

Теоретична фізика. Лекція TS1

Предмет і метод термодинаміки і статистичної фізики.

Начала термодинаміки

1.1. Предмет і метод термодинаміки і статистичної фізики

Предметом і термодинаміки, і статистичної фізики є *закони теплової форми руху матерії*. Однак методи цих наук відрізняються. Метод термодинаміки — *феноменологічний (описовий)* і є математично простим. Натомість у статистичній фізиці — *мікроскопічний*, тобто, задає “рецепт”, який дозволяє встановити взаємозв’язок мікроскопічних властивостей частинок (що це за частинки, якими рівняннями руху описуються, як взаємодіють між собою та з зовнішніми полями) з макроскопічними (спостережуваними в експерименті) властивостями великої їх сукупності.

Термодинамічною системою називають макроскопічне матеріальне тіло або сукупність матеріальних тіл, що взаємодіє з іншими тілами й може обмінюватися з ними енергією та частинками. Межі термодинамічної системи, які відокремлюють її від навколишнього середовища, можуть бути як реальними (наприклад, стінки посудини), так і умовними.

Термодинамічну систему називають *ізолюваною*, якщо вона не обмінюється із зовнішнім середовищем ні енергією, ні речовиною (частинками). За умови обміну енергією, але не частинками, систему називають *закритою*. Якщо ж термодинамічна система може обмінюватися з зовнішнім середовищем і енергією, і частинками, то її називають *відкритою*.

Термодинамічні параметри, параметри стану або функції стану — фізичні величини, які однозначно характеризують стан термодинамічної системи. Необхідною умовою для того, щоб фізична вели-

чина була параметром стану, є вимога про те, що її зміна залежить лише від початкового і кінцевого станів, але не від способу переходу між ними.

Термодинамічні параметри можна класифікувати кількома способами. **Інтенсивними** називають такі величини, які не залежать від розмірів системи (тиск, температура тощо). **Екстенсивні** ж параметри пропорційні до кількості речовини або масі системи (об'єм, внутрішня енергія, ентропія тощо). **Зовнішніми** називають параметри, що залежать від розміщення системи у просторі і дії на неї зовнішніх тіл (наприклад, об'єм). **Внутрішні** параметри визначають розподіл і рух частинок системи (наприклад, густина, тиск).

1.2. Начала термодинаміки

Твердження, яке можна назвати **мінус-першим началом термодинаміки**¹:

Ізольована термодинамічна система з часом переходить у стан термодинамічної рівноваги і залишається в ньому як завгодно довго, якщо зовнішні параметри не змінюються.

Нульове начало термодинаміки:

Якщо дві системи перебувають у стані теплової рівноваги з третьою системою, то вони також перебувають у стані теплової рівноваги між собою. (Транзитивність термічної рівноваги.)

Рівноважну термодинамічну систему характеризує **температура** — фізична величина, що описує її внутрішній стан. Дві системи перебувають у стані термодинамічної рівноваги, якщо вони мають однакову температуру.

Перше начало термодинаміки Фактично — це закон збереження енергії у процесах за участю теплоти. Математично його записують так:

$$dQ = dU + dA. \quad (1.1)$$

де dQ — отримана теплота, dU — зміна внутрішньої енергії, dA — виконана зовнішня робота.

Позначення d — неповний диференціал. Зміна теплоти (чи виконана робота) під час переходу системи зі стану «(1)», який характеризується

¹Термінологія, що стосується нумерації «мінус-перше начало термодинаміки», «нульове начало термодинаміки» не є загальноприйнятою. Також замість «начала термодинаміки» вживають термін «закони термодинаміки».

одним набором параметрів, у стан «(2)», який характеризується іншим набором параметрів, залежить від способу такого переходу. У випадку ж внутрішньої енергії важливими є лише її значення в початковому й кінцевому станах:

$$\Delta U = \int_{(1)}^{(2)} dU = U_2 - U_1. \quad (1.2)$$

Зокрема, це означає, що при інтегруванні за замкненим циклом

$$\oint dQ \neq 0, \quad (1.3)$$

тоді як

$$\oint dU = 0. \quad (1.4)$$

Досить часто цю рівність називають «математичним» записом першого начала, а саме, що внутрішня енергія є функцією стану системи, тобто не залежить від шляху, яким система до цього стану прийшла.

Друге начало термодинаміки задає обмеження на напрям термодинамічних процесів.

Одне з формулювань (Клаузіус, 1850):

Теплота не може переходити мимовільно від холоднішого тіла до теплішого.

Еквівалентне формулювання Томсона (лорда Кельвіна, 1851):

Неможливо побудувати періодично діючу машину, єдиним результатом якої було б виконання механічної роботи за рахунок охолодження охолодження теплового резервуара. (Таку машину називають **вічним двигуном другого роду**; вічний двигун першого роду виконує роботу без надання енергії, тому порушує закон збереження енергії.)

Математичний запис другого начала термодинаміки ґрунтується на твердженні про існування функції стану — **ентронії** S , такої, що

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (1.5)$$

де T — абсолютна температура. Це математичне формулювання справедливе для рівноважних процесів. У нерівноважному випадку

$$dS > \frac{dQ}{T}. \quad (1.6)$$

Справджується **закон зростання ентропії**: в ізольованій системі ентропія залишається незмінною (в рівноважних процесах) або зростає (в нерівноважних процесах), досягаючи максимуму за умови встановлення термодинамічної рівноваги.

Надалі ми розглядатимемо лише рівноважні процеси.

Третє начало термодинаміки стосується недосяжності абсолютно-го нуля температури. Про нього — в одній із наступних лекцій.

Перше + друге начало термодинаміки

Роботу зовнішніх сил можна подати у вигляді

$$\delta A = \sum_i \Lambda_i da_i, \quad (1.7)$$

де a_i — (зовнішні) **параметри**, Λ_i — спряжені до них **узагальнені сили**. Надалі ми обмежимося найпростішим виглядом:

$$\delta A = p dV, \quad (1.8)$$

де p — тиск, V — об'єм. Тому, об'єднуючи перше і друге начала, матимемо таке рівняння:

$$dU = T dS - p dV \quad (1.9)$$

— основне рівняння термодинаміки

Калоричне рівняння стану:

$$U = U(a_1, a_2, \dots, T). \quad (1.10)$$

Термічні рівняння стану (внутрішні параметри або спряжені сили через зовнішні параметри і температуру):

$$\Lambda_i = \Lambda_i(a_1, a_2, \dots, T). \quad (1.11)$$

Із рівняння (1.9) бачимо, як означити абсолютну температуру T . За умови сталості об'єму V диференціал dV дорівнює нулеві, тому можемо записати:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V. \quad (1.12)$$

1.3. Завдання для практичних

TS1.1. Довести, що для всіх газів і рідин рівняння Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NT$$

можна записати у вигляді:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau, \quad \text{де} \quad \pi = \frac{p}{p_c}, \quad \tau = \frac{T}{T_c}, \quad \omega = \frac{V}{V_c}$$

Підказка. Критичні значення тиску p_c , температури T_c та об'єму V_c визначають з умови, що на критичній ізотермі ($T = T_c$) залежність $p(V)$ має точку перегину (V_c, p_c) — тобто і перша, і друга похідні від тиску за об'ємом перетворюються в нуль у цій точці.

TS1.2. Записати в зведених змінних рівняння стану реального газу типу Дітеріччі:

$$\left(p + \frac{aN^{5/3}}{V^{5/3}}\right)(V - Nb) = NT.$$

TS1.3. Записати в зведених змінних рівняння стану реального газу типу Дітеріччі:

$$p(V - Nb) = NT \exp\left(-\frac{aN}{VT}\right).$$

Література

- [1]. Є. Ф. Венгер та ін. *Основи статистичної фізики і термодинаміки* (Київ: Вища школа, 2004), розд. 1.
<http://lib.ndu.edu.ua:8080/dspace/handle/123456789/752>
- [2]. А. М. Федорченко. *Теоретична фізика. Том 2: Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика* (Київ: Вища школа, 1993), частина II, гл. 1.
- [3]. И. П. Базаров, *Термодинамика* (Москва, Высшая школа, 1991), гл. 1–3 (вибрані теми).

Теоретична фізика. Лекція TS2

Характеристичні функції

2.1. Опис стану в термодинаміці

Для опису поведінки термодинамічної системи в термодинамічних процесах використовують так звані *термодинамічні потенціали*. Це фізичні величини, які є функціями стану системи, тобто залежать лише від стану, а не шляху, яким система до нього прийшла. За допомогою термодинамічних потенціалів можна визначити калоричне і термічне рівняння стану та розрахувати інші термодинамічні параметри.

Прийнято виділяти такі чотири основні термодинамічні потенціали: внутрішня енергія U , вільна енергія F , ентальпія H , потенціал Гіббса G . Термодинамічні потенціали залежать лише від двох із чотирьох основних фізичних величин, які характеризують термодинамічну систему (тиск p , об'єм V , температура T й ентропія S). Іншу пару розраховують як перші похідні від термодинамічного потенціалу. Термодинамічні потенціали називають також *характеристичними функціями* у відповідних змінних. Далі розглянемо їх послідовно.

Внутрішня енергія U є характеристичною функцією у змінних S V . Це видно із основного рівняння термодинаміки,

$$dU = TdS - pdV, \quad (2.1)$$

оскільки диференціал U розписується через диференціали саме ентропії та об'єму.

Вільна енергія $F = U - TS$:

$$\begin{aligned} dF &= d(U - TS) = TdS - pdV - d(TS) = \\ &= TdS - pdV - SdT - TdS = -SdT - pdV. \end{aligned}$$

Основне рівняння термодинаміки через вільну енергію:

$$dF = -SdT - pdV \quad (2.2)$$

— отже, вільна енергія є характеристичною функцією у змінних T і V .

Термодинамічний потенціал Гіббса $G = F + pV$:

$$\begin{aligned}dG &= d(F + pV) = -SdT - pdV + d(pV) = \\ &= -SdT - pdV + Vdp + pdV = -SdT + Vdp.\end{aligned}$$

Основне рівняння термодинаміки через термодинамічний потенціал Гіббса:

$$dG = -SdT + Vdp, \quad (2.3)$$

тобто він є характеристичною функцією в змінних T і p .

Ентальпія $H = G + TS$ або еквівалентно $H = U + pV$:

$$\begin{aligned}dH &= d(G + TS) = -SdT + Vdp + d(TS) = \\ &= -SdT + Vdp + SdT + TdS = TdS + Vdp.\end{aligned}$$

Основне рівняння термодинаміки через ентальпію:

$$dH = TdS + Vdp. \quad (2.4)$$

Отже, ентальпія є характеристичною функцією в змінних S і p .

Підсумуємо ці рівняння нижче

$$dU = TdS - pdV, \quad \Rightarrow \quad U = U(S, V), \quad (2.5a)$$

$$dF = -SdT - pdV, \quad \Rightarrow \quad F = F(T, V), \quad (2.5b)$$

$$dG = -SdT + Vdp, \quad \Rightarrow \quad G = G(T, p), \quad (2.5c)$$

$$dH = TdS + Vdp, \quad \Rightarrow \quad H = H(S, p). \quad (2.5d)$$

2.2. Співвідношення Максвелла

Повний диференціал функції двох змінних можна записати так:

$$df(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy. \quad (2.6)$$

Зрозуміло, що частинна похідна в першому доданку береться за умови сталості величини y і навпаки. Перепишемо цей диференціал за допомогою таких уточнених позначень, які прийнято використовувати в термодинаміці:

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy. \quad (2.7)$$

Тепер застосуємо це до диференціалів внутрішньої та вільної енергій, термодинамічного потенціалу Гіббса й ентальпії.

Для внутрішньої енергії матимемо:

$$dU(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = TdS - pdV,$$

Тобто

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

З умови рівності мішаних похідних (для її виконання достатньо, щоб функції були диференційовні достатню кількість разів)

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$$

отримаємо

$$\frac{\partial}{\partial V} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}_{=T} = \frac{\partial}{\partial S} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S}_{=-p}$$

або остаточно:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V. \quad (2.8)$$

(Оскільки у нас тут є лише дві незалежні змінні, то зрозуміло, що диференціювання за об'ємом V відбувається за умови сталості ентропії S і навпаки.)

Ми отримали одне з так званих **співвідношень Максвелла**. Це той самий Максвелл, рівняння якого ми розглядали в розділі «Електродинаміка», однак співвідношення не мають з тими рівняннями нічого спільного!

Інші три співвідношення можна вивести повністю аналогічним чином з решти трьох рівнянь у формулі (2.5). Випишемо їх нижче:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, & \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, & \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p. \end{aligned} \quad (2.9)$$

За допомогою цих співвідношень, зокрема, вдається перетворювати вирази, що містять ентропію, що є фізичною величиною, яку не можна виміряти безпосередньо. Детальніше про це — в темі «Метод якобіанів» на практичних.

2.3. Системи зі змінною кількістю частинок

Якщо врахувати, що у фізичній системі також може змінюватися кількість частинок, то в термодинамічному описі з'являться нові величини. Кількість частинок N — макроскопічно велика (для прикладу, 1 моль речовини містить число Авоґадро $N_A \simeq 6 \cdot 10^{23}$ частинок). Тому за невеликих змін N можна знехтувати дискретністю цієї величини і вважати її неперервною змінною. Вводячи *хімічний потенціал* μ , фізичний зміст якого — зміна внутрішньої енергії (або іншого термодинамічного потенціалу) без виконання роботи за додавання однієї частинки в систему, — запишемо

$$dU = TdS - pdV + \mu dN, \quad (2.10a)$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (2.10b)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN, \quad (2.10c)$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN. \quad (2.10d)$$

Можна переконатися, що

$$G = \mu N. \quad (2.11)$$

Це пов'язано з тим, що термодинамічний потенціал Гіббса, як і внутрішня енергія, вільна енергія чи ентальпія — адитивна величина (у нашому випадку це означає, що вона пропорційна до кількості частинок):

$$G = NG_1, \quad (2.12)$$

де G_1 — термодинамічний потенціал Гіббса на одну частинку. Врахуємо, що є функцією температури і тиску, які не залежать від N (на відміну, наприклад, від об'єму). Тому

$$G(T, p) = NG_1(T, p). \quad (2.13)$$

З рівняння (2.10c)

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p}, \quad (2.14)$$

тому матимемо просто

$$\mu = \left(\frac{\partial NG_1(T, p)}{\partial N} \right)_{T,p} = G_1(T, p) = \frac{G(T, p)}{N}, \quad (2.15)$$

оскільки диференціювання відбувається за сталих T і p . Остаточно й отримаємо

$$G = \mu N. \quad (2.16)$$

Вивчаючи системи зі змінною кількістю частинок, вводять додатково до розглянутих раніше термодинамічних потенціалів величину

$$\Omega = F - \mu N, \quad (2.17)$$

яку називають **великим термодинамічним потенціалом**. Оскільки $G = F + pV$ і $G = \mu N$, то

$$\Omega = F - \mu N = G - pV - \mu N = \mu N - pV - \mu N = -pV. \quad (2.18)$$

Тобто просто

$$\Omega = -pV. \quad (2.19)$$

Диференціал отримаємо так:

$$\begin{aligned} d\Omega &= d(F - \mu N) = -SdT - pdV + \mu dN - d(\mu N) = \\ &= -SdT - pdV + \cancel{\mu dN} - Nd\mu - \cancel{\mu dN} = -SdT - pdV - Nd\mu. \end{aligned}$$

Отже,

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu. \quad (2.20)$$

2.4. Завдання для практичних. Метод якобіанів

Метод якобіанів зручно застосовувати для перетворення частинних похідних, які зустрічаються в термодинаміці при переході від однієї пари незалежних змінних до іншої. Введемо означення **якобіана** (з ними ви вже мали справу в курсі «Математичний аналіз», наприклад, при заміні змінних у кратних інтегралах):

$$\begin{aligned} \frac{\partial(y_1, y_2)}{\partial(x_1, x_2)} &= \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{x_2} & \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} \\ \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right)_{x_2} & \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right)_{x_1} \end{vmatrix} = \\ &= \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{x_2} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right)_{x_1} - \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right)_{x_2}, \end{aligned} \quad (2.21)$$

де (y_1, y_2) будемо умовно називати функціями, а (x_1, x_2) — змінними. З означення випливають очевидні властивості антисиметричності щодо перестановки функцій та змінних (нагадаємо, що при перестановці двох рядків чи стовпців визначник змінює знак):

$$\frac{\partial(y_1, y_2)}{\partial(x_1, x_2)} = -\frac{\partial(y_2, y_1)}{\partial(x_1, x_2)} = -\frac{\partial(y_1, y_2)}{\partial(x_2, x_1)} = \frac{\partial(y_2, y_1)}{\partial(x_2, x_1)}, \quad (2.22)$$

і той очевидний факт, що константу можна винести з якобіана:

$$\frac{\partial(\text{const} \times y_1, y_2)}{\partial(x_1, x_2)} = \frac{\partial(y_1, \text{const} \times y_2)}{\partial(x_1, x_2)} = \text{const} \times \frac{\partial(y_1, y_2)}{\partial(x_1, x_2)}. \quad (2.23)$$

Найцікавіша властивість якобіанів — можливість поводитися з ними, як із дробами. Тобто, увівши проміжні змінні (z_1, z_2) і домноживши на одиничний якобіан $\frac{\partial(z_1, z_2)}{\partial(z_1, z_2)} = 1$, можна міняти «чисельники» та «знаменники» місцями:

$$\frac{\partial(y_1, y_2)}{\partial(x_1, x_2)} = \frac{\partial(y_1, y_2)}{\partial(x_1, x_2)} \frac{\partial(z_1, z_2)}{\partial(z_1, z_2)} = \frac{\partial(y_1, y_2)}{\partial(z_1, z_2)} \frac{\partial(z_1, z_2)}{\partial(x_1, x_2)}, \quad (2.24)$$

(остання рівність належить до розряду таких, які потрібно самостійно довести один раз у житті, а потім лише користуватись ними ;-)) або навіть перекидати «чисельник» у «знаменник» знаменника:

$$\frac{\partial(y_1, y_2)}{\partial(x_1, x_2)} = \frac{1}{\frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(y_1, y_2)}}. \quad (2.25)$$

Тепер повернемося до частинних похідних. Виявляється, що довільну частинну похідну (для прикладу візьмемо ту, що визначає теплоємність системи в процесі X , $C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X$), можна записати якобіаном так:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X = \frac{\partial(S, X)}{\partial(T, X)}. \quad (2.26)$$

Бачимо, що для того, щоб якобіан можна було записати частинною похідною (з точністю до знаку) необхідно і достатньо, щоб одна і та ж змінна зустрічалась в «чисельнику» та «знаменнику».

Завдання

TS2.1. Довести тотожність:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Розв'язок. Врахуємо, що $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ і розпишемо все через якобіани:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\cancel{T} \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)}}{\cancel{T} \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)}} = \frac{\partial(V, p)}{\partial(S, p)} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

— ми отримали одне зі співвідношень Максвелла $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$.

TS2.2. Записати $C_p - C_V$ в змінних (V, T) .

Розв'язок. Із означення теплоємностей бачимо, що C_V вже записано в цих змінних, тому займемось перетворенням похідної в C_p (просять від нас записати вираз в змінних (V, T) , тому і домножимо на одиничний якобіан, складений із цих змінних)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, V)} = \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \end{vmatrix}. \end{aligned}$$

З похідних, які входять у визначник, лише елемент «12» потрібно перетворити, використовуючи співвідношення Максвелла (2.9) для вільної енергії F : $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$. Тому

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]^2 \right\} = \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \frac{\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}, \end{aligned}$$

або, підставляючи в $C_p - C_V$,

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \frac{\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}.$$

TS2.3. Знайти $C_p - C_V$ у змінних (p, T) .

TS2.4. Обчислити $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$

TS2.5. Обчислити $\left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_V$

TS2.6. Обчислити $\left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_T$

TS2.7. Обчислити $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$.

TS2.8. Обчислити $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_T$.

TS2.9. Обчислити $\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_T$.

TS2.10. Обчислити $\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_S$.

TS2.11. Обчислити $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$.

TS2.12. Обчислити: $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_S$.

TS2.13. Довести, що $\alpha = p\gamma\beta$, де

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

TS2.14. Довести, що $\frac{\varkappa_T}{\varkappa_S} = \frac{C_p}{C_V}$, де $\varkappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$, $\varkappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$.

TS2.15. Довести, що $\beta - \delta = \frac{T}{C_p} V \alpha^2$, де

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad \delta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

TS2.16. Довести співвідношення $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{C_V}$.

TS2.17. Обчислити швидкість звуку в ідеального газі: $v = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S}$.

TS2.18. Довести співвідношення $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)^2 = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$.

TS2.19. Довести співвідношення $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)^2 = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$.

Література

- [1]. Є. Ф. Венгер та ін. *Основи статистичної фізики і термодинаміки* (Київ: Вища школа, 2004), розд. 2.

<http://lib.ndu.edu.ua:8080/dspace/handle/123456789/752>

- [2]. А. М. Федорченко. *Теоретична фізика. Том 2: Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика* (Київ: Вища школа, 1993), частина II, гл. 1.

- [3]. И. П. Базаров, *Термодинамика* (Москва, Высшая школа, 1991), гл. 5.

- [4]. В. Б. Кобилянський, *Методичні вказівки до розв'язування задач з термодинаміки (метод характеристичних функцій)* (Львів: ЛДУ, 1985).

<http://physics.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/Kobyljanskyj-metod.pdf>

Теоретична фізика. Лекція TS3

Третє начало термодинаміки

3.1. Теплова теорема Нернста

Введену в другому началі термодинаміки величину — ентропію — не можна безпосередньо виміряти експериментально, вимірюванню піддається лише різниця ентропій. Вивчення низькотемпературних властивостей тіл дало змогу сформулювати на початку XX століття твердження, відоме як *теплова теорема Нернста*:

Жодною процедурою неможливо досягнути ізотерми $T = 0$ за скінченну кількість кроків.

Це — одне з багатьох еквівалентних формулювань *третього начала термодинаміки*, більшість із яких стосуються низькотемпературної поведінки ентропії, причому йдеться про замкнені системи у стані термодинамічної рівноваги. Наприклад,

За $T \rightarrow 0$ процеси відбуваються без зміни ентропії, тобто ентропія перестає бути функцією стану і прямує до деякої сталої величини.

Математично це твердження можна записати так:

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, x_1) - S(T, x_2)] = 0, \quad (3.1)$$

звідки випливає також

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, x_1) = \lim_{T \rightarrow 0} S(T, x_2) = S_0 = \text{const.} \quad (3.2)$$

За Планком,

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (3.3)$$

— ми побачимо обґрунтування цього значення в межах статистико-механічних міркувань у наступній лекції.

Одним із наслідків третього начала термодинаміки є недосяжність абсолютного нуля температури. Покажемо це за допомогою *циклу Карно*, що складається з двох ізотерм ($T = \text{const}$) і двох адіабат ($S = \text{const}$), див. рис 3.1.

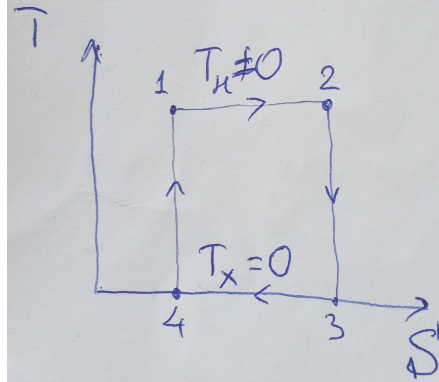


Рис. 3.1. Цикл Карно в координатах S - T .

Нехай температура нагрівника $T_H \neq 0$, а температура холодильника $T_X = 0$. За другим началом термодинаміки ентропія є функцією стану (dS — повний диференціал), отже інтеграл за замкненим циклом буде

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (3.4)$$

Розпишемо його за окремими ділянками:

$$\oint dS = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41}, \quad (3.5)$$

де ΔS_{ij} — зміна ентропії між точками i та j . Зрозуміло, що на адіабатах «2-3» та «4-1» такі зміни дорівнюють нулеві:

$$\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0. \quad (3.6)$$

На ізотермічній ділянці «1-2» температура $T = T_H = \text{const}$, тому

$$\int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_H} \int_{(1)}^{(2)} dQ = \frac{\Delta Q_{12}}{T_H}.$$

За третім началом термодинаміки, на ділянці «3-4» зміна ентропії $\Delta S_{34} = 0$, оскільки температура холодильника $T_X = 0$. Тому матимемо

$$\oint dS = \Delta S_{12} = \frac{\Delta Q_{12}}{T_H} = 0. \quad (3.7)$$

Отриманий результат — суперечливий, оскільки зміна теплоти в ізотермічному процесі не може дорівнювати нулеві, $\Delta Q_{12} \neq 0$. Компенсувати цей доданок можна лише в разі $\Delta S_{34} \neq 0$, тобто за температури холодильника $T_X > 0$. З цієї суперечності й виливає неможливість досягнення абсолютного нуля температури.

Також можна показати, що у границі $T \rightarrow 0$ до нуля прямують теплоємності за сталого тиску та об'єму:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0, \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0, \quad (3.8)$$

$$\text{причому й } \frac{C_p - C_V}{C_p} \rightarrow 0, \quad (3.9)$$

термічний коефіцієнт теплового розширення:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0, \quad (3.10)$$

термічний коефіцієнт тиску

$$\gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0, \quad (3.11)$$

а також деякі інші термодинамічні величини.

3.2. Класичний ідеальний газ і третє начало термодинаміки

Із основного рівняння термодинаміки $dU = TdS - pdV$ запишемо

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}. \quad (3.12)$$

Калоричне рівняння стану для ідеального газу має вигляд:

$$U = C_V T, \quad (3.13)$$

де — теплоємність, що є сталою величиною і, наприклад, для одноатомного газу дорівнює

$$C_V = \frac{3}{2}N. \quad (3.14)$$

відповідно

$$U = \frac{3}{2}NT. \quad (3.15)$$

Термічне рівняння стану ідеального газу також добре відоме:

$$pV = NT. \quad (3.16)$$

Тут звернемо увагу на те, що в наведених вище рівняннях стану немає звичної сталої Больцмана k : відповідні вирази традиційно пишуть як

$$U = \frac{3}{2}NkT \quad \text{та} \quad pV = NkT.$$

Ми ж надалі вважатимемо, що енергія і температура вимірюється в тих самих одиницях. Стала Больцмана² $k = 1.380\,649 \cdot 10^{-23}$ Дж/К забезпечує перехід від температури, вимірюваної в кельвінах, до енергії в джоулях. Якщо ж домовитися, що одиниці вимірювання цих величин однакові, то такий коефіцієнт переходу не потрібен (він просто = 1). Це також означає, що теплоємності будуть безрозмірними величинами [див. (3.14)], також безрозмірною буде ентропія.

Отже, з рівнянь стану маємо

$$U = C_V T \quad \Rightarrow \quad dU = C_V dT, \quad (3.17)$$

$$p = \frac{NT}{V} \quad \Rightarrow \quad pdV = NT \frac{dV}{V}. \quad (3.18)$$

Підставляючи це все в рівняння (3.12), отримаємо

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = C_V \frac{dT}{T} + N \frac{dV}{V}. \quad (3.19)$$

Зміна ентропії

$$\begin{aligned} \Delta S = S_2 - S_1 &= \int_{(1)}^{(2)} dS = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + N \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \\ &= C_V (\ln T_2 - \ln T_1) + N (\ln V_2 - \ln V_1). \end{aligned}$$

Об'єднуючи доданки, що відповідають першому і другому станові, можемо записати:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = (C_V \ln T_2 + N \ln V_2 + \text{const}) - (C_V \ln T_1 + N \ln V_1 + \text{const}),$$

де в кожній із дужок додано константу з міркувань загальності (вона знищується).

²Тут вказано точне значення, прийняте 20 травня 2019 року.

Тобто ентропія ідеального газу має вигляд:

$$S(T, V) = C_V \ln T + N \ln V + \text{const.} \quad (3.20)$$

У границі $T \rightarrow 0$ логарифм $\ln T \rightarrow -\infty$, отже й $S(T \rightarrow 0) \rightarrow -\infty$ що суперечить третьому началу термодинаміки. У цьому немає нічого дивного: ми із самого початку записали рівняння стану, в якому теплоємність $C_V = \text{const}$, а отже й порушується вимога $C_V \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Причина порушення цього начала в тому, що модель ідеального газу не можна застосовувати у границі малих температур: властивості речовин за таких умов починаються визначатися квантовими ефектами і тут треба використовувати відповідно моделі квантових ідеальних газів, які повністю узгоджуються із третім началом термодинаміки.

Завдання для практичних див. у лекції TS2.

Література

- [1]. Є. Ф. Венгер та ін. *Основи статистичної фізики і термодинаміки* (Київ: Вища школа, 2004), розд. 1.
<http://lib.ndu.edu.ua:8080/dspace/handle/123456789/752>
- [2]. А. М. Федорченко. *Теоретична фізика. Том 2: Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика* (Київ: Вища школа, 1993), частина II, гл. 1.
- [3]. И. П. Базаров, *Термодинамика* (Москва, Высшая школа, 1991), гл. 4.

Теоретична фізика. Лекція TS4

Елементи статистичної фізики

4.1. Статистична вага. Термодинамічні ансамблі. Статистична сума

Макроскопічний стан системи визначає набір макроскопічних параметрів: тиск, об'єм, температура та ін. Їх значення пов'язане з такими мікроскопічними характеристиками, як, наприклад, кінетична енергія молекул, імпульс молекул тощо. **Мікроскопічний стан** системи задають якраз такі мікроскопічні характеристики (координати, імпульси, енергії частинок). Зрозуміло, що однаковим значенням температури чи тиску може відповідати дуже багато різних способів розподілу енергій чи імпульсів між частинками. Тобто одному макростанові відповідають дуже багато мікростанів.

Кількість мікростанів, які забезпечують певний макростан, називають **статистичною вагою** і зазвичай позначають великою грецькою літерою «гамма»: Γ (ще в літературі можна знайти позначення W , Ω та деякі інші).

Ентропія системи визначається як

$$S = \ln \Gamma. \quad (4.1)$$

Якщо явно виписати сталу Больцмана, то

$$S = k \ln \Gamma. \quad (4.2)$$

Із цього означення стає зрозумілою умова рівності нулеві ентропії при абсолютному нулі температур. За таких умов макростан системи визначається лише одним мікростаном ($\Gamma = 1$) — основним станом із найменшою енергією, тому

$$S(T = 0) = \ln 1 = 0. \quad (4.3)$$

Набір мікростанів, що відповідають певному макростанові, називається **ансамблем**. У статистичній фізиці розглядають три типи ансамблів.

- **Мікроканонічний ансамбль**: системи не можуть обмінюватися з зовнішнім середовищем (*термостатом*) ні енергією, ні частинками. Значення енергії такого макроскопічного стану фіксоване.
- **Канонічний ансамбль**: системи можуть обмінюватися з термостатом енергією, але не частинками. Відповідно, виникають макроскопічні стани з різними значеннями енергії, які відхиляються від певного середнього.
- **Великий канонічний ансамбль**: системи можуть обмінюватися з термостатом і енергією, і частинками.

У статистичній фізиці користуються припущенням, яке називають **ергодичною гіпотезою**: середнє значення макроскопічного параметра за часом дорівнює його середньому значенню за ансамблем.

У подальшому викладі зручніше буде користуватися підходом, що ґрунтується на квантовій механіці, де властивості системи визначаються всіма її можливими рівнями енергії E_n — натомість у класичному підході застосовують гамільтоніан.

У канонічному ансамблі ймовірність p_n реалізації певного мікростану з енергією E_n визначає розподіл Гіббса:

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/T}, \quad (4.4)$$

де T — температура. Сталу Z отримують із умови нормування, підсумовуючи ймовірності за всіма станами:

$$\sum_n p_n = 1. \quad (4.5)$$

Отриману величину

$$Z = \sum_n e^{-E_n/T}, \quad (4.6)$$

називають **статистичною сумою**. За її допомогою можна знайти вільну енергію

$$F = -T \ln Z, \quad (4.7)$$

а далі — інші термодинамічні функції і рівняння стану. Приклад наведено в наступному розділі.

У великому канонічному розподілі ймовірність реалізації мікростану залежить також від кількості частинок N :

$$p_n = \frac{1}{\Xi} e^{-(E_n - \mu N)/T}, \quad (4.8)$$

де μ — хімічний потенціал, а сталу нормування

$$\Xi = \sum_N \sum_n e^{-(E_n - \mu N)/T} \quad (4.9)$$

називають **великою статистичною сумою**. Як легко бачити, вона пов'язана зі статистичними сумами N -частинкових систем Z_N :

$$\Xi = \sum_N \left(e^{\mu/T} \right)^N Z_N. \quad (4.10)$$

З великою статистичною сумою пов'язаний великий термодинамічний потенціал

$$\Omega = -T \ln \Xi, \quad (4.11)$$

за допомогою якого можна отримати термодинамічні функції і рівняння стану системи подібно до того, як у канонічному ансамблі це робиться з вільною енергією.

Якщо перейти до формулювання, що ґрунтується на класичній механіці, то опис системи буде ґрунтуватися на її гамільтоніані $\mathcal{H}(p, q)$, де $p \equiv p_1, \dots, p_s$ — узагальнені імпульси частинок, $q \equiv q_1, \dots, q_s$ — узагальнені координати частинок, s — кількість ступенів вільності. Замість суми за мікростанами, як у формулі (4.6), потрібно взяти інтеграл за всіма змінними p і q , що утворюють так званий **фазовий простір**.

Класичний аналог формули (4.6) має вигляд:

$$Z = \frac{1}{N!} \int \frac{(dp)(dq)}{(2\pi\hbar)^s} e^{-\frac{\mathcal{H}(p,q)}{T}} \quad (4.12)$$

де використано позначення

$$(dp) = dp_1 \dots dp_s, \quad (dq) = dq_1 \dots dq_s. \quad (4.13)$$

Величини у знаменнику — $N!$ і $(2\pi\hbar)^s$ — не можна отримати з класичних міркувань, їх вводять для ліпшого узгодження з квантовомеханічним виразом (4.6). Перша величина $N!$ задає кількість перестановок N частинок, вона пов'язана з тим, що у класичній механіці частинки розрізнявальні, а у квантовій, закони якої працюють у мікросвіті, — ні.

Величина $(2\pi\hbar)^s$ — це розмір елементарної комірки фазового об'єму, що відповідає одному мікростанові. Тому $\frac{(dp)(dq)}{(2\pi\hbar)^s}$ якраз і задає кількість мікростанів в об'ємі $(dp)(dq)$.

Вираз (4.12) називають також *статистичним інтегралом*, однак можна використовувати той самий термін *статистична сума*, що й для (4.6).

4.2. Отримання основних співвідношень для ідеального газу з погляду статистичної фізики

Розглядатимемо ідеальний газ, що складається з N частинок масою m , які перебувають в об'ємі V . Гамільтоніан такої системи буде просто сумою кінетичних енергій частинок:

$$\mathcal{H}(p, q) = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} = \sum_{j=1}^N \frac{p_{jx}^2 + p_{jy}^2 + p_{jz}^2}{2m}, \quad (4.14)$$

оскільки потенціальна енергія в такій задачі дорівнює нулеві, адже частинки не взаємодіють між собою і на них не діє ніяке зовнішнє поле. Зважаючи на те, що система тривимірна, кількість ступенів вільності $s = 3N$.

Статистичну суму (4.12) запишемо так:

$$\begin{aligned} Z = & \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int (dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \dots dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz}) \times \\ & \times (dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N) \times \\ & \times \exp \left[-\frac{1}{2mT} \sum_{j=1}^N (p_{jx}^2 + p_{jy}^2 + p_{jz}^2) \right]. \end{aligned}$$

Оскільки гамільтоніан не залежить від координат, то відповідні інтеграли беруться просто:

$$\int dx_1 dy_1 dz_1 = V, \quad \int dx_2 dy_2 dz_2 = V, \quad \dots, \quad \int dx_N dy_N dz_N = V.$$

Отже, від інтегрування за координатами матимемо множник V^N .

Експонента від суми розписується як добуток експонент, а інтегрування за кожною компонентою імпульсу стосується окремого співмножника:

$$\begin{aligned} & \int (dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \dots dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz}) \exp \left[-\frac{1}{2mT} \sum_{j=1}^N (p_{jx}^2 + p_{jy}^2 + p_{jz}^2) \right] = \\ & = \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{1x} \exp \left(-\frac{1}{2mT} p_{1x}^2 \right) \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{1y} \exp \left(-\frac{1}{2mT} p_{1y}^2 \right) \dots \end{aligned}$$

Таких інтегралів буде $3N$, вони всі однакові й дорівнюють:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp \left(-\frac{1}{2mT} p^2 \right) = \sqrt{\pi 2mT}, \quad (4.15)$$

де використано відомий у математиці результат — *інтеграл Пуассона*

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (4.16)$$

Збираючи разом ці результати, отримаємо для статистичної суми:

$$Z = \frac{V^N (2\pi mT)^{3N/2}}{N! (2\pi \hbar)^{3N}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^{3N/2} V^N T^{3N/2}. \quad (4.17)$$

Позначивши множник, який не залежить від температури та об'єму, через A_N :

$$A_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^{3N/2}, \quad (4.18)$$

матимемо

$$Z = A_N V^N T^{3N/2}. \quad (4.19)$$

Для розрахунку термодинамічних функцій найзручніше почати з вільної енергії:

$$F = -T \ln Z = -T \ln \left(A_N V^N T^{3N/2} \right) = \quad (4.20)$$

$$= -T \ln A_N - NT \ln V - \frac{3N}{2} T \ln T. \quad (4.21)$$

Далі знайдемо ентропію:

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial T \ln A_N}{\partial T} \right)_V + N \left(\frac{\partial T \ln V}{\partial T} \right)_V + \frac{3N}{2} \left(\frac{\partial T \ln T}{\partial T} \right)_V = \\ &= \ln A_N + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln T + \frac{3N}{2} T \frac{1}{T}. \end{aligned}$$

Отже, ентропію можна записати як

$$S = \frac{3N}{2} \ln T + N \ln V + \underbrace{\left(\ln A_N + \frac{3N}{2} \right)}_{\text{const}}.$$

Цей вираз повністю збігається з (3.20) для одноатомного газу з $C_V = \frac{3N}{2}$. Варто тут зауважити, що використання методів статистичної фізики дозволило нам отримати значення константи явно, чого не можна було досягти в межах термодинамічного підходу.

Маючи вільну енергію та ентропію, відразу отримаємо внутрішню енергію:

$$\begin{aligned} U = F + TS &= -T \ln A_N - NT \ln V - \frac{3N}{2} T \ln T + \\ &+ T \left(\frac{3N}{2} \ln T + N \ln V + \ln A_N + \frac{3N}{2} \right) = \frac{3N}{2} T \end{aligned}$$

— це калоричне рівняння стану ідеального газу

$$U = \frac{3N}{2} T \tag{4.22}$$

Термічне рівняння стану найпростіше вивести зі співвідношення

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial T \ln A_N}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial NT \ln V}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial \frac{3N}{2} T \ln T}{\partial V} \right)_T = \frac{NT}{V},$$

оскільки від об'єму залежить лише другий доданок, решта похідних дорівнюють нулеві. Отримуємо відомий результат:

$$pV = NT. \tag{4.23}$$

Тут варто звернути увагу на те, що усі вирази для ідеального газу ми отримали з мікроскопічних міркувань, просто задавши гамільтоніан системи частинок, що утворюють ідеальний газ. Саме так працює метод статистичної фізики (зрозуміло, що в реальних системах гамільтоніани будуть складнішими і технічно розрахунки також значно ускладнюються). Натомість у термодинаміці рівняння стану ідеального газу стали наслідком узагальнень (і спрощень) багатьох спостережуваних залежностей.

Можна також помітити, що в рівняннях стану, як і у вазі для внутрішньої енергії, немає константи A_N , натомість вона зберігається у виразах для ентропії та вільної енергії — величин, які не можна виміряти безпосередньо.

4.3. Завдання для практичних

TS4.1. Знайти F , S , U , C_V одновимірного квантового гармонічного осцилятора.

Розв'язок. Мабуть, найпростіший спосіб розв'язку цієї задачі скористатись методом канонічного ансамблю і обчислити статистичну суму (4.6). Для цього пригадаємо (з розділу про квантову механіку) рівні енергії одновимірного гармонічного осцилятора $E_n = \hbar\omega (n + 1/2)$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Тоді,

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{T}(n+1/2)} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2T}} \left\{ 1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} + e^{-2\frac{\hbar\omega}{T}} + \dots \right\},$$

де, в фігурних дужках, впізнаємо суму членів спадної (бо $e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} < 1$) геометричної прогресії. Отже,

$$Z = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}}, \quad F = -T \ln Z = \frac{\hbar\omega}{2} - T \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} \right).$$

З вільної енергії, знайдемо ентропію

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} \right) + \frac{\hbar\omega/T}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1},$$

і внутрішню енергію

$$U = F + TS = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} \right),$$

та теплоємність

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1 \right)^2}.$$

TS4.2. Система має невироджений енергетичний спектр $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$, ($n = 0, 1, \dots, M$). Визначити F , S , U і теплоємність C_V такої системи.

Підказка. Явно записавши статистичну суму

$$Z = \sum_{n=0}^M e^{-\frac{\hbar\omega}{T}(n+1/2)} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2T}} \left\{ 1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} + \dots + e^{-M\frac{\hbar\omega}{T}} \right\},$$

впізнаємо, у фігурних дужках, суму перших M членів геометричної прогресії, тому

$$Z = e^{-\frac{\hbar\omega}{2T}} \frac{1 - e^{-\frac{\hbar\omega(M+1)}{T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}}.$$

- TS4.3. Система має невироджений енергетичний спектр $E_\ell = \ell\varepsilon$, де $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$. Визначити F , S , U і теплоємність C_V такої системи.
- TS4.4. Знайти F , S , U дворівневої квантової системи, що може перебувати у станах з енергіями ε_0 і ε_1 .
- TS4.5. Знайти F , S , U , C_V одновимірного класичного гармонічного осцилятора.
- TS4.6. Знайти F , S , U , C_V системи N класичних тривимірних гармонічних осциляторів.

Література

- [1]. Є. Ф. Венгер та ін. *Основи статистичної фізики і термодинаміки* (Київ: Вища школа, 2004), розд. 4, 5, підрозділи 6.4–6.5.
<http://lib.ndu.edu.ua:8080/dspace/handle/123456789/752>
- [2]. А. М. Федорченко. *Теоретична фізика. Том 2: Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика* (Київ: Вища школа, 1993), частина II, гл. 2, гл. 3 (§13).