}$;

$$F = \sum_i F_i, \quad F_i = -N_i kT \ln \left(\frac{e}{N} z_i \right); \quad \mu_i = -kT \ln \left[\frac{V}{N_i} \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right];$$

$$S = \sum_i S_i, \quad \text{де } S_i = N_i kT \ln \left[\frac{eV}{N_i} \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} N_i k;$$

$U = \frac{3}{2} N kT$, де $N = \sum_i N_i$; $c_V = \frac{3}{2} N k$. 81. Функція Гамільтона

одного осцилятора $h = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2$. Статистичний інтеграл систе-

$$\text{ми } Z = z_1^N, \quad \text{де } z_1 = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(-\frac{p^2}{2m kT}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dq \exp\left(-\frac{m \omega^2 q^2}{2kT}\right) =$$

$$= \frac{kT}{\hbar\omega}; U = NkT; c = Nk; \mu = kT \ln \frac{\hbar\omega}{kT}.$$

82. $\mathcal{P} = np \langle \cos \vartheta \rangle \mathbf{e}_z$ в електричному полі з напруженістю $\mathbf{E} = E \mathbf{e}_z$,

тут $n = N/V$ — концентрація частинок з дипольним моментом \mathbf{p} ,

$\langle \cos \vartheta \rangle = L\left(\frac{pE}{kT}\right)$, $L(a) = \text{cth } a - \frac{1}{a}$ — функція Ланжевена. Якщо

$a \ll 1$ ($kT \gg pE$), то $L(a) \simeq \frac{1}{3}a$, $\alpha = \frac{np^2}{3\epsilon_0 kT}$, $\epsilon = 1 + \frac{np^2}{3\epsilon_0 kT}$.

$$\mathbf{83.} \langle (\mathbf{M} - \langle \mathbf{M} \rangle)^2 \rangle = N \mu_B \left(\text{ch} \frac{\mu_B H}{kT} \right)^{-2}.$$

84. $\langle (\Delta \mathcal{P})^2 \rangle = n^2 p^2 (\langle \cos^2 \vartheta \rangle - \langle \cos \vartheta \rangle^2)$. Обчислення $\langle \cos \vartheta \rangle$ дає

$$\langle \cos \vartheta \rangle = \frac{d}{da} \ln I(a) = L(a), \text{ де } I(a) = \int_{-1}^1 e^{ax} dx = \frac{2}{a} \text{sh } a, a = \frac{pE}{kT}.$$

Аналогічно знайдемо $\langle \cos^2 \vartheta \rangle - \langle \cos \vartheta \rangle^2 = \frac{dL(a)}{da}$, тут L — функція

Ланжевена. Похідна цієї функції $L'(a) = \frac{1}{a^2} - \frac{1}{\text{sh}^2 a}$. Якщо $a \ll 1$ ($kT \gg pE$), то $L'(a) \simeq \frac{1}{3}$; для $a \gg 1$ $L'(a) \rightarrow 0$.

85. 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} форму-

лу для ρ , знайдемо тензор інерції двохатомної молекули: $I_{ij} = I_i \delta_{ij}$, 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. **86.** $\left(\frac{kT}{I}\right)^{1/2}$. **87.** $z_{\text{об}} = \frac{1}{\hbar^2} 8\pi^2 kT I = \frac{kT}{B}$, де I

визначено у відповіді попередньої задачі, $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ — обертальна стала

молекули; $c_{\text{об}} = k$; $\gamma = \frac{7}{5}$. **88.** $z_{\text{об}} = \frac{1}{\hbar^3} 8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}$;

$c_{\text{об}} = \frac{3}{2} k$; $\gamma = \frac{4}{3}$. **89.** $f = -kT \ln z - \hbar\omega_e x_e \left(\frac{1}{4} + 2z^2\right)$,

де $z = \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega_e}{2kT}\right)^{-1}$. **90.** $\sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \exp\left[-\frac{B}{kT} l(l+1)\right] \simeq \simeq \frac{kT}{B} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{B}{kT} + \frac{1}{15} \left(\frac{B}{kT}\right)^2\right]$. **91.** Використовуючи розв'язок попередньої задачі, можна знайти обергальну 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. **92.** Графік наведено в [1, с. 291], [5, с. 215], [7, § 47].

93. Статистичний інтеграл одного осцилятора є добутком двох множників:

$$z_1 = z_p z_c, \quad z_p = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2m kT}\right) dp = (2m kT)^{1/2} \sqrt{\pi},$$

$$z_c = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{b x^2}{kT}\right) dx = \left(\frac{b}{kT}\right)^{1/4} \sqrt{\pi}.$$

$$\text{Вільна енергія } F = -N kT \ln z_1; \quad c = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_N = \frac{3}{4} Nk.$$

94. Для атомного газу із заданими T, V і μ знайдемо

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(e^{\frac{\mu}{kT}} z_1\right)^N = \exp\left(e^{\frac{\mu}{kT}} z_1\right), \quad \text{де } z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} - \text{статистичний інтеграл атома. Великий термодинамічний потенціал } \Omega = -kT e^{\frac{\mu}{kT}} z_1. \text{ Середня кількість частинок } \langle N \rangle = e^{\frac{\mu}{kT}} z_1.$$

95. Для системи тотожних нерухомих частинок з енергіями ε_i визначимо

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu}{kT}} z_1\right)^N = \left(1 - e^{\frac{\mu}{kT}} z_1\right)^{-1}, \quad \text{де } z_1 = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} - \text{статистична сума однієї частинки. Омега-потенціал } \Omega = kT \ln\left(1 - e^{\frac{\mu}{kT}} z_1\right).$$

$$\text{Середня кількість частинок } N = \left(\frac{1}{z_1} e^{\frac{\mu}{kT}} - 1\right)^{-1}. \text{ Звідси знаходимо}$$

$$\mu = -kT \ln\left[z_1 \left(1 + \frac{1}{N}\right)\right]. \quad \textbf{96.} \quad d\Omega(T, V, \mu) = dF(T, V, N) - d(\mu N),$$

але $\mu N = \Phi - \text{потенціал Гіббса, } F - \Phi = -PV. \text{ Отже, } \Omega = -PV.$

97. 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 – спін 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} ;

$\varepsilon_\tau = Cp^\alpha$. Інтегрування частинами дає $\Omega = -\frac{\alpha}{3}U$, де U – внутрішня

енергія системи, $U = \sum_\tau \varepsilon_\tau \langle n_\tau \rangle$; $\langle n_\tau \rangle = \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_\tau - \mu}{kT}\right) \pm 1\right]^{-1}$ – серед-

нє число частинок у стані τ . Водночас $\Omega = -PV$, тому $PV = \frac{\alpha}{3}U$.

98. Див. розв'язки задач 38, 54, 78, 76, 94. **99.** $\mu = -kT \ln\left(\frac{8v}{\lambda_{\text{дБ}}^3}\right)$, де

$\lambda_{\text{дБ}} = \frac{2h}{\sqrt{2\pi m kT}}$, див. розв'язок задачі 59(а). **100.** 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 $\varepsilon_\tau < \varepsilon_\Phi$, і $\langle n_\tau \rangle = 0$, якщо $\varepsilon_\tau > \varepsilon_\Phi$;

б) $\mu = \varepsilon_\Phi = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}$; 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

$\nu = \frac{1}{4}n \langle v \rangle$, 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 60). У повністю виродженому електронному газі маємо

$\langle v \rangle = \frac{3}{4}v_\Phi$, де $v_\Phi = \sqrt{\frac{2\varepsilon_\Phi}{m}}$ – швидкість Фермі, і $\nu = \frac{3}{8}n \sqrt{\frac{\varepsilon_\Phi}{2m}}$.

101. а) $D(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}$; б) для двовимірного електронного газу

густина станів не залежить від ε : $D_2 = \frac{2\pi}{h^2} (2m)$; в) в одновимірному

просторі $D_1 = \frac{2}{h v}$. **102.** $\varepsilon_\Phi = \frac{h^2}{m} \frac{N}{4\pi \mathfrak{S}}$; $T_0 = \frac{\varepsilon_\Phi}{k \ln 2}$.

103. $\mu = \varepsilon_{\Phi} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_{\Phi}} \right)^2 \right]$. **104.** Обчислення P двома способами дає однаковий результат $P = \frac{2}{5} n \varepsilon_{\Phi}$.

105. а) Застосування формул (52) – (54) 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

$U = \frac{2}{5} C V \mu^{5/2} \left[1 + \frac{15}{4} \zeta(2) \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]$, відповідно. Звідси знаходимо

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 ε_{Φ} оскільки, якщо V і N – сталі, то і ε_{Φ} – стала. Скориставшись розв'язком задачі 103, знайдемо $u = \frac{3}{5} \varepsilon_{\Phi} \left[1 + \frac{5}{2} \zeta(2) \left(\frac{kT}{\varepsilon_{\Phi}} \right)^2 \right]$ і

$c_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\varepsilon_{\Phi}} k$. б) У цьому випадку формули (41), (44), (45) дають

$N = \frac{V}{h^3} (2mkT)^{3/2} 2\pi \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) e^{\frac{\mu}{kT}} \left(1 - 2^{-3/2} e^{\frac{\mu}{kT}} \right)$,

$U = \frac{V}{h^3} (2mkT)^{3/2} 2\pi \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) kT e^{\frac{\mu}{kT}} \left(1 - 2^{-5/2} e^{\frac{\mu}{kT}} \right)$,

звідки знаходимо $u = \frac{3}{2} kT \left(1 + 2^{-5/2} e^{\frac{\mu}{kT}} \right)$. 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 отримуємо $c_V = \frac{3}{2} k \left(1 - 2^{-7/2} e^{\frac{\mu}{kT}} \right)$. Як видно, зі зменшенням температури величина u щодо питомої внутрішньої

енергії невродженого ідеального газу $u^{(H)} = \frac{3}{2} kT$ зростає, $\frac{u}{u^{(H)}} =$

$$= 1 + 2^{-5/2} e^{\frac{\mu}{kT}}, \text{ а } c_V - \text{ зменшується, } \frac{c_V}{c_V^{(H)}} = 1 - 2^{-7/2} e^{\frac{\mu}{kT}},$$

$$\text{в) } u = \frac{3}{2} kT_0 \frac{\zeta(5/2) (1 - 2^{-3/2})}{\zeta(3/2) (1 - 2^{-1/2})}. \text{ Множник } \frac{\zeta(5/2) (1 - 2^{-3/2})}{\zeta(3/2) (1 - 2^{-1/2})} \simeq$$

$\simeq 1,13$. Отже, знайдене значення u в 1,13 раза перевищує енергію $u^{(H)} = \frac{3}{2} kT_0$ невиродженого ідеального газу за $T = T_0$. **106.** 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 $U_1^{(0)} = U_2^{(0)} = \frac{3}{5} \epsilon_{\Phi}^{(0)} N$, де $\epsilon_{\Phi}^{(0)} = \frac{p_{\Phi}^2}{2m}$ — енергія Фермі,

$p_{\Phi}^{(0)} = h \left(\frac{3N}{4\pi gV} \right)^{1/3}$. 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

$$\Delta U = \left(1 - 2^{-2/3} \right) U^{(0)} = 0,37 U^{(0)}. \text{ Тиск газів до змішування}$$

$$P^{(0)} = \frac{2}{5} n_i^{(0)} \epsilon_{\Phi}^{(0)}, \text{ після змішування } P = P_1 + P_2 = \frac{2}{5} (n_1 + n_2) \epsilon_{\Phi}.$$

Величина $n_1 + n_2 = \frac{2N}{2V}$ дорівнює $n_i^{(0)}$, тому повний тиск змінюється так само, як ϵ_{Φ} 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 ϵ_{Φ} пов'язана з імпульсом Фермі p_{Φ} співвідношенням $\epsilon_{\Phi} = c p_{\Phi}$, тому

$$U = 2^{-1/3} U^{(0)}, P = 2^{-1/3} P^{(0)}. \text{ **107.** Магнітний момент електронної}$$

системи одиничного об'єму знайдемо з формули $M = \mu_B (n_+ - n_-)$,

$$\text{де } n_{\pm} = \frac{1}{V} \sum_{\tau} \left[\exp \left(\frac{\epsilon_{\tau}^{(0)} \mp \mu_B H - \mu}{kT} \right) + 1 \right]^{-1}, \text{ де } \sum_{\tau} = V \int_0^{\infty} D(\epsilon) d\epsilon,$$

$$\epsilon_{\tau}^{(0)} = \frac{p^2}{2m}. \text{ У випадку } T = 0 \text{ маємо } n_{\pm}(0) = \frac{1}{2} \int_0^{\mu \pm \mu_B H} D(\epsilon) d\epsilon, n_+ - n_- =$$

$$= \frac{1}{2} \int_{\mu - \mu_B H}^{\mu + \mu_B H} D(\varepsilon) d\varepsilon \simeq D(\mu) \mu_B H, \quad \chi = \mu_B^2 D(\mu). \text{ У випадку } T > 0 \text{ вико-}$$

ристаємо (53), знайдемо $n_{\pm}(T) = n_{\pm}(0) + \frac{1}{2} \zeta(2) D'(\mu \pm \mu_B H) (kT)^2$,

$$\chi = \mu_B^2 \left[D(\mu) + \frac{\pi^2}{6} D''(\mu) (kT)^2 \right]. \quad \mathbf{108.} \quad m_e c^2 = 511 \text{ кеВ}, \quad \varepsilon_{\Phi} =$$

$$= h c \left(\frac{3 N}{8\pi V} \right)^{1/3}, \quad c_V = \pi^2 \frac{kT}{\varepsilon_{\Phi}} k, \quad P = \frac{2\pi \varepsilon_{\Phi}^4}{3 h^3 c^3} \left[1 + 4 \zeta(2) \left(\frac{kT}{\varepsilon_{\Phi}} \right)^2 \right].$$

109. Нехай вісь z системи координат перпендикулярна поверхні металу.

Тоді сила стуму дорівнює добутку заряду електрона e на кількість еле-

ктронів 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 $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$,

$$I = \frac{e}{m} \frac{2\mathfrak{S}}{h^3} \frac{\mu}{e kT} \int_{\sqrt{2mW}}^{\infty} dp_z p_z e^{-\frac{p_z^2}{2m kT}} \iint_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2}{2m kT}},$$

$$I = C (kT)^2 \exp \left(-\frac{A}{kT} \right), \quad \text{де } C = 4\pi \mathfrak{S} \frac{e m}{h^3}.$$

110. Якщо, на відміну від розв'язку попередньої задачі, замість умови

$p_z > \sqrt{2mW}$ використати умови $p_z > 0$ і $p > \sqrt{2mW}$, отримаємо

$$I = \frac{e}{m} \frac{2\mathfrak{S}}{h^3} \frac{\mu}{e kT} \int_0^{\pi/2} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\Phi} d\phi \int_{\sqrt{2mW}}^{\infty} dp p^3 e^{-\frac{p^2}{2m kT}},$$

$$I = C kT \exp \left(-\frac{A}{kT} \right), \quad \text{де } C = 4\pi \mathfrak{S} \frac{e m}{h^3} W.$$

111. $\sigma = \frac{e^2}{4} v_{\Phi} D(\varepsilon_{\Phi}) L$, де v_{Φ} , ε_{Φ} – швидкість та енергія Фермі, відпо-

відно, D – густина станів, визначена в задачі 101 (а); $\frac{1}{R} = \frac{2e^2}{h} \left(\frac{k_{\Phi} a}{2} \right)^2$,

де $k_{\Phi} = \frac{m_e v_{\Phi}}{\hbar}$ [20]. **112.** $R = \frac{h}{2e^2} = 12,9 \text{ кОм}$, див. [21].

113. 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, отримуємо закон Кюрі $\chi = \frac{\mu_B^2 n}{kT}$.

114. $\langle n \rangle = \left[\frac{1}{2} \exp \left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right) + 1 \right]^{-1}$. **115.** Хімічний потенціал електро-

нів провідності μ_{Π} входить у формулу $n_e = N_e \exp \left(\frac{\mu_{\Pi}}{kT} \right)$, а хімічний потенціал локалізованих електронів $\mu_{\text{л}}$ — у формулу

$$n_{\text{л}} = N_{\text{л}} \left[\frac{1}{2} \exp \left(\frac{\varepsilon - \mu_{\text{л}}}{kT} \right) + 1 \right]^{-1}.$$

Рівність (61) впливає з умови фізико-хімічної рівноваги $\mu_{\Pi} = \mu_{\text{л}}$.

116. У домішковому напівпровіднику p -типу умова електричної нейтральності має вигляд $p = n_a$, де p — концентрація дірок у валентній зоні, $p = N_p e^{-\frac{\mu + \Delta_3}{kT}}$, де $N_p = 2 \left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$, Δ_3 — ширина забороненої зони; n_a — концентрація від'ємно заряджених іонів,

$n_a = N_a \left(\frac{1}{2} e^{\frac{\varepsilon_a - \mu}{kT}} + 1 \right)^{-1}$, де N_a — концентрація акцепторних домішок, ε_a — енергія акцепторного рівня. а) У режимі слабкої іонізації

домішок, коли $\varepsilon_a - \mu \gg kT$ (хімічний потенціал лежить набагато нижче домішкового рівня), маємо $n_a \simeq 2 N_a e^{\frac{\mu}{kT} - \frac{\varepsilon_a}{kT}} = N_p e^{-\frac{\mu}{kT} - \frac{\Delta_3}{kT}}$. Звідси знаходимо $\mu = \frac{1}{2}(\varepsilon_a - \Delta_3) + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_p}{2N_a}$, $\ln p = -\frac{1}{2}(\Delta_3 + \varepsilon_a) +$

$+\ln \sqrt{2N_a N_p}$. Тут $\Delta_3 + \varepsilon_a$ — енергія акцепторного рівня, відрахована від верху валентної зони. б) У режимі сильної іонізації, коли всі домішки іонізовані, $p = N_a$, $\mu = -\Delta_3 - kT \ln \frac{N_a}{N_p}$. в) У режимі власної провідності умова електричної нейтральності 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). **117.** Відповідь виражається через Δ_3 – ширину забороненої зони, ε_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).

118. У власному напівпровіднику $\mu \simeq -\frac{1}{2} \Delta_3$, де Δ_3 – ширина забороненої зони. Значення μ 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 ε_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 $N_p = 2 \left(2\pi m_p kT/h^2 \right)^{3/2}$, 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 відповідь задачі можна записати у вигляді $N_d \gg 2 N_p e^{-\frac{\Delta_3}{kT}}$. Підстановка $m_p = 0,05 m_e$,

$\Delta_3 = 1$ еВ, $T = 300$ К дає $N_d \gg 9$ см³. **119.** 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 : $n = \sqrt{N N'} e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}}$.

120. а) $c_V = N k \frac{15 \zeta(5/2)}{4 \zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \simeq 1,93 N k \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}$. б) Ця задача

аналогічна п. 2 задачі 105. 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 питому

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 $T \left(\frac{\partial}{\partial T} e^{\frac{\mu}{kT}} \right)_{V, N} \simeq -\frac{3}{2} \frac{\mu}{e^{\frac{\mu}{kT}}}$. Після

спрощення виразу для $c_V^{(1)}$ 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 $c_V = 1,93 N k$ досягається в точці $T = T_0$. У цій точці нахил кривих змінюється стрибком.

121. У випадку (а) $n = \frac{g}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$, $\lambda_{дБ} =$

$$= \frac{h}{(2\pi m kT)^{1/2}} \frac{2 \ln 2}{\left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right)}, \quad n \lambda_{дБ}^3 = \frac{g (2 \ln 2)^3}{\left[\left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \right]^2} \simeq 4,55 g.$$

б) $n = \frac{g}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$, $\lambda_{дБ}$ виражається через розбіжний інтеграл

$$\lambda_{дБ} = \frac{h}{(2\pi m kT)^{1/2}} \frac{2}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} I, \quad I = \int_0^\infty \frac{dx}{e^x - 1} = -\ln(1 - e^{-x}) \Big|_0^\infty,$$

тобто $\lambda_{дБ} \rightarrow \infty$, якщо $T \rightarrow T_0$. Таким чином, підхід, що не передбачає

окремого розгляду частинок, які перебувають на найнижчому енергетичному рівні, виявляється хибним. **122.** З формул (41), (44) для частинок

зі спіном $s = 0$ за $T = T_0$ знаходимо $n \lambda^3 = \zeta \left(\frac{3}{2} \right) = 2,61$.

123. $\lambda = 2L$ (див. задачу 76). **124.** $T_c = T_0 \left[1 - \frac{2}{3} \frac{1}{\zeta(3/2)} \exp \left(-\frac{\varepsilon_1}{kT} \right) \right]$,

де $T_0 = \frac{h^2}{2\pi m k} \left[g \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \frac{V}{N} \right]^{-2/3}$, $g = 2s + 1$, s – спін частинки.

125. Якщо $\mathfrak{S} \rightarrow \infty$, від обчислення суми $N = \sum_{\tau} \langle n_{\tau} \rangle$ можна перейти до обчислення інтеграла $N = \mathfrak{S} \int \langle n_{\tau} \rangle D(\varepsilon) d\varepsilon$ і скористатись розв'язком задачі 101 (б). Інтеграл для N/\mathfrak{S} розбігається за $\mu = 0$ і $T > 0$.

Отже, конденсація двовимірного електронного газу неможлива.

126. $\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 h^3 c^2}$. Після підстановки знайдемо теоретичне числове значення, що збігається з експериментальною величиною $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$

$\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}^4}$. **127.** Відповідно до закону зміщення Віна маємо $\lambda_{\max} T = b$,

де b – стала Віна; а) $b = hc/(kx)$, де x – корінь трансцендентного рівняння $x = 5(1 - e^{-x})$. Розв'язок цього рівняння знайдемо методом ітерацій.

У нульовому наближенні $x = 5$. У першому наближенні $x = 5(1 - e^{-5}) \simeq 4,966$. Використовуючи це значення x , визначимо

$b = 0,29 \text{ см К}$; б) $T = 4600 \text{ К}$. **128.** Тиск створюється фотонами з енергією $\varepsilon = cp$, де p – імпульс фотона. Згідно з (46) знаходимо $P = \frac{1}{3}u$,

де u – густина енергії теплового випромінювання. Інші способи обчислення, що використовують 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]. **129.** Нехай $\frac{1}{V} \langle n_{\tau} \rangle$ – середня кількість фотонів у стані $\tau = s$, \mathbf{p} в об'ємі V (тут s позначає поляризацію), θ – кут між \mathbf{p} і нормаллю до поверхні. Тоді $P = \frac{1}{V} \sum'_{\tau} (2p \cos \theta) c \cos \theta \langle n_{\tau} \rangle =$

$$= \frac{1}{V} \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sum_{\tau} c p \langle n_{\tau} \rangle$$
. Штрих біля знака суми означає, що інтегрування за θ проводиться в межах від 0 до $\frac{\pi}{2}$,

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{1}{3}$$
; а $\sum_{\tau} c p \langle n_{\tau} \rangle = U$, 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 127), $P = \frac{1}{3} A T^4$. **130.** 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 ν_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. **131.** Енергія фононів та фононна теплоємність двовимірного твердого тіла, що складається з однакових атомів, дорівнюють

$$U = 2 N k T D_2 \left(\frac{\vartheta}{T} \right)$$
 та $c_V = 2 N k \frac{d}{dT} \left[T D_2 \left(\frac{\vartheta}{T} \right) \right]$, відповідно. Тут

$$\vartheta = \frac{c h}{k} \left(\frac{N}{\pi \mathfrak{S}} \right)^{\frac{1}{2}}$$
, c — швидкість звуку, $\frac{N}{\mathfrak{S}}$ — кількість атомів твердого тіла на одиничній площі. Якщо $T \gg \vartheta$, то $c_V \simeq 2 N k$. За $T \ll \vartheta$ отримуємо $c_V \simeq 24 \zeta(3) N k \left(\frac{\vartheta}{T} \right)^2$. **132.** Магнони — квазічастинки, що описуються 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 магنونів можна вважати необмеженими. У цьому

$$\text{випадку } c_V = \frac{15}{4} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} k.$$

135. а) $B = b - \frac{a}{kT}$, де $b = 4v_0$, $v_0 = \frac{\pi}{6} d^3$ — об'єм кулі діаметра

$$d, a = \frac{2\pi A}{\alpha - 3} d^{3-\alpha}, \alpha > 3; \text{ б) } B = \frac{2\pi}{3} \Gamma\left(1 - \frac{3}{\alpha}\right) \left(\frac{A}{kT}\right)^{\frac{3}{\alpha}}, \alpha > 3;$$

с) $B = b - \frac{2\pi}{3} \left[\exp\left(\frac{D}{kT}\right) - 1 \right] (d_2^3 - d^3)$, де $b = \frac{2\pi}{3} d^3$. **136.** Якщо під-

ставити (68) у формули 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 $U = U_{\text{ид}} - \frac{N^2}{V} kT^2 \frac{dB}{dT}$

і $c_V = c_V^{(\text{ид})} - \frac{N^2}{V} kT \frac{d^2(TB)}{dT^2}$. а) Для потенціалу (74) $B = b - \frac{a}{kT}$,

$U = U_{\text{ид}} - \frac{N^2}{V} a$, $c_V = c_V^{(\text{ид})}$, що узгоджується з результатом задачі

39. б) Для потенціалу (75) $B = \frac{2\pi}{3} \Gamma\left(1 - \frac{3}{\alpha}\right) \left(\frac{A}{kT}\right)^{\frac{3}{\alpha}}$, $U = U_{\text{ид}} - \frac{N^2}{V} \frac{3}{\alpha} kTB$, $c_V = c_V^{(\text{ид})} + k \frac{3}{\alpha} \left(1 + \frac{3}{\alpha}\right) \frac{N^2}{V} B$. в) Для потенціалу (76)

$$B = \frac{2\pi}{3} \left[d_2^3 - e \frac{D}{kT} (d_2^3 - d^3) \right], U = U_{\text{ид}} - \frac{N^2}{V} D e \frac{D}{kT} \frac{2\pi}{3} (d_2^3 - d^3),$$

$c_V = c_V^{(\text{ид})} + \frac{N^2}{V} \frac{D^2}{kT^2} \exp\left(\frac{D}{kT}\right) \frac{2\pi}{3} (d_2^3 - d^3)$. **137.** Для газів, що ма-

ють рівняння стану $Pv = kT + PB(T)$, де $v = V/N$, коефіцієнт

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 записати 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 потенціал парної

взаємодії визначається рівнянням (74), 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 не-

гативний $\left[\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H < 0 \right]$ за $T > T_{\text{ін}}$, тут $T_{\text{ін}} = \frac{2a}{kb}$ — температура

інверсії ефекту Джоуля–Томсона. б) Для газу з потенціалом міжчастинкової взаємодії (75) $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{2\pi N}{3c_P} \Gamma\left(1 - \frac{3}{\alpha}\right) \left(1 + \frac{3}{\alpha}\right) \left(\frac{A}{kT}\right)^{\frac{3}{\alpha}}$. Відповідно до знайденої формули ефект Джоуля–Томсона негативний.

в) Якщо скористатися потенціалом парної взаємодії (76), 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 $T > T_{\text{ін}}$. Температура $T_{\text{ін}}$ визначається рівнянням $\left(1 + \frac{D}{kT_{\text{ін}}}\right) \exp\left(\frac{D}{kT_{\text{ін}}}\right) = \frac{d_2^3}{d_2^3 - d^3}$.

138. $R_D = \left(\frac{\sum_j e_j^2 n_j^0}{\epsilon_0 kT}\right)^{-\frac{1}{2}}$. **139.** $R_D = \left(\frac{e^2}{\epsilon_0 D(\epsilon_{\Phi})}\right)^{-\frac{1}{2}}$, де згідно з розв'язками задач 101(б) і 100(б) маємо $D(\epsilon_{\Phi}) = \frac{2m_e}{h^2 r_c} \sqrt[3]{18\pi}$. Для Au і Ag знаходимо $R_D = 0,6 \text{ \AA}$. **140.** $P = \frac{a}{v^2} \left(1 - \frac{2b}{v}\right)$.

141. а) $P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$, $v_c = 3b$, $T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{kb}$, див. [4, с. 36–38]; б) рівняння (69) не передбачає існування конденсованого стану. **142.** Скориставшись рівнянням Клапейрона–Клаузіуса, запишемо у наближеному вигляді $\frac{dP}{dT} = \frac{qP}{kT^2}$, знайдемо $\frac{d^2P}{dT^2} = \frac{qP}{k^2T^4} (q - 2kT)$. Тут q – питома

теплота пароутворення, $\frac{q}{k} = \frac{600 \frac{\text{кал}}{\text{г}} \cdot 18 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 4,1868 \frac{\text{Дж}}{\text{кал}}}{6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}} = 5400 \text{ К}$;

$q \gg kT$, тому $\frac{d^2P}{dT^2} > 0$. **143.** Нехай індекс 1 позначає 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 $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{13} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{12}$. **144.** Питома теплоємність дорівнює $c = c_p - \frac{q}{T}$. **145.** Див. розв'язок задачі в [1, § 35]. **146.** Див. § 3 гл. 4

в [4]. **147.** Див. розв'язок задачі 34 в [4, с. 275 – 277]. **148.** 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 (78) з $\mathcal{K}(P, T) = \exp\left(\frac{-\sum_i \nu_i \mu_i^{(0)}}{kT}\right)$. **149.** 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 $\mathcal{K}_V(T) = \exp\left(\frac{\sum_i \nu_i \chi_i}{kT}\right)$. **150.** а) Не залежать від P сталі хімічної рівноваги реакцій (81), (82). б) Використовуючи формули для електронної, коливальної та обертальної частин статистичної суми молекул, для реакції (82) знайдемо $\mathcal{K} = 1$. **152.** Для реакції (79) $\mathcal{K}_V = \exp\left(\frac{D}{kT}\right) (2\pi \mu_{\text{HD}} kT)^{-\frac{3}{2}} z_{\text{кол}} z_{\text{об}}$ – 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, $z_{\text{кол}} = \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^{-1}$ – коливальна статистична сума, $z_{\text{об}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left[-\frac{B}{kT} l(l+1)\right]$ – обертальна статистична сума. За $T \gg \frac{B}{k}$ маємо $z_{\text{об}} = \frac{kT}{B}$. Для реакції (80) $\mathcal{K}_V = \exp\left(\frac{D}{kT}\right) (2\pi \mu_{\text{H}_2} kT)^{-\frac{3}{2}} z_{\text{кол}} \frac{z_{\text{об-яд}}}{(2s_p+1)^2}$, де $\mu_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} m_p$ – зведена маса молекули H_2 , $z_{\text{кол}} = \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^{-1}$, $s_p = \frac{1}{2}$ – спин протона, $z_{\text{об-яд}} = 3z_{\text{об}}^{\text{орто}} + z_{\text{об}}^{\text{пара}}$ – обертально-ядерна статистична сума водню, $z_{\text{об}}^{\text{орто}} = \sum_{l=1,3,5,\dots} (2l+1) e^{-\frac{B}{kT} l(l+1)}$ – обертальна статистична

сума ортоводно, $z_{\text{об}}^{\text{пара}} = \sum_{l=0,2,4,\dots} (2l+1) e^{-\frac{B}{kT} l(l+1)}$ – обертална статистична сума параводно. Для $T \gg \frac{B}{k}$ маємо $\frac{z_{\text{об-яд}}}{(2s_p+1)^2} = \frac{1}{2} \frac{kT}{B}$.

152. 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 $(\Delta Q)_P = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta \Phi_{T,P}}{T} \right) \right]_P$. Тут $(\Delta \Phi)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i^{(0)} \Delta N$, ΔN – кількість актів реакції. Кількість тепла, що виділяється або поглинається в одному акті хімічної реакції, дорівнює $(\Delta q)_P = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \sum_i \nu_i \mu_i^{(0)} \right]_P$. Величину $\frac{1}{kT} \sum_i \nu_i \mu_i^{(0)}$ можна виразити через сталу хімічної рівноваги $\mathcal{K}(P, T)$, $\frac{1}{kT} \sum_i \nu_i \mu_i^{(0)} = \ln \mathcal{K}$ (див. розв’язок задачі 148). Після підстановки даного виразу у формулу для $(\Delta q)_P$ отримаємо рівняння (83).

153. Хімічний потенціал фотонів $\mu = 0$. **154.** $v_A = v_B$. Рекомбінація атомів у парному зіткненні неможлива. **156.** 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 $\langle U^2 \rangle = \langle U \rangle^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{\alpha,V}$, $\langle (\Delta U)^2 \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mu/T,V}$;

$\langle \Delta U \Delta N \rangle = kT \left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_{T,V}$. Відносну флуктуацію кількості частинок

можна виразити через похідну $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$: $\delta_N = \left[-\frac{V^2}{kT} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} \right]^{-\frac{1}{2}}$.

У критичній точці: $-\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \rightarrow 0$, $\delta_N \rightarrow \infty$. **157.** Абсолютну середньоквадратичну флуктуацію кількості частинок визначають як $\sigma_N =$

$= [\langle (\Delta N)^2 \rangle]^{1/2}$, відносна флуктуація $\delta_N = \sigma_N/N$. Згідно з результатом попередньої задачі у великому канонічному ансамблі $\langle (\Delta N)^2 \rangle = kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}$. а) Для сильно виродженого фермі-газу, використовуючи залежність N від енергії Фермі $\epsilon_F \simeq \mu$, знаходимо $\sigma_N = \left(\frac{3 kT}{2 \epsilon_F} N \right)^{1/2}$.

б) Для невиродженого газу, використовуючи розподіл Максвелла–Больцмана (42), знаходимо $\langle (\Delta N)^2 \rangle = N$, $\sigma_N = \sqrt{N}$, $\delta_N = 1/\sqrt{N}$.

158. 1 см³ 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. Абсолютна флуктуація N дорівнює $\sqrt{N} = 5,2 \cdot 10^9$, відносна флуктуація $1,9 \cdot 10^{-10}$.

1 см³ золота містить $N = 5,90 \cdot 10^{22}$ електронів провідності [11]. Абсолютна флуктуація N дорівнює $\left(\frac{3 kT}{2 \epsilon_F} N \right)^{1/2} = 2,0 \cdot 10^{10}$, тут $\epsilon_F = 5,53$ еВ – енергія Фермі золота, відносна флуктуація $3,4 \cdot 10^{-13}$.

159. Використовуючи (34), знайдемо $\langle n_i n_j \rangle = \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle - kT \left(\frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial \epsilon_j} \right)_{T,v,\mu}$.

Незалежно від спіну частинок $\langle \Delta n_i \Delta n_j \rangle = 0$, 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 – кратність виродження енергетичного рівня. Для бозонів $\langle (\Delta n_i)^2 \rangle = \langle n_i \rangle + \frac{1}{g_i} \langle n_i \rangle^2$, де $\epsilon_i > \mu$. Якщо $T \rightarrow 0$, то $\langle (\Delta n_i)^2 \rangle \rightarrow 0$.

160. $f_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}$, де $p = \frac{v}{V}$ – імовірність знайти одну частинку в об'ємі V . Для обчислення середніх величин введемо $F(x) = \sum_{n=0}^N f_n x^n = [(1-p) + px]^N$. Якщо $x = 1$, то $F(1) = \sum_{n=0}^N f_n = 1$; $F'(x)|_{x=1} = \sum_{n=0}^N n f_n x^{n-1} = \sum_{n=0}^N n f_n = \langle n \rangle$.

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, $f_n \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle n \rangle}} \exp\left(-\frac{(n - \langle n \rangle)^2}{2 \langle n \rangle}\right)$.

161. $U = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$, 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 59 (д)]. Ураховуючи відсутність кореляції між ε_i та ε_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 $c_V = \frac{3}{2} kN$. **162.** $\langle (\Delta U)^2 \rangle = kT^2 c_V$. **163.** У показник експоненти

формули (85) 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 ΔT і ΔV через ΔS і ΔP : $\Delta T = \frac{T}{c_P} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P$, $\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta S$; 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 (87) і (86) визначимо $\langle \Delta S \Delta P \rangle = 0$, $\langle (\Delta S)^2 \rangle = k c_P$, $\langle (\Delta P)^2 \rangle = -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$. **164.** Для термодинамічної системи з термічним рівнянням стану $P = \frac{NkT}{V}$ і калоричним рівнянням стану $U = \frac{3}{2} NkT$ знайдемо $\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{TU} \Delta U$, $\Delta\left(\frac{P}{T}\right) = \frac{1}{T} \Delta P - \frac{P}{TU} \Delta U$, $\Delta V = \frac{2}{3P} \Delta U - \frac{2U}{3P^2} \Delta P$. Підстановка цих виразів

у показник експоненти формули (85) дає $\Delta\left(\frac{1}{T}\right)\Delta U + \Delta\left(\frac{P}{T}\right)\Delta V =$
 $= -\frac{5}{3}\frac{1}{TU}(\Delta U)^2 + \frac{4}{3}\frac{1}{TP}\Delta U\Delta P - \frac{2}{3}\frac{U}{TP^2}(\Delta P)^2$. Порівнюючи пра-

ву частину виразу з показником експоненти формули (88), отримаємо

систему трьох алгебраїчних рівнянь для трьох невідомих σ_U , σ_P і ρ :

$$\frac{1}{\rho}\sigma_U\sigma_P(1-\rho^2) = \frac{3}{2}kTP, \quad \sigma_U^2(1-\rho^2) = \frac{3}{5}kTU, \quad \sigma_P^2(1-\rho^2) = \frac{3}{2}kT\frac{P^2}{U}.$$

Розв'язавши цю систему рівнянь, знайдемо $\rho = \sqrt{2/5}$,

$$\langle(\Delta U)^2\rangle = kTU, \quad \langle(\Delta P)^2\rangle = \frac{5}{3}\frac{N}{V^2}(kT)^2, \quad \Delta U\Delta P = \frac{N}{V}(kT)^2.$$

165. $\langle(\Delta T)^2\rangle = \frac{kT^2}{c_V}$, $\langle\Delta T\Delta V\rangle = 0$, $\langle(\Delta V)^2\rangle = -kT\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^{-1}$.

166. 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) $\langle\Delta S\Delta T\rangle = T$.

167. 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 то-

го, що електрони рухаються без зіткнень, τ – середній час вільного

пробігу, \mathbf{f} – середня сила, що діє на електрони з боку зовнішніх пол-

лів, 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 $\langle\mathbf{v}\rangle$ відрізняє-

ться від рівняння Ньютона для швидкості \mathbf{v} одного електрона доданком

$\frac{1}{\tau}m\mathbf{v}$, який враховує гальмування електронів у твердому тілі за раху-

нок зіткнень. **168.** $\sigma = \frac{e^2}{m_e}n_e\tau$. **169.** $\sigma = \frac{e^2}{m_e}n_e\tau(\mu)$. **170.** У загальному

випадку $\sigma = -\frac{2}{3}\frac{e^2}{m_e}n_e\frac{\int_{\varepsilon^2}^{\frac{3}{2}}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\tau(\varepsilon)d\varepsilon}{\int_{\varepsilon^2}^{\frac{1}{2}}f_0(\varepsilon)d\varepsilon}$. У випадках: а) $\sigma = \frac{e^2}{m_e}n_e\tau$;

б) $\sigma = \frac{4}{3} e^2 (2\pi m_e kT)^{-\frac{1}{2}} l n_e$. **171.** $\sigma = \frac{e^2}{m_e} \frac{n_e}{-i\omega + \tau^{-1}}$; $\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\tau^{-1}}$, де ω_p — плазмова частота, $\omega_p^2 = \frac{e^2}{m_e} n_e$. Відповідно до знайденого розв'язку метал буде прозорим ($\text{Re } \epsilon > 0$), якщо $\omega > \omega_p$.

172. $D = \frac{\tau}{m_e} kT$. **173.** Розв'язавши кінетичне рівняння Больцмана, знайдемо $\sigma = -\chi e^2 \int \epsilon^{\frac{3}{2}} \tau \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\epsilon$, $\gamma = -\chi \frac{e}{T} \int \epsilon^{\frac{3}{2}} (\epsilon - \mu) \tau \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\epsilon$,
 $\alpha = -\chi \int \epsilon^{\frac{5}{2}} \tau \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\epsilon$, $\beta = -\chi \frac{1}{T} \int \epsilon^{\frac{5}{2}} (\epsilon - \mu) \tau \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\epsilon$, де
 $\chi = \frac{n_e}{m_e} \left(\frac{3}{2} \int \epsilon^{\frac{3}{2}} f_0 d\epsilon \right)^{-1}$, f_0 — рівноважна функція розподілу. Ско-

риставшись формулами (55), (56), 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 $\lambda = \frac{\pi^2}{3} \frac{n_e}{m_e} \tau k^2 T$. **174.** Ця

задача відрізняється від попередньої тим, що μ — велика порівняно з kT від'ємна величина, $f_0 \simeq C \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)$. Обчислення інтегралів

дає $\sigma = \frac{e^2 n_e}{m_e} \tau$, $\gamma \simeq -\frac{e n_e}{m_e} \tau \frac{\mu}{T}$, $\alpha = \frac{5}{2} \frac{n_e}{m_e} \tau kT$, $\beta \simeq -\frac{5}{2} \frac{n_e}{m_e} \tau k\mu$;
 $\lambda = \frac{5}{2} \frac{n_e}{m_e} \tau k^2 T$.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Федорченко А. М.* Теоретична фізика. Т. 2. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика / А. М. Федорченко. – К. : Вища шк., 1993.
2. *Сборник задач по теоретической физике* / Л. Г. Гречко, В. И. Сугаков, О. Ф. Томасевич, А. М. Федорченко. – М. : Высш. шк., 1984.
3. *Булавін Л. А.* Основи термодинаміки / Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сисоев : навч. посіб. для студ. фіз. та інж.-фіз. ф-тів ун-тів. – К. : Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2004.
4. *Кубо Р.* Термодинамика / Р. Кубо. – М. : Мир, 1970.
5. *Кубо Р.* Статистическая механика / Р. Кубо. – М. : Мир, 1967.
6. *Базаров И. П.* Термодинамика и статистическая физика / И. П. Базаров, Э. В. Геворкян, П. Н. Николаев. – М. : Изд-во МГУ, 1986.
7. *Ландау Л. Д.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1976.
8. *Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 1. Теория равновесных систем: термодинамика / И. А. Квасников. – М. : Едиториал УРСС, 2002.
9. *Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 2: Теория равновесных систем: статистическая физика / И. А. Квасников. – М. : Едиториал УРСС, 2002.
10. *Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 3. Теория неравновесных систем / И. А. Квасников. – М. : Едиториал УРСС, 2003.
11. *Ашкрофт Н.* Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М. : Мир, 1979. – Т. 1.
12. *Базаров И. П.* Термодинамика / И. П. Базаров. – М. : Высш. шк., 1991.
13. *Киттель Ч.* Статистическая термодинамика / Ч. Киттель. – М. : Наука, 1977.
14. *Хуанг К.* Статистическая механика / К. Хуанг. – М. : Мир, 1966.

15. Румер Ю. Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин. – М. : Наука, 1977.

16. Кондратьев А. С. Задачи по статистической физике / А. С. Кондратьев, В. П. Романов. – М. : Наука, 1992.

17. Методичні вказівки для проведення семінарських занять з термодинаміки та статистичної фізики для студентів фізичного факультету / Упоряд. : І. П. Пінкевич, М. Ф. Ледней. – К. : Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2002.

18. Корнелл Э. А. Бозе-эйнштейновская конденсация в разреженном газе. Первые 70 лет и несколько последних экспериментов / Э. А. Корнелл, К. Э. Виман // УФН, 2003. – Т. 173, № 12. – С. 1320-1338.

19. Ландау Л. Д. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1986.

20. Шарвин Ю. В. Об одном возможном методе исследования поверхности Ферми / Ю. В. Шарвин // ЖЭТФ, 1965. – Т. 48. – Вып. 3. – С. 984-985.

21. Agraït N. Quantum properties of atomic-sized conductors / N. Agraït, 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 / E. M. Purcell // Phys. Rev., 1946. – Vol. 69, № 11, 12. – P. 681.

Навчальне видання

ДАЦЮК Віталій Васильович
ЛЕДНЕЙ Михайло Федорович
ПІНКЕВИЧ Ігор Павлович

ТЕРМОДИНАМІКА І СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА

Збірник задач
для студентів фізичного факультету

Редактор *Л. П. Львова*

Оригінал-макет виготовлено Видавничо-поліграфічним центром "Київський університет"



Формат 60x84^{1/16}. Ум. друк. арк. 4,7. Наклад 100. Зам. № 212-6197.
Вид. № Фз10. Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний. Друк офсетний.
Підписано до друку 21.09.12

Видавець і виготовлювач
Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет"
б-р Т. Шевченка, 14, м. Київ, 01601
☎ (044) 239 32 22; (044) 239 31 61; тел./факс (044) 234 31 28
e-mail: vpc@univ.kiev.ua
<http://vpc.univ.kiev.ua>

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1103 від 31.10.2002