Київський національний університет
імені Тараса Шевченка

В.В. Обуховський, А.В. Нетреба

Збірник задач із статистичної фізики

Київ - 2021

В. В. Обуховський, А. В. Нетреба

Збірник задач із статистичної фізики

Київський національний університет
імені Тараса Шевченка

УДК 536.7
ББК 22.317

Рекомендовано до друку Вченою радою факультету радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка (протокол № 5 від 18.10.2021 року)

Рецензенти:
Висоцький В. І., д.ф.м.н., проф. Київського національного університету імені Тараса Шевченка
Морозовська Г. М., д.ф.м.н., старший науковий співробітник Інститут фізики НАН України

В. В. Обуховський, А. В. Нетреба / Збірник задач із статистичної фізики. Навчальний посібник. Київ,-120 с.

Навчальний посібник містить блоки задач з основних розділів статистичної фізики, відповідно до програм вивчення основ теоретичної фізики природничих факультетів класичних університетів. Також до кожного розділу додано довідкову частину зі стислим викладенням теоретичного матеріалу. У Додатках наведено необхідний для розв'язання задач математичний апарат та значення фундаментальних фізичних сталих.

Посібник також буде корисним для студентів і викладачів факультетів технічних університетів.

ISBN 978-617-7185-51-1

УДК 536.7
ББК 22.317
© В. В. Обуховський, А. В. Нетреба, 2021

Зміст

Передмова 4

Глава 1. Теорія ймовірностей 7

Глава 2. Класичні розподіли 28

Глава 3. Квантові розподіли 44

Глава 4. Ентропія 54

Глава 5. Термодинамічні флуктуації 64

Глава 6. Термодинамічні характеристики
фізичних систем 74

Глава 7. Термодинаміка реальних газів 88

Додаток А
Умовний екстремум (метод Лагранжа) 99

Додаток Б
Інтеграли деяких функцій 101

Додаток В
Факторіали 109

Додаток Г
Методи перетворення термодинамічних величин 111

Додаток Д
Кумулянти 115

Додаток Е
Фізичні константи 117

Передмова

Умовно збірники задач можна розрізняти за їх призначенням, типами завдань і за змістом допоміжного матеріалу. Для того, щоб навчити студентів самостійно виконувати завдання, задачі у деяких збірниках супроводжуються достатньо детальними викладками. Подекуди для ілюстрації чи поглибленого вивчення окремих розділів збірники задач містять додаткові блоки з прикладами розв'язків.

Для контролю знань, зокрема при виконанні домашніх завдань, проведенні модульних/підсумкових атестацій чи контрольних заходів викладачам бувають корисними збірники з великою кількістю тематичних задач, які мають незначні відмінності за ступенем складності. Зрозуміло, що такі збірники задач не повинні містити відповідей, оскільки цей «секрет» має розкриватися лише після перевірки результатів роботи студентів. Крім того, при проведенні групою викладачів практичних занять (наприклад, із Статистичної фізики) у студентських групах одного лекційного потоку зручним буде посібник, зібраний із стандартизованих наборів задач. За допомогою такого збірника можна забезпечити як методичну єдність процесу навчання всього потоку, так і однорідність оцінювання знань студентів у різних групах. Саме такої мети прагнули досягти автори при розробці даного посібника.

Відповідно, до збірника увійшли класичні завдання та оригінальні задачі, які упродовж багатьох років автори використовували при проведенні практичних занять із курсу «Статистична фізика» на факультеті радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Додатково у збірнику міститься необхідний для розв'язання задач теоретичний і довідковий матеріал.

Задачі у збірнику розподілено за розділами і вони, відповідно, мають окрему нумерацію у кожному розділі. Для швидкого пошуку номери формул, які вміщено у теоретичних частинах, містять номери відповідних розділів, а формули додатків – літери індексів відповідних додатків. У даному збірнику, на відміну від попереднього видання [В. В. Обуховський, А. В. Нетреба / Статистична фізика в задачах: навчальний посібник. - Київ, Вік принт, 2013, - 110 с.], значно розширено частини із теоретичними відомостями та додано задачі нового розділу «Термодинамічні властивості реального газу».

Варто зазначити, що при розв'язанні задач (якщо не обумовлено окремо) за умовчанням слід вважати стан систем рівноважним, температуру – заданою (відомою), кількість частинок – сталою величиною, інші матеріальні параметри (відповідно до умов) – відомими.

Автори щиро вдячні В. М. Нечаєвій і Н. Л. Ситниковій за технічну допомогу з порядкування частин збірника та з підготовки тексту посібника.

Глава 1. Теорія ймовірностей

Детермінований процес – реалізується, коли є однозначна функціональна відповідність $U = f(t)$.

Випадковий процес – реалізується, коли немає однозначної відповідності між часом t і результатами вимірів $U(t)$ (час змінюється неперервно), тобто $U(t)$ - випадкова функція.

Випадкова послідовність – реалізується, коли час t змінюється дискретно (тобто $t = t_1, t_2, ..., t_n$) і задано випадкові значення функцій $U(t_1), U(t_2), ..., U(t_n)$.

Різні стани m фізичної величини U будемо характеризувати множиною U_m. При цьому вимірюючи одну і ту ж характеристику системи декілька разів, отримуємо різні результати. Позначимо $n(m)$ кількість вимірів, коли систему було знайдено у стані "m".

Відносна частота знаходження системи в стані m при багатьох випробуваннях

$$P_m = \lim_{N \to \infty} \frac{n(m)}{N}. \qquad (1.1)$$

Величина P_m називається імовірністю стану. Існування P_m вводиться аксіоматично. Опис системи, при якому визначається тільки імовірність появи того чи іншого стану, називається ***статистичним описом.***

Замість того, щоб багато разів розглядати одну систему і врешті визначити імовірність P_m знаходження її в стані m, можна розглянути ансамбль систем. За означенням ***статистичним ансамблем*** називається сукупність великої кількості невзаємодіючих між собою систем, кожна з яких задовольняє однаковим умовам існування.

Нагадаємо основні властивості ймовірностей. Оскільки в будь який момент часу система обов'язково знаходиться в якомусь із станів m, то

$$\sum_m P_m = 1. \tag{1.2}$$

Це ***умова нормування*** (сума береться по усім можливим станам).

Існують два найважливіші типи подій: взаємовиключні та взаємонезалежні. Для ***взаємовиключних*** подій імовірність реалізації випадку $A \cup B$ (тобто "A або B") [1] дорівнює сумі

$$P_{A \cup B} = P_A + P_B \ . \tag{1.3}$$

Якщо події A і B ***взаємонезалежні***, то імовірність одночасної реалізації цих подій дорівнює добутку:

$$P_{AB} = P_{A \cap B} = P_A \cdot P_B . \tag{1.4}$$

[1] Позначення математичної логіки: ***об'єднанням*** (або сумою) подій A_1 та A_2 зветься подія A, що означає реалізацію хоча б однієї із подій A_1 і A_2 (при об'єднанні може бути і A_1, і A_2). Позначення об'єднання: $A = A_1 \cup A_2$. ***Перетином*** (або добутком) подій A_1, A_2 зветься подія A, що означає реалізацію і події A_1, і події A_2. Означення перетину: $A = A_1 \cap A_2$.

Припустимо, що змінна "U", що характеризує деяку систему, приймає q значень $U_1, U_2, U_3, \ldots U_m, \ldots U_q$, яким відповідають імовірності $P_1, P_2, P_3, \ldots P_m, \ldots P_q$. Вказаний набір ймовірностей P_m для усіх можливих m в межах статистичного опису є найбільш повною характеристикою системи.

Середнє значення величини U, яка змінюється дискретним чином:

$$< U >= \sum_m P_m U_m \ . \tag{1.5}$$

Якщо $f(U)$ є будь-яка функція від змінної "U", то її середнє значення визначається виразом

$$< f >= \sum_m P_m f(U_m) . \tag{1.6}$$

З цього визначення витікають деякі прості властивості усереднення, наприклад

$$< f + g >=< f > + < g >, \quad < cf >= c < f >, \tag{1.7}$$

де c - константа. У випадку ***статистично незалежних величин,*** сумісна імовірність знайти систему в стані з параметрами (U_i, V_j) дорівнює

$$P(U_i, V_j) = P(U_i) \cdot P(V_j), \tag{1.8}$$

де $P(U_i)$ – імовірність того, що змінна U приймає значення U_i, а $P(V_j)$ – імовірність того, що змінна V приймає значення V_j. Для статистично незалежних функцій f і g

$$< fg >=< f >< g > . \qquad (1.9)$$

Для систем, стан яких змінюється неперервним чином, імовірність ΔP перебування в інтервалі $[U, U+\Delta U]$ буде пропорційна величині інтервалу ΔU:

$$\Delta P(U) \equiv \Delta P(U, \Delta U) = \rho(U)\Delta U . \qquad (1.10)$$

Величина $\rho(U)$ – зветься ***густиною імовірності*** (остання строго визначена при $\Delta U \to 0$).

Середнє значення будь якої неперервної функції $F(U)$ знаходиться за правилом:

$$< F >= \int F(U)\rho(U)\,dU , \qquad (1.11)$$

де інтегрування проводиться по всіх можливих значеннях параметру U. Для часткового випадку $F(U)=1$ одержуємо з (1.11) ***умову нормування*** для неперервного розподілу

$$\int \rho(u)\,dU = 1 . \qquad (1.12)$$

Замість визначення величини густини імовірності можуть застосовуватись ***кумулянти*** (див. Додаток Д).

Крім звичайних ймовірностей, можуть бути введені ***умовні імовірності*** $P(A|B)$, що визначають імовірність реалізації події A при умові B. Звернемо увагу: в означенні умовної імовірності між аргументом A та умовою B стоїть вертикальна риска (на відміну від звичайного означення імовірності одночасної

реалізації подій A і B, де аргументи відділяються між собою комами). Якщо подій B багато, то

$$P(A)=\sum_m P(A\mid B_m)\cdot P(B_m), \tag{1.13}$$

де $P(A)$ –імовірність реалізації події A (при будь якому значенні B). Якщо події A і B – взаємонезалежні, то

$$P(A\mid B)=P(A),\quad P(B\mid A)=P(B), \tag{1.14}$$

тобто в цьому випадку умовні імовірності просто співпадають із безумовними ймовірностями.

Для характеристики ***випадкового процесу*** на відрізку $[U, U+dU]$ вводиться густина імовірності $\rho(U;t)$ така, що

$$\int \rho(U;t)\,dU=1. \tag{1.15}$$

Густина імовірності $\rho(U;t)$ може бути функцією часу t. Це дозволяє визначити динаміку вимірів середньої величини U:

$$\langle U(t)\rangle=\int U\ \rho(U;t)dU. \tag{1.16}$$

Якщо в момент часу t_1 вимір дає результат U_1, то в інший момент часу t_2 результат виміру може бути відмінним від попереднього. Імовірність того, що останній результат буде дорівнювати U_2 позначимо як $\rho(U_1,U_2;t_1,t_2)$. Зрозуміло, що

$$\int \rho(U_1,U_2;t_1,t_2)\,dU_2=\rho(U_1;t_1). \tag{1.17}$$

Взаємозалежність між різними процесами або вимірами для одного процесу, але в різні моменти часу, зветься ***кореляцією***. Характеристики парної кореляції визначаються введеною вище

імовірністю $\rho(U_1, U_2; t_1, t_2)$. За її допомогою можна знайти ***парний корелятор***:

$$\langle U(t_1)U(t_2)\rangle = \int dU_1 \int dU_2 \cdot U_1 U_2 \rho(U_1, U_2; t_1, t_2). \qquad (1.18)$$

Для визначення більш складних кореляцій можна ввести функцію: $\rho(U_1, U_2 ... U_n; t_1, t_2 ... t_n)$. Її називають ***n-вимірною густиною імовірності***[1]. Між різними порядками $\rho(U_1, U_2 ... U_n; t_1, t_2 ... t_n)$ існує взаємозалежність:

$$\int ... \int \rho(U_1, ..., U_m, U_{m+1} ..., U_n; t_1 ..., t_m, t_{m+1} ..., t_n) dU_{m+1} ..., dU_n = \rho(U_1 ..., U_m; t_1 ..., t_m) \qquad (1.19)$$

(в результаті інтегрування моменти часу $t_{m+1} \dots t_n$ пропадають автоматично).

У теорії ймовірностей існує два визначення поняття стаціонарності випадкового процесу. Якщо n-вимірна імовірність має властивість

$$\rho(U_1, U_2 \dots U_n; \quad t_1 + \tau, t_2 + \tau, \dots t_n + \tau) = \rho(U_1, U_2 \dots U_n; \quad t_1, t_2 \dots t_n) \qquad (1.20)$$

при $n = 1,2 \dots \infty$, де τ – довільна величина, то відповідний випадковий процес називають ***істинно стаціонарним,*** або ***стаціонарним "у вузькому розумінні ".***

Для стаціонарних процесів можна розглянути випадок $n = 1$. При цьому

$$\rho(U; t) = \rho(U; t + \tau) = \rho(U), \qquad (1.21)$$

[1] Фактично це різновид умовної імовірності.

тобто звичайна густина імовірності не залежить від часу. Імовірність другого порядку в таких процесах залежить тільки від різниці часів $\Delta t = t_2 - t_1$, тобто

$$\rho(U_1, U_2;\ t_1, t_2) = \rho(U_1, U_2;\ 0, \Delta t) \Rightarrow \rho(U_1, U_2, \Delta t) \qquad (1.22)$$

Коли імовірність першого порядку не залежить від часу і середнє значення

$$< U(t) >= const \neq f(t)\ , \qquad (1.23)$$

корелятор другого порядку задовольняє умові (1.24), тобто

$$< U(t_1)\, U(t_2) >= f_{12}(t_2 - t_1)\ , \qquad (1.24)$$

а про інші порядки ми нічого не знаємо, то такий процес також називають ***стаціонарним***, але для уточнення додають: ***"в широкому розумінні"***.

Можна ввести такі типи усереднення:

а) ***усереднення по часу***

$$\overline{U} = \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} U(t)\, dt \qquad (1.25)$$

б) ***усереднення по ансамблю***

$$\langle U(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(U; t) U dU\ , \qquad (1.26)$$

в) ***релаксаційне усереднення***:

$$\overline{\overline{U(t)}} = \int_{-\infty}^{t} F(t - t')\ U(t') dt'\ . \qquad (1.27)$$

($F(t-t')$ - ядро усереднення, що визначається характеристиками приладу для вимірювань). Кожне з цих усереднень має свою область застосування.

Релаксаційне усереднення найбільш близьке до опису реальних процесів вимірів багатьох фізичних величин. Але при розгляді основних статистичних закономірностей воно застосовується більш рідко, ніж два попередні. Це пов'язано із неможливістю введення універсального "ядра пам'яті" $F(t-t')$, яке можна було б застосовувати для опису довільних вимірювальних пристроїв.

"Ергодичні системи", задовольняють умові: ***"середнє по часу дорівнює середньому по ансамблю"***. Надалі будемо позначати середнє за часом рискою згори $\overline{u}$, а середнє по ансамблю кутовими дужками $< u >$. Тоді для стаціонарних процесів можна записати:

$$\overline{U} = < U >, \tag{1.28}$$

Як приклад релаксаційного усереднення можна розглянути ядро

$$F_R(T_0; t-t') = \frac{\theta(t-t')}{T_0} \exp\left[-\frac{(t-t')}{T_0}\right] \tag{1.29}$$

із характерним часом пам'яті T_0 (тут $\theta(\tau)$ – функція Хевісайда). Для (1.29) виконується умова нормування

$$\int_0^\infty F_R(T_0, \tau)\, d\tau = 1. \tag{1.30}$$

Усереднення по часу (1.25) можна розглядати як частковий випадок (1.27) із ядром

$$F_T(\tau)=\frac{1}{T_0}\theta(T_0-\tau)\ . \qquad (1.31)$$

Така функція розподілу відповідає випадку “ідеальної пам’яті” протягом інтервалу часу T_0.

Задачі

100. На нескінченну площину нанесено паралельні прямі, відстань між якими дорівнює a. Голка, довжиною $l < a$, кинута навмання на дану площину. Яка імовірність того, що голка перетне одну із цих прямих?

101. Під час деякої гри з великої відстані гравець кидає монету діаметром *D* на стіл, розмічений на квадрати зі стороною *L*. Якщо монета потрапляє повністю всередину будь-якого квадрата - гравець виграє. Знайти імовірність виграшу, якщо товщиною ліній можна знехтувати, а гравці володіють технікою гри настільки, що монета ніколи не падає на підлогу.

102. Як зміниться результат задачі 101, якщо враховувати скінченність товщини лінії *h*. При цьому введено умову:

монета не повинна заходити вглиб ліній розділу (але може торкатися її).

103. Нескінченна площина розграфлена нескінченними лініями на квадрати зі стороною a. Голка, довжиною $l < a$ кинута навмання на цю площину.

а) Яка імовірність того, що голка перетне одну лінію?

б) Яка імовірність того, що голка перетне одразу дві лінії?

104. На нескінченну площину нанесені прямі лінії, відстань між якими дорівнює a. Голка, довжиною $a < l < 2a$, кинута навмання на дану площину.

а) Яка імовірність того, що голка перетне одну із цих прямих?

б) Яка імовірність того, що голка перетне одразу дві лінії?

105. У гравця A є n доларів, а у гравця B є m доларів. У кожній грі можна виграти, або програти 1\$. Імовірності виграшів гравців A та B за одну гру дорівнюють P_A, P_B відповідно до їх досвіду (зазначимо, що $P_A + P_B = 1$). Гравці грають багато разів. Гра закінчується при банкрутстві одного з них. Яка імовірність загального виграшу W_A для гравця A?

Густина імовірності

106. Рівняння руху осцилятора $x(t) = A\sin(\omega t)$. У випадковий момент часу система (осцилятор) фотографується. Знайти густину імовірності знаходження осцилятора в точках $x_0 = 0$ і $x_0 = A$.

107. Рівняння руху осцилятора $x(t) = A\cos(\omega t + \pi/4)$. У випадковий момент часу система (осцилятор) фотографується. Знайти густину імовірності знаходження осцилятора в точках $x_0 = \pm A/2$.

108. Рівняння руху осцилятора $x(t) = A\cos(\omega t + \pi/4)$. У випадковий момент часу система (осцилятор) фотографується. Знайти густину імовірності знаходження осцилятора в точці $x_0 = 0$.

109. Математичний маятник масою m і довжиною l коливається із амплітудою A. У випадковий момент часу система фотографується. Знайти густину імовірності відхилення маятника на відстань $A/4$ від того положення, яке займає маятник у стані спокою.

110. Частинка масою m падає з висоти h на рівну, абсолютно пружну поверхню і підскакує. У випадковий момент часу система фотографується. Знайти густину імовірності знаходження частинки в області $x < h$.

111. Для розподілу $\rho(u)$ кумулянт k_1 - дійсна величина відмінна від нуля. Всі інші кумулянти $k_n = 0, (n \geq 2)$. Знайти явний вигляд $\rho(u)$.

112. Для розподілу $\rho(u)$ кумулянти $k_1 = k_2 \neq 0$ - дійсні величини. Всі інші кумулянти $k_n = 0, (n \geq 3)$. Знайти явний вигляд $\rho(u)$.

Геометрія молекул

113. Знайти середньоквадратичну довжину полімерної молекули, що складається із N лінійних ланок однакової довжини L. Кути між сусідніми ланками є довільними (випадковими). Розв'язати задачу для випадку розмірності 2D (молекула розташована на площині).

114. Знайти середньоквадратичну довжину полімерної молекули, що складається із N лінійних ланок однакової

довжини L. Кути між сусідніми ланками є довільними (випадковими). Розв'язати задачу для випадку розмірності 3D (молекула розташована у тривимірному просторі).

115. Знайти середньоквадратичну довжину полімерної молекули, що складається із N лінійних ланок однакової довжини L. Сусідні ланки утворюють між собою постійний кут β, але площина, в якій знаходиться цей кут розташована випадково.

116. Лінійна молекула витягнута вздовж осі X і складається із N також лінійних ланок, причому $N >> 1$. Окрема ланка має довжину l_n, причому густина імовірності того, що n–ланка має довжину l_n визначається законом $\rho(l_n) = C \cdot \exp(-\alpha \cdot l_n)$, де $n = 1, 2, 3, ..., N$. Довжина окремої ланки лежить в межах $0 \le l_n < l_{\max}$. Знайти середню довжину всієї молекули при умові, що $\alpha \cdot l_{\max} >>> 1$.

Одновимірні блукання

117. У початковий момент часу частинка знаходилась у початку системи координат. За проміжок часу Δt частинка зсувається із рівною імовірністю на $+a$ або $-a$. Знайти

імовірність того, що за час $T = N * \Delta t$ частинка повернеться у початок координат.

118. У початковий момент часу частинка знаходилась у початку системи координат. За проміжок часу Δt частинка зсувається із імовірністю ρ вправо і із імовірністю 3ρ вліво на відстань $+a$ або $-a$ відповідно. Знайти імовірність того, що за час $T = N * \Delta t$ частинка повернеться до початку координат.

119. У початковий момент часу частинка знаходилась у початку системи координат. За проміжок часу Δt частинка зсувається вздовж осі «x» на відстань $+a$ із імовірністю вдвічі більшою: ніж на $-a$. Знайти імовірність того, що через час $T = N * \Delta t$ частинка буде знаходитись в області $x < 0$.

120. У початковий момент часу частинка знаходилась у початку системи координат. За проміжок часу Δt частинка зсувається вздовж осі «x» на відстань $+a$ із імовірністю втричі більшою: ніж на $-a$. Знайти імовірність того, що через час $T = N * \Delta t$ частинка буде знаходитись в області $x > 0$.

121. У початковий момент часу частинка знаходилась у початку системи координат. За проміжок часу Δt частинка зсувається вздовж осі «x» на відстань $+a$ (тобто вправо) із імовірністю вдвічі більшою: ніж на $-a$ (вліво). Знайти імовірність того, що через час $T = N * \Delta t$ частинка буде знаходитись в області $0 \le x \le 2a$.

122. У початковий момент часу частинка знаходилась у початку системи координат. За проміжок часу Δt частинка зсувається вздовж осі «x» на відстань $+a$ (тобто вправо) із імовірністю втричі більшою: ніж на $-a$ (вліво). Знайти імовірність того, що через час $T = N * \Delta t$ частинка буде знаходитись в області $-a \le x \le +a$.

123. Частинка може здійснювати перескоки між вузлами одномірного ланцюжка. Відстань між сусідніми вузлами дорівнює «a ». Вузол , у якому частинка знаходиться у початковий момент часу, вибирається за початок координат. Імовірність перескоку вправо дорівнює імовірності перескоку вліво і позначена «b ». Відомо, що частинка здійснила N перескоків. Яка імовірність того, що вона змістилася вправо на m вузлів.

124. Розглядається одновимірна періодична гратка з періодом a. Частинка , що в момент часу $t = 0$ знаходилась на початку координат, має однакову імовірність зробити стрибок вправо чи вліво. Знайти імовірність того, що через N стрибків частинка зміститься вправо на відстань $n\alpha$.

125. Розглядається одновимірна періодична гратка з періодом a. Частинка , що в момент часу $t = 0$ знаходилась на початку координат, має імовірність зробити стрибок вправо втричі більшу ніж вліво. Знайти імовірність того, що через N стрибків частинка зміститься вправо на фіксовану відстань $n\alpha$ $(n << N)$.

Багатовимірні блукання

126. Частинка блукає по вузлах плоскої нескінченної квадратної решітки. Знайти імовірність неповернення частинки у початкову точку, якщо імовірність одного стрибка дорівнює $b = 10^{-4}$, а загальна кількість стрибків $N = 10^7$.

127. Частинка блукає по вузлах плоскої нескінченної квадратної решітки. Знайти імовірність повернення

частинки у початкову точку, якщо імовірність одного стрибка дорівнює λ, а загальна кількість стрибків $n >> 1$.

128. Знайти величину $\langle (\Delta u)^2 \rangle$ для розподілу $\rho(u) = C_0 \theta[b - (u - u_0)^2]$, якщо $-\infty < u < +\infty$, $\theta[x > 0] = 1$ і $\theta[x < 0] = 0$.

129. Знайти величину $\langle (\Delta u)^3 \rangle$ для розподілу $\rho(u) = C_0 \theta[b - (u - u_0)^2]$, якщо $-\infty < u < +\infty$, $\theta[x > 0] = 1$ і $\theta[x < 0] = 0$.

130. Знайти величину коефіцієнта ексцесу для розподілу: $\rho(u) = C_0 \theta[b - (u - u_0)^2]$, якщо $-\infty < u < +\infty$, $\theta[x > 0] = 1$ і $\theta[x < 0] = 0$.

131. Густина імовірність деякої величини «x» дається розподілом $\rho(x) = Cx^2 \exp(-x^2 / a^2)$. Знайти константу нормування С та $\langle \Delta x^4 \rangle$.

132. Імовірність деякої величини «x» дається розподілом $\rho(x) = C[x^2 + b \cdot x^4] \exp(-x^2 / a^2)$. ($a, b$ – константи, $-\infty < x < +\infty$). Знайти константу нормування C та середньоквадратичне значення $\langle \Delta x^2 \rangle$.

133. Знайти величину $\left\langle (\Delta u)^3 \right\rangle$ для розподілу $\rho(u) = C_0 \exp\left[-b(u-u_0)^2\right]$, що заданий у області $-\infty < u < +\infty$.

134. Знайти коефіцієнт ексцесу для розподілу $\rho(u) = C_0 \exp\left[-b(u-u_0)^2\right]$, що заданий у області $0 < u < +\infty$, якщо $u_0 >> 1$, але $b << 1$).

135. Знайти величину $\left\langle (\Delta u)^3 \right\rangle$ для розподілу $\rho(u) = C_0 u^2 \exp\left[-b(u-u_0)^2\right]$, що заданий у області $-\infty < u < +\infty$.

136. Знайти коефіцієнт ексцесу для розподілу $\rho(u) = C_0 u^2 \exp\left[-b(u-u_0)^2\right]$ (для області $-\infty < u < +\infty$).

137. Використовуючи неперервний розподіл $W(x) = C \cdot \exp\left(-Ax^2\right)$ в області $-\infty < x < +\infty$ знайти константу нормування та $\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle$.

138. Для розподілу $\rho(x,y) = A \exp\left[-\alpha x^2 - \beta y^2 - \gamma \cdot xy\right]$ знайти $\langle xy \rangle$.

Біноміальний розподіл

139. Система, що складається із N частинок описується біноміальним розподілом $P_N(n,p)$. Якісно побудувати графік залежності $P_N(n,p)$ при $N=5,\ n=4$ в області $0<p<1$ і знайти максимум цієї залежності.

140. Система, що складається із N частинок описується біноміальним розподілом $P_N(n,p)$. Побудувати (якісно) графік залежності $P_N(n,p)$ при $N=6,\ n=4$ в області $0<p<1$ і знайти максимум цієї залежності.

141. Розглянемо систему п'яти частинок, кожна з яких може знаходитися на рівні 1, або на рівні 2. Імовірність перебування однієї частинки на рівні 2 позначимо p. Знайти імовірність $W(3)$ перебування трьох частинок (із п'яти) на рівні 2 і побудувати графік залежності $W(3)$ як функцію p, якщо $0\le p\le 1$.

142. Система 3-х однакових гармонійних осциляторів з резонансними частотами, що дорівнюють ω_0, має сумарну енергію $4\hbar\omega_0$. Вважаючи цю систему замкнутою, знайти

імовірність перебування одного з цих осциляторів на рівні $n = 2$.

143. Ідеальний газ, що складається з $N = 300$ молекул знаходиться в посудині, що має об'єм $V_0 = 1 см^3$. Знайти імовірність 50% флуктуації густини газу в об'ємі ΔV з розмірами $l = 5000 \overset{0}{A}$ вздовж кожної з осей координат (порядку довжини світлової хвилі).

Усереднення з ваговими коефіцієнтами

144. Напруженість електричної компоненти світлового поля змінюються у часі за законом $\vec{E}^{\omega} = \vec{A} \cdot \exp(i\omega t)$. Усереднення інтенсивності відбувається за інтегральним законом із ядром $F(\tau) = \frac{1}{T_0} \exp\left(-\frac{\tau}{T_0}\right), (\tau \geq 0)$. Знайти середню інтенсивність світла в довільний момент часу.

145. Напруженість електричної компоненти світлового поля змінюються у часі за законом $\vec{E}^{\omega} = \vec{A} \cdot \exp(-\alpha t + i\omega t)$, $(0 \leq t < +\infty)$. Усереднення інтенсивності відбувається за

інтегральним законом із ядром $F(\tau)=\frac{1}{T_0}\exp\left(-\frac{\tau}{T_0}\right),(\tau\geq 0)$. Знайти середню інтенсивність світла в довільний момент часу.

146. Напруженість електричної компоненти світлового поля змінюються у часі за законом $\vec{E}^{\omega}=\vec{A}\cdot\exp\left(-\alpha t^2+i\omega t\right)$. Усереднення інтенсивності відбувається за інтегральним законом із ядром $F(\tau)=\frac{1}{T_0}\exp\left(-\frac{\tau}{T_0}\right),(\tau\geq 0)$. Знайти середню інтенсивність світла в довільний момент часу.

Глава 2. Класичні розподіли

Розглядається ізольована система A^*, що знаходиться в рівноважному стані, і складається з двох частин A і A'. Вважається, що система A' (яка буде називатися ***термостатом*** або тепловим резервуаром) набагато більша за систему A, яка вивчається методами теорії ймовірностей. Як приклад можна розглянути систему, що складається із однакових частинок, і позначити: N - кількість частинок в підсистемі A, а N' - кількість частинок в підсистемі A'. У такому випадку умова малості підсистеми A має вигляд

$$N << N' \tag{2.1}$$

Вважається, що уся система A^* в цілому знаходиться в термодинамічний рівновазі, а взаємодія між підсистемами носить тільки тепловий характер. Кількість частинок N, що заходиться в системі A, вважаємо сталою і такою, що не залежить від зміни параметрів системи A'. Крім того, система $A^* = A + A'$ вважається консервативною, так що виконується умова збереження енергії

$$E + E' = E^* = const\,. \tag{2.2}$$

За означенням (див. Гл.4) ентропія підсистем A, A'

$$S(E) = k_0 \ln \Omega(E),\;\; S'(E') = k_0 \ln \Omega(E') \tag{2.3}$$

(k_0 – стала Больцмана, Ω, Ω' – кількість доступних станів). Похідні від ентропії

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad \frac{1}{T'} = \frac{\partial S'}{\partial E'} \tag{2.4}$$

визначає ***абсолютну температури*** T, T' ***підсистем*** A, A'. В термодинамічній рівновазі (при $E = E_0$) всі складові частини системи $A*$ мають однакову температуру, тобто

$$T(E_0) = T'(E^* - E_0). \tag{2.5}$$

В стані термодинамічної рівноваги (при $E = E_0$) загальна ентропія $S*$ системи $A*$ має максимальну величину:

$$S*\left(E^*, E_0\right) > S*\left(E^*, E \neq E_0\right). \tag{2.6}$$

Це трактується так, що в рівновазі реалізується найбільш хаотичний стан. (Тобто та конфігурація, при якій сумарне число доступних станів $\Omega*(E_0)$ є максимальним).

Канонічний розподіл Гібса визначає імовірність знаходження малої системи A в стані з енергією E:

$$P(E) = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_0 T}\right) \Omega(E). \tag{2.7}$$

Умова нормування

$$\sum_E P(E) = 1. \tag{2.8}$$

Розподіл (2.7) називається ***канонічним розподілом Гібса***. Він є універсальним і може бути застосований як для класичних, так і для квантових об'єктів. При розгляді останніх

треба згадати, що стани системи A визначаються не тільки значенням енергії, а сукупністю квантових чисел $n \equiv (n_1 \ldots n_k)$. Для випадку квантових систем імовірність P_n знаходження A в стані n ми будемо записувати в такому вигляді

$$P_n = C_0 \exp\left[-\frac{E_n}{k_0 T}\right] \cdot \Omega_n \ , \tag{2.9}$$

(Ω_n – кратність виродження стану n). Константа C_0 визначається із умови нормування:

$$C_0 = \frac{1}{\sum\limits_n \exp\left[-E_n / k_0 T\right] \cdot \Omega_n} \tag{2.10}$$

Дифузійним контактом зветься взаємодія, при якій можливий обмін частинками крізь границю розділу систем. Розглянемо дві системи A і A', взаємодія між якими здійснюється шляхом обміну як тепловою енергією, так і частинками. Якщо загальна система $A^* = A + A'$ ізольована, то мають місце закони збереження

$$\begin{aligned} E^* &= E + E' = const_1, \\ N^* &= N + N' = const_2. \end{aligned} \tag{2.11}$$

Як характеристики підсистем можна використовувати хімічні потенціали

$$\mu(E,N) = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_E , \ \mu'(E',N') = -T'\left(\frac{\partial S'}{\partial N'}\right)_{E'} . \tag{2.12}$$

Умовами рівноваги систем, що обмінюються енергією і частинками, є рівність їх температур та хімічних потенціалів.

$$T = T',\ \mu = \mu'. \tag{2.13}$$

Узагальнений розподіл ймовірностей для системи, що обмінюються з термостатом як енергією, так і частинками:

$$P(E,N) = C \cdot \exp\left[\frac{\mu N - E}{k_0 T}\right] \Omega(E,N) \tag{2.14}$$

Константа C знаходиться з умови нормування. Розподіл (2.14) називається ***великим канонічним розподілом Гібса*** (Дж.У.Гібс, 1901).

Велика сукупність незалежних підсистем, що знаходяться у стані термодинамічної рівноваги, описується ***розподілом Гауса***. Для випадку неперервних величин цей розподіл можна записати у такому вигляді:

$$P(X) = C_0 \cdot \exp\left[-\frac{(X - X_0)^2}{2\sigma^2}\right], \quad C_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}. \tag{2.15}$$

де X – то довільні параметри системи (наприклад, об'єм, тиск), X_0 - його рівноважне значення. Використовуючи (2.15), можна знайти значення центральних моментів величини X:

$$\left.\begin{aligned} &\left\langle (\Delta X)^{2n+1} \right\rangle = 0, \quad (n = 0,1,2,\ldots), \\ &\left\langle (\Delta X)^{2n} \right\rangle = (2n-1)!!\,\sigma^{2n}. \end{aligned}\right\} \tag{2.16}$$

Густина імовірності знаходження класичної системи в точці фазового простору $\{q, p\}$ визначається розподілом

$$w(q_1 \dots q_f; p_1 \dots p_f) = C_0 \cdot \exp\left(- \frac{E(q_1 \dots q_f; p_1 \dots p_f)}{k_0 T} \right). \qquad (2.17)$$

Константа C_0 знаходиться із умови нормування $\int w \, d\Gamma = 1$. Із розподілу (2.17) можуть бути отримані інші відомі розподіли. Середня кількість молекул, що мають задану швидкість визначається ***розподілом Максвела*** (Д.К.Максвел, 1859 р.).

$$f_M(\vec{v}) = N \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_0 T} \right)^{3/2} \exp\left(- \frac{m v^2}{2 k_0 T} \right) \qquad (2.18)$$

Необхідно підкреслити, що функція $f_M(\vec{\mathrm{v}}) d\mathrm{v}_x \, d\mathrm{v}_y \, d\mathrm{v}_z$ визначає середню кількість молекул, які мають дані компоненти швидкостей (тобто фіксується як величина швидкості, так і її напрямок). Найбільш імовірна за модулем швидкість v_0 задовольняє умові

$$\frac{m v_0^2}{2} = k_0 T \ . \qquad (2.19)$$

Для розподілу густини частинок $\rho(\vec{r})$ в просторі (безвідносно до їх швидкості), можна отримати:

$$\rho(\vec{r}) = C_B \exp\left(- \frac{U(\vec{r})}{k_0 T} \right) \ . \qquad (2.20)$$

Константа C_B знаходиться із умови нормування:

$$\int_V \rho(\vec{r}) \, d^3 r = N \ . \qquad (2.21)$$

Розподіл (2.20) називається ***розподілом Больцмана*** (1868 р.). Для частинок в однорідному гравітаційному полі $U(\vec{r}) = mgz$ із (2.20) випливає відома ***барометрична формула***.

Умова використання класичного наближення:

$$a >> \lambda_B, \tag{2.22}$$

де a – область локалізації (при вимірюваннях координат) частинки, $\lambda_B = h/m\text{v}$ – довжина хвилі де Бройля. Для газу частинок із густиною n_0 за параметр a можна взяти середню відстань між частинками

$$a \sim n_0^{-1/3}. \tag{2.23}$$

Для газу однакових частинок умова класичності руху може бути записано у такому вигляді:

$$\hbar \cdot n_0^{1/3} << \sqrt{2mk_0T}. \tag{2.24}$$

Остання виконується тим краще, чим вища температура T, більша маса окремих частинок m і нижча густина їх розподілу n_0.

Задачі

200. Знайти ентропію S та теплоємність c_V для системи, яка складається з N молекул одноатомного ідеального газу в об'ємі V при температурі T .

201. Знайти середню енергію $\langle E \rangle$, ентропію S, тиск P, та теплоємність c_V при сталому об'ємі для системи, яка складається з N двохатомних жорстко зв'язаних молекул в об'ємі V при температурі T. Кожна молекула утворена із двох жорстко зв'язаних між собою атомів.

202. Знайти середню енергію $\langle E \rangle$, ентропію S, тиск P та теплоємність c_V при сталому об'ємі для системи, яка складається з N двохатомних молекул в об'ємі V при температурі T враховуючи коливання атомів.

203. Система $N >> 1$ частинок знаходиться у центрифузі, що обертається з кутовою швидкістю Ω. Знайти розподіл Гібса у системі координат, яка обертається. Центрифуга має циліндричну форму із радіусом R_0 і висотою H.

204. Знайти середнє значення H^n для енергії одноатомного ідеального газу, що складається з n частинок в об'ємі V при температурі T. Використовуючи отриманий результат, визначити середнє-квадратичну та середню відносну величину $\delta = \alpha / \overline{H}$ флуктуації енергії, при n=2, n=3.

205. Використовуючи розподіл Гібса, знайти розподіл Максвела, який визначає:

а) імовірність того, що швидкість будь-якої частинки газової системи знаходиться в інтервалах $[v_x, v_x+dv_x]$, $[v_y, v_y+dv_y]$, $[v_z, v_z+dv_z]$;

б) імовірність того, що абсолютне значення швидкості будь-якої частинки газової системи знаходиться в інтервалі $[v, v+dv]$;

в) імовірність того, що кінетична енергія будь-якої частинки газової системи знаходиться в інтервалі $[E, E+dE]$.

206. Використовуючи розподіл Максвела, знайти: а)$\langle V \rangle$, б)$\langle V^2 \rangle$, в)$\langle V^3 \rangle$; г)$\langle V^4 \rangle$; д) V_0 - найбільш імовірне значення швидкості (в усіх виразах V - швидкість частинки) .

207. Знайти середню кінетичну енергію та найбільш імовірне значення кінетичної енергії частинки при температурі T . Пояснити причину їх неспівпадіння.

208. Визначити розподіл Максвела для системи частинок, що рухається як єдине ціле із швидкістю $\vec{V}_0$.

209. Використовуючи розподіл Гібса, знайти для ідеального газу, що знаходиться у зовнішньому потенційному силовому

полі $U(x,y,z)$ імовірність того, що координати будь-якої частинки газу будуть знаходитись в інтервалах [x, $x+dx$], [y, $y+dy$], [z, $z+dz$].

210. Використовуючи великий канонічний розподіл Гібса, знайти для одноатомного ідеального газу хімічний потенціал μ.

211. Використовуючи великий канонічний розподіл Гібса, знайти для одноатомного ідеального газу тиск P.

212. Використовуючи великий канонічний розподіл Гібса, знайти для одноатомного ідеального газу ентропію S.

213. Знайти хімічний потенціал ідеального газу, який знаходиться у зовнішньому потенційному полі $U(x,y,z)$.

214. Нехай частинки, які мають спіновий момент, знаходяться у зовнішньому магнітному полі $\vec{B}$. Знайти співвідношення числа частинок з паралельною до $\vec{B}$ проекцією спінового моменту до числа частинок з проекцією спінового моменту, антипаралельною до $\vec{B}$.

215. Система може знаходитись у двох квантових станах з енергією 0 та ε. Кратність виродження станів дорівнює, відповідно, g_1 та g_2. Вивести та проаналізувати залежність ентропії S від середньої енергії $\overline{E}$.

216. Знайти ентропію та вільну енергію системи, яка складається з N незалежних гармонічних лінійних осциляторів.

217. Знайти теплоємність системи, яка складається з N незалежних гармонічних осциляторів, кожний з яких має (n+1) - кратно вироджені енергетичні рівні $\varepsilon_n=(n+1)h\nu$, n=0, 1, 2 …

218. Система має невироджений енергетичний спектр $\varepsilon_n=n\varepsilon$, n=1, 2, ..,L-1. Знайти середню енергію та теплоємність системи.

219. Знайти <n> для системи, яка має одну невироджену орбіталь з енергією ε за умови, що на цьому рівні може перебувати 0, 1 або 2 частинки.

220. Знайти статистичну суму для ідеального одноатомного газу у двовимірному випадку.

221. Показати, що для систем, які описуються канонічним розподілом Гібса, виконуються рівність $\overline{E} = C_1 \frac{\partial}{\partial T} \ln z$. Знайти C_1.

222. Показати, що для систем, які описуються канонічним розподілом Гібса, виконуються рівність $< (E - \overline{E})^2 >= C_2 \frac{\partial}{\partial T} \overline{E}$. Знайти C_2.

223. Показати, що для систем, які описуються великим канонічним розподілом Гібса справедлива рівність $\overline{E} = C\left(\mu T \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z$, якщо $\beta = \frac{1}{T}$. Знайти C.

224. Показати, що для систем, які описуються великим канонічним розподілом Гібса справедливе співвідношення: $\overline{N} = C_1 \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z$. Знайти C_1.

225. Показати, що для систем, які описуються великим канонічним розподілом Гібса справедливе співвідношення: $\overline{N}^2 = \frac{C_2}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \mu^2}$. Знайти C_2.

226. Показати, що для систем, які описуються великим канонічним розподілом Гібса справедливе співвідношення:

$< (N - \overline{N})^2 >= C_3 \frac{\partial}{\partial \mu} \overline{N}$. Знайти C_3.

227. N частинок, які мають спіновий момент s=1/2, знаходяться у зовнішньому магнітному полі $\vec{H}$. Знайти спіновий внесок до статистичної суми, ентропії та середньої енергії системи.

228. Виразити ентропію системи, яка описується канонічним розподілом Гібса, через статистичну суму.

229. Виразити теплоємність системи, яка описується канонічним розподілом Гібса, через статистичну суму.

230. Для гармонічного осцилятора в класичному наближенні знайти розподіл імовірності перебування в різних енергетичних станах.

231. Знайти зміну ентропії при змішуванні двох різних ідеальних газів, які мають однакові температури та тиски, але різні об'єми V_1 та V_2 (і різну кількість частинок).

232. Знайти зміну ентропії при змішуванні двох однакових газів з однаковими параметрами T та N, але з різними тисками P_1 та P_2.

233. Два однакові ідеальні гази з однаковими значеннями тиску P та кількості частинок N, але з різними температурами T_1 і T_2 займають, відповідно, об'єми V_1 та V_2. Знайти зміну ентропії при з'єднанні об'ємів в одне ціле.

234. Показати, що імовірність емісії електронів з поверхні твердого тіла внаслідок термоелектронного ефекту описується розподілом Пуассона. Імовірність виходу одного електрона за малий інтервал часу Δt рівна $\lambda \Delta t$, де λ-стала.

235. Знайти рівняння стану для ультрарелятивістського газу з законом дисперсії $\varepsilon(\vec{p}) = c|\vec{p}|$, де с – швидкість світла. Статистичну суму знаходити для канонічного розподілу Гібса.

236. Знайти внутрішню енергію для ультрарелятивістського газу з законом дисперсії $\varepsilon(\vec{p}) = c|\vec{p}|$, де с – швидкість світла. Статистичну суму знаходити для канонічного розподілу Гібса

237. Знайти теплоємність для ультрарелятивістського газу з законом дисперсії $\varepsilon(\vec{p}) = c|\vec{p}|$, де с – швидкість світла. Статистичну суму знаходити для канонічного розподілу Гібса

238. Знайти середню енергію молекул Максвелівського газу при температурі T у пучку, який виходить через невеликий отвір у стінці посудини у вакуум. Знайти середнє значення косинуса кута між напрямом швидкості вилітаючих молекул та нормаллю до стінки посудини.

239. Електрони випаровуються з поверхні розжареної металевої нитки при температурі T. За допомогою послідовності щілин у екранах з цих електронів формується направлений пучок з площею поперечного перерізу 1 см^2. Після цього пучок проходить через затримуюче електричне поле з різницею потенціалів U, яке зупиняє частину електронів. Знайти кількість електронів, які проходять за одиницю часу через затримуюче поле.

240. Знайти внутрішню енергію C_V стовпчика одноатомного ідеального газу із N молекул у трубі висотою h_0 та площею перерізу S. Газ знаходиться в однорідному полі тяжіння з прискоренням g. Розглянути граничні випадки $\frac{mgh_0}{kT} << 1$ та $\frac{mgh_0}{kT} >> 1$.

241. Знайти вільну енергію стовпчика одноатомного ідеального газу із N молекул у трубі висотою h_0 та площею перерізу S.

Газ знаходиться в однорідному полі тяжіння з прискоренням g. Розглянути граничні випадки $\frac{mgh_0}{kT} << 1$ та $\frac{mgh_0}{kT} >> 1$.

242. Знайти теплоємність C_V стовпчика одноатомного ідеального газу із N молекул у трубі висотою h_0 та площею перерізу S. Газ знаходиться в однорідному полі тяжіння з прискоренням g. Розглянути граничні випадки $\frac{mgh_0}{kT} << 1$ та

243. Знайти електричний дипольний момент ідеального газу, який складається із лінійних молекул з постійним дипольним моментом $\vec{d}$, за умови, що газ знаходиться у однорідному електричному полі з напруженістю $\vec{E}$ при температурі *T*.

244. Знайти середній квадрат електричного дипольного моменту ідеального газу, який складається із лінійних молекул з постійним дипольним моментом $\vec{d}$, за умови, що газ знаходиться у однорідному електричному полі з напруженістю $\vec{E}$ при температурі *T*.

245. Знайти середній лінійний розмір двохатомної молекули, яка при температурі $T>T_0$ коливається навколо рівноважного положення. Середня відстань між атомами дорівнює l_0 при температурі T_0. Врахувати ангармонізм коливань.

246. Знайти густину станів для нерелятивістського електронного газу у квантуючому магнітному полі $\vec{B}$, знехтувавши спіновим розчепленням енергетичних рівнів.

Глава 3. Квантові розподіли

Біноміальний розподіл може бути використано для опису систем частинок (як квантових, так і класичних), що можуть знаходитись в одному із двох станів («1» чи «2»). Використовуємо позначення: p – імовірність того, що окрема частинка знаходиться у стані «1», q – імовірність того, що окрема частинка знаходиться у стані «2». Оскільки цими двома станами вичерпані усі можливості, то з умови нормування одержуємо $p+q=1$. Кількість частинок у стані «1» позначимо n, а у стані «2» – n'. При цьому $n+n'=N$. Імовірність того, що із N частинок певна кількість (n штук) буде мати задані властивості (наприклад, відповідати стану «1», чи мати спіни "вгору") буде дорівнювати

$$P_N(n)=\frac{N!}{n!(N-n)!}p^n(1-p)^{N-n}. \qquad (3.1)$$

Функція $P_N(n)$ називається ***біноміальним розподілом***. Така назва пов'язана із математичною ***теоремою розкладу біному*** , яка має вигляд

$$(p+q)^N=\sum_{n=0}^{N}\left(\frac{N!}{n!(N-n)!}p^n q^{N-n}\right) \quad . \qquad (3.2)$$

В частковому випадку $p+q=1$ цей розклад переходить в умову нормування

$$\sum_{n=0}^{N} P_N(n) = 1 \ . \tag{3.3}$$

Скориставшись ***формулою Стерлінга***,

$$n! \cong \sqrt{2\pi n} \cdot n^n \exp\left[- n + \frac{1}{12n} \right] \tag{3.4}$$

можна перетворити $P_N(n)$ і одержати

$$P_N(n) \cong P(n_0) \exp\left[- \frac{(n - n_0)^2}{2Npq} \right], \tag{3.5}$$

де

$$P(n_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}}, \quad n_0 \cong Np, \quad q = 1 - p, \quad (n_0, \ N >> 1) \ . \tag{3.6}$$

Цей випадок відповідає ***розподілу Гауса*** з напівшириною розподілу $\delta n_0 = \sqrt{\left\langle (n - n_0)^2 \right\rangle} \cong \sqrt{2Npq}$.

У випадку малих ймовірностей $p << 1$ і малих чисел $n << N$ із біноміального розподілу випливає:

$$P_N(n) \cong \frac{(Np)^n}{n!} \exp(- Np) . \tag{3.7}$$

Якщо вимірювання проводяться послідовно у часі через однакові проміжки Δt, то доцільно покласти $t = N \Delta t$. При цьому $Np = \lambda t$ (λ – коефіцієнт пропорційності). Вводячи в (20) відповідні переозначення отримуємо частковий випадок (7) – ***розподіл Пуассона*** (Poisson S.D., 1837)

$$P_n(t) = \frac{(\lambda t)^n}{n!} \exp(- \lambda t), \tag{3.8}$$

який визначає ймовірність того, що за час "t" трапиться рівно "n" подій. Фізичний зміст параметра λ – середня кількість подій за одиницю часу.

Як відомо з квантової механіки, усі частинки поділяються на два класи за ознакою величини спіну. Частинки, що мають цілий спін, називаються ***бозонами***, а частинки, які мають напівцілий спін – ***ферміонами.*** Особливістю квантової механіки є ***принцип нерозрізнюваності частинок***. У відповідності із цим принципом ми не можемо перенумерувати мікрочастинки і потім прослідкувати за їх рухом. Але можна визначити кількість частинок n_k у заданому стані k . Кількість бозонів у фіксованому стані (із заданими квантовими числами) нічим не обмежена:

$$n_k = 0, 1, 2, \ldots \infty \quad \text{для} \quad S = \hbar p, \quad \text{де } p \text{ – ціле число} \qquad (3.9)$$

Ферміони підпорядкуються ***принципу заборони Паулі*** (1925 р.), відповідно до якого: “В стані із заданим ***повним набором*** квантових чисел “k” може знаходитися не більше однієї частинки з напівцілим спіном”, тобто

$$n_k = 0,1 \quad \text{для } S = \frac{\hbar}{2}(2p+1), \text{ де } p \text{ – ціле число.} \qquad (3.10)$$

Принцип Паулі, що вперше було встановлено для електронів, справедливий як для заряджених, так і для незаряджених частинок (наприклад, нейтронів в ядрі).

За означенням ***орбіталлю*** називається розв'язок $\Psi_{\tilde{k}}(\vec{r})$ одночастинкового рівняння Шредінгера**,** яке можна задати ***повним набором квантових чисел***

$$\tilde{k} = (a_k, b_k, \ldots). \tag{3.11}$$

Ознакою повноти є виконання умови

$$\Omega(\tilde{k}) = 1 \tag{3.12}$$

для всіх можливих $\tilde{k}$. Для багаточастинкової задачі вводиться поняття "***стан орбіталі***", яке включає в себе крім переліку квантових чисел "$\tilde{k}$" ще кількість частинок $n_{\tilde{k}}$ на цій орбіталі.

Позначення багаточасткових станів $k = \left(\tilde{k}, n\left(\tilde{k}\right)\right)$ включає в себе наступну інформацію: орбіталь $\tilde{k}$ і число частинок на цій орбіталі $n(\tilde{k})$. Для багаточастинкових станів означення повноти аналогійне (4):

$$\Omega(k) = \Omega(\tilde{k}, n\left(\tilde{k}\right)) = 1. \tag{3.13}$$

Імовірності появи k-того (багаточастинкового) стану записується у вигляді:

$$P(k) = C_0 \exp\left[\frac{n_k \mu - E_k}{k_0 T}\right], \quad C_0 = \frac{1}{Z(\mu, T)}\ . \tag{3.14}$$

(для скорочення запису перепозначено: $n_k \equiv n\left(\tilde{k}\right)$). В (3.14) введено так звану ***велику статистичну суму*** (ВСС):

$$Z(\mu, T) = \sum_p \exp\left[\frac{n_p \mu - E_p}{k_0 T}\right], \tag{3.15}$$

де індекс p перебігає усі можливі стани системи A і включає в себе повний набір квантових чисел $p=\{p_1,p_2,p_3,...\}$. Стани термостату враховуються в (3.14) тільки через параметри μ і T. Розподіл (3.14) називається ***великим канонічним розподілом Гібса.***

У деяких випадках велику статистичну суму доцільно записувати у такому вигляді

$$Z(\mu,T)=\sum_m \exp\left[\frac{n_m\mu-E_m}{k_0T}\right]\Omega(m), \qquad (3.16)$$

де m – ***неповний набір квантових чисел***, а $\Omega(m)$ - ступінь виродженні стану m .

Справедливе таке узагальнююче твердження: **Знаючи ВСС, можна знайти будь-яку термодинамічну функцію.**

Середнє (по ансамблю) число частинок в стані $\tilde{k}$ для "системи A" називається ***заселеністю стану*** (позначається $f(\tilde{k})$) і для випадку статистики Фермі дорівнює:

$$f(\tilde{k})=\frac{1}{\exp\left[\frac{E(\tilde{k})-\mu}{k_0T}\right]+1} \qquad (3.17)$$

Ця формула називається ***розподілом Фермі-Дірака*** (1926 р.). Зауважимо, що розподіл (3.17) застосовується для систем, які обмінюються частинками (наприклад, електронами) з термостатом (тобто з іншими атомами або з іншими станами

атома, що досліджується). Хімічний потенціал $\mu = \mu(T)$ звичайно знаходять із умови збереження кількості частинок

$$\sum_{\tilde{k}} f\left(\tilde{k}\right) = N^* \quad , \tag{3.18}$$

де $N*$ – повна кількість частинок в системі (сума береться по всім орбіталям). Вільну орбіталь в системі, де майже всі орбіталі зайняті, звичайно називають "***діркою***".

Середня кількість бозонів на окремій орбіталі

$$f(\tilde{k}) = \frac{1}{\exp\left[\dfrac{E(\tilde{k}) - \mu}{k_0 T}\right] - 1} \tag{3.19}$$

називається ***функцією розподілу Бозе – Ейнштейна***. Спеціально підкреслимо, що розподіл (3.19) визначає середню кількість частинок не при одній енергії, а в одному стані (енергетичні рівні можуть бути виродженими). Хімічний потенціал μ, який входить до розподілу Бозе звичайно знаходять із умови зберігання повної кількості частинок (3.18).

Розподіл Бозе можна застосувати для дослідження випромінювання абсолютно чорного тіла (АЧТ) при температурі Т. Властивості АЧТ має, наприклад, замкнений резонатор із маленьким отвором для виходу випромінювання.

Можливі стани електромагнітного поля ("орбіталі") $\tilde{k} = \{k_x, k_y, k_z, s\}$ визначаються хвильовим вектором $\vec{k}$ і поляризацією s. Для фотонного поля хімічний потенціал $\mu = 0$.

Спектральна густина електромагнітної енергії АЧТ визначається ***формулою Планка*** (1900 р.).

$$\rho(\omega)=\frac{\hbar}{\pi^2}\left(\frac{\omega}{c}\right)^3\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_0T}\right)-1}\ . \qquad (3.20)$$

Звернемо увагу на одну особливість. Загальне число фотонів N^* у резонаторі не є сталою величиною, а залежить від температури системи. Тому рівність (3.18) для визначення хімічного потенціалу застосовувати не можна.

Задачі

Ферміони

300. Для ідеального газу, що описується статистикою Фермі-Дірака, визначити флуктуацію числа частинок на фіксованій орбіталі.

301. Для системи ферміонов на фіксованій орбіталі виразити $\langle\Delta n^3\rangle$ через середню кількість частинок $\langle n\rangle$.

302. Визначити величину $\langle\Delta N^4\rangle$ для ідеального газу, що описується статистикою Фермі-Дірака. Всі частинки знаходяться на одній фіксованій орбіталі при температурі T. Позначено $\Delta N = N-\overline{N}$, $\overline{N}\equiv\langle N\rangle$.

303. Частинка описується статистикою Фермі-Дірака. Знайти для неї $\left\langle (\Delta E)^2 \right\rangle$. Всі частинки знаходяться на одній фіксованій орбіталі при температурі *T*.

304. Частинка описується статистикою Фермі-Дірака. Знайти для неї $\left\langle (\Delta E)^3 \right\rangle$. Всі частинки знаходяться на одній фіксованій орбіталі при температурі *T*.

305. Частинка в стані $\tilde{k}$ описується статистикою Фермі-Дірака. Знайти для неї $\left\langle (\Delta E)^4 \right\rangle$. Температуру T та всі параметри частинки (енергетичні рівні $E_{\tilde{k}}$ та ін.) вважати заданими. Окремо розглянути випадок $(E_{\tilde{k}} - \mu)/k_0 T >> 1$. Всі частинки знаходяться на одній фіксованій орбіталі.

306. Використовуючи розподіл Ферми, визначити тиск в електронному газі, за умови, що температура газу рівна *T*.

307. Знайти загальну енергію E_S електронів у шматку металу розміром $L_x \times L_y \times L_z$ при температурі *T* (всього є N_0 електронів).

Бозони

308. Визначити $\left\langle (N)^2 \right\rangle$ для ідеального газу, що описується статистикою Бозе-Ейнштейна. Всі частинки знаходяться на одній фіксованій орбіталі при температурі T.

309. Визначити $\left\langle (N)^3 \right\rangle$ для ідеального газу, що описується статистикою Бозе-Ейнштейна. Всі частинки знаходяться на одній фіксованій орбіталі при температурі T.

310. Визначити величину $\left\langle (N)^4 \right\rangle$ для ідеального газу, що описується статистикою Бозе-Ейнштейна. Всі частинки знаходяться на одній фіксованій орбіталі при температурі T.

311. Частинка описується статистикою Бозе-Ейнштейна. Знайти для неї $\left\langle (\Delta E)^2 \right\rangle$. Всі частинки знаходяться на одній фіксованій орбіталі при температурі T.

312. Частинка описується статистикою Бозе-Ейнштейна. Знайти для неї $\left\langle (\Delta E)^3 \right\rangle$. Всі частинки знаходяться на одній фіксованій орбіталі при температурі T.

313. Частинка описується статистикою Бозе-Ейнштейна. Знайти для неї $\left\langle (\Delta E)^4 \right\rangle$. Температуру T та всі параметри частинки (енергетичні рівні E_n та ін.) вважати заданими. Окремо розглянути випадок $(E_n - \mu)/k_0 T >> 1$. Всі частинки знаходяться на одній фіксованій орбіталі.

314. Знайти внутрішню енергію ідеального газу фотонів при температурі *T*.

315. Для рівноважного теплового випромінювання знайти ентальпію *H* при температурі *T*.

316. Для рівноважного теплового випромінювання знайти ентропію S при температурі *T*.

317. Визначити для рівноважного випромінювання при температурі *T* величини термодинамічний потенціал гіббсв G.

318. Вільна енергія газу фотонів дорівнює $F = T \cdot \sum_i \ln\left[1 - \exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_0 T}\right)\right]$, де ω_i – частоти фотонів, T – температура. Густина енергетичних станів $D(\varepsilon) = V^2\varepsilon^2/\left(\pi^2\hbar^2c^3\right)$,

де V – об'єм, ε – енергія фотона, c – швидкість світла. Знайти тиск фотонного газу.

Глава 4. Ентропія

За означенням ентропія S вводиться як логарифмічна характеристика кількості доступних станів Ω, а саме

$$S = k_0 \ln \Omega \ . \tag{4.1}$$

Фізична трактовка ентропії – міра безладу (невизначеності) системи. Перша похідна від ентропії

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_0 = \frac{1}{T}, \tag{4.2}$$

в умовах термодинамічної рівноваги визначає ***температуру системи***.

Ентропія S, що введена як функція числа доступних станів, є однозначною характеристикою системи, для якої завжди можна скласти повний диференціал dS. Останній може бути пов'язаний із тепловою частиною енергії

$$đQ = T\,dS, \tag{4.3}$$

що фігурує у першому законі термодинаміки. Зрозуміло, що $đQ$, вже не є повним диференціалом, тому що в нашому випадку температура T може залежати від декількох змінних

(наприклад, ентропії S і однієї з “механічних змінних” $M = \{V, P\}$).

Як показали експериментальні дослідження, основний стан фізичних об'єктів при дуже малих температурах є невиродженим. Це спостереження теоретично узагальнюється на всі можливі випадки і формулюється у вигляді постулату:

При темпаратурі абсолютного нуля основний стан всіх фізичних систем є невиродженим, тобто

$$\Omega(T = 0) = 1 \tag{4.4}$$

Із цієї гіпотези і означення (4.1) випливає, що в основному стані ентропія довільної системи дорівнює нулю:

$$S(T = 0) = 0\,. \tag{4.5}$$

Останнє твердження можна розглядати як один із варіантів формулювання ***третього початку термодинаміки.***

Можна показати, що в загальному випадку ентропія вирається через імовірності w_n знаходження системи у станах n:

$$S = -k_0 \sum_n w_n \ln w_n \tag{4.6}$$

Остання формула зветься ***означенням ентропії за Больцманом***.

Статистична сума визначає усі термодинамічні характеристики системи, в тому числі і ентропію:

$$S = k_0 \frac{\partial}{\partial T}(T \ln Z)_V\,. \tag{4.7}$$

Поняття ентропії може бути узагальнено для характеристики невизначеності стану довільних систем, зокрема – інформаційних. Використовуються такі означення:

- ***Бінарна інформація***[1]- це повідомлення типу «так»-«ні» (або «0»-«1», "+" / "–" і т.д.).
- ***Одиниця бінарної інформації*** (тобто одна відповідь «так/ні») називається ***біт***.
- ***Кількість бінарної інформації*** характеризує певним чином середньою кількість спроб «так»-«ні» для пошуку невідомого (тобто вимірюється в бітах).

Промоделюємо доступні стани системи набором N однакових лунок, в яких розміщена одну частинку. Імовірність знайти цю частинку в одній із лунок $w_n = 1/N$, тобто однакова для всіх лунок. Для такої задачі обидва означення (4.1) та (4.6) призводять до однакового результату

$$S = k_0 \ln N \ . \tag{4.8}$$

Можна поставити питання: “Скільки (в середньому) елементарних дослідів $\langle I(N) \rangle$ треба зробити, щоб маючи тільки відповіді типу “так – ні” знайти частинку, заховану в одній з N лунок?” Як відповідь на це питання Р.Хартлі (R.V.Hartley[2], 1928) запропонував формулу для середньої кількості запитів (бінарної інформації):

[1] Заради скорочення слово «бінарний» прийнято опускати. В теорії інформації також використовується термін «бінарне повідомлення».
[2] R.V.Hartley. Bell.Sys.Tech.J. v.7, p.535 (1928).

$$I_H(N) = \log_2 N . \tag{4.9}$$

Зрозуміло, що визначена таким чином кількість інформації пропорційна ентропії :

$$S = (k_0 \ln 2) \cdot I_H . \tag{4.10}$$

Можна розглянути більш загальну задачу: в різних станах n система може перебувати із різною імовірністю w_n . Вирішується питання: скільки (в середньому) елементарних запитів I (типу «так-ні») треба задати[1], щоб гарантовано визначити стан системи (серед усіх можливих) ? Відповідь на поставлене питання дає ***формула Шеннона***[2] (C.Shannon, 1947)***:***

$$I = -\sum_{m=1}^{M} w_m \cdot \log_2 w_m . \tag{4.11}$$

Це означення з точністю до сталого множника відповідає формулі ентропії за Больцманом (4.6).

Підкреслимо, що означення (4.9) є тим більш точним, чим більше N. У випадку однаково імовірних припустимих станів (наприклад, сукупність однакових лунок) оптимальний алгоритм пошуку реалізованого стану (місце перебування захованої частинки) пов'язаний із можливістю ділення усієї сукупності рівноімовірних станів на дві частини за якимось ознаками (наприклад: «права-ліва» частини, «парні-непарні» номери, тощо).

[1] При оптимальному, тобто самому економному, алгоритмі пошуку.
[2] C.Shannon. Bell.Sys.Tech.J. v.27, h.379, (1948).

Відносно однієї із частин ставиться питання, що вимагає отримання бінарної інформації (тобто, відповіді «так-ні»). Далі все повторюється для тієї частини системи, яка є суттєвою для поставленої задачі (наприклад, відкидається та половина лунок, де завідомо немає захованої частинки) і так далі.

Ведемо формальну величину $dQ = T \cdot dS$ і будемо розглядати її як міру витрат теплоти у системі. Користуючись означеннями (4.10) можна записати

$$\frac{dQ}{dI} = (k_0 T \ln 2) \ . \qquad (4.12)$$

Остання формула має таку трактовку[1]: на здобуття одиниці інформації в системі, що знаходиться при температурі T, треба витратити енергію не меншу ніж $< \Delta E_1 >= k_0 T \cdot \ln 2$.

[1] L.Brilluin,Science and information theory. Acad.Press Inc., N.Y.-London, 1962.

Задачі

400. Знайти Больцманівську ентропію для системи, що характеризується зміною "x", якщо відомо, що розподіл густини імовірності в області $-\infty < x < +\infty$ описується функцією:

$$w(x) = \left(2ps^2\right)^{-1/2} \exp\left(-x^2/2s^2\right).$$

401. Знайти Больцманівську ентропію для системи, що характеризується змінною "x", якщо відомо, що розподіл густини імовірності описується функцією:

$$w(x) = \left(C_0 x^2\right)^{-1/2} \exp\left(-x^2/2s^2\right).$$

402. Нехай $w(x)$ – деякий розподіл густини імовірності. Знайти явний вигляд $w(x)$, якщо відомо, що ця величина відповідає максимуму ентропії Больцмана при додатковій умові: середнє значення $\langle x \rangle = const$.

403. Нехай $w(x)$ – деякий розподіл густини імовірності. Знайти явний вигляд $w(x)$, якщо відомо, що ця величина відповідає максимуму ентропії Больцмана при додатковій умові: середнє значення $\langle x^2 \rangle = const$.

404. Класична система має неперервний енергетичний спектр в області енергій $0 \le E < \infty$. Густина спектру (аналог степені виродження для випадку дискретного спектру) є константою: $g(E) = const$. Знайти ентропію цієї системи.

405. Нехай $w(x)$ – деякий розподіл густини імовірності. Знайти явний вигляд $w(x)$, якщо відомо, що ця величина відповідає максимуму ентропії Больцмана при додатковій умові: $\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle = const$.

406. Знайти ентропію гармонічного осцилятора із резонансною частотою ω_0 при температурі T.

407. Ентропія деякої системи, що має об'єм V і перебуває при температурі T, визначається формулою $S = A + B\ln(VT^3)$ (A, B - константи системи). Знайти: на яку величину ΔP зміниться тиск в такій системі, якщо температура підвищиться на ΔT при фіксованому об'ємі V?

408. Ентропія деякої системи дорівнює $S = A + B\ln(VT^3)$. Знайти внутрішню енергію E такої системи та відношення C_p / C_V.

409. Ентропія деякої системи, що має об'єм V і перебуває при температурі T, визначається формулою $S = A + B\ln\left(VT^3\right)$. Знайти вільну енергію та тиск в такій системі.

410. Ентропія деякої системи дорівнює $S = A + B\ln\left(V^2T^3\right)$. Знайти внутрішню енергію E такої системи, тиск в системі та відношення C_p / C_V.

411. В об'ємі V знаходиться N молекул при температурі T. Кожна молекула має лише 2 енергетичних рівні: $E_0 = 0$ та $E_1 > 0$. Знайти ентропію *S* цієї системи.

412. В об'ємі V знаходиться N молекул при температурі T. Кожна молекула має лише 2 енергетичних рівні: $E_0 = 0$ та $E_1 > 0$. Знайти $\left\langle (\Delta S)^2 \right\rangle$ для цієї системи.

413. Система має енергетичні рівні $E = b \cdot n$ (де $n = 0,1,2,3,\ldots\infty$) і знаходиться при температурі T. Всі енергетичні рівні цієї системи є не виродженими. Знайти ентропію цієї системи.

414. Класична система має неперервній енергетичний спектр в області енергій $0 \le E < \infty$. Густина спектру (аналог ступеня

виродження для випадку дискретного спектру) $g(E) = const \cdot E^2$. Знайти ентропію цієї системи.

415. Знайти ентропію абсолютно чорного тіла при температурі T.

416. Довести, що для системи в термостаті виконується таке співвідношення: $S = \frac{\partial}{\partial T}(X \ln Z)_V$. Виразити функцію X через параметри системи.

417. Два ідеальних гази займають однакові об'єми $V_1 = V_2$ і розділені між собою перегородкою. Кожний газ містить однакову кількість частинок $N_1 = N_2$. Тиск першого газу P_1, другого $P_2 \geq P_1$. Температури обох газів однакові. Якщо перегородку прибрати, гази змішаються і з часом досягнуть нового рівноважного стану. Знайти зміну ентропії, обумовлену об'єднанням газів. Прокоментувати частковий випадок $P_1 = P_2$.

418. Знайти ентропію речовини, яка описується рівнянням $V = V_0[1 + \alpha(T - T_o)]$, $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = O$, $C_P = const$.

419. Визначити зміну ентропії, що виникає внаслідок випадкових коливань математичного маятника масою m довжиною L при температурі T.

420. Знайти ентропію ідеального двохатомного газу типу "жорсткий ротатор" при температурі T.

Глава 5. Термодинамічні флуктуації

Випадкові (нерегулярні) відхилення від середнього значення називаються ***флуктуаціями***. Міру (характерну величину) флуктуацій називають ***дисперсією***. Лінійною мірою розкиду значень фізичної величини u є ***середньоквадратична дисперсія***

$$\Delta u = \sqrt{\overline{(\Delta u)^2}}\,, \tag{5.1}$$

де

$$\overline{(\Delta u)^2} = \overline{(u - \overline{u})^2}\,. \tag{5.2}$$

Очевидно, що

$$\overline{(\Delta u)^2} = \overline{u^2} - (\overline{u})^2 \geq 0\,. \tag{5.3}$$

Середньоквадратична флуктуація дорівнює нулю тільки в тому випадку, коли змінна u приймає лише одне значення: $u = \overline{u}$. Для випадку $\overline{u} \neq 0$ може бути введено поняття ***відносної дисперсії*** [1] $\dfrac{\Delta u}{\overline{u}}$.

Якщо система складається з N незалежних частин, то відносна флуктуація будь якої адитивної функції $M = \sum_n^N \mu_n$ буде в $\sqrt{N}$ разів меньше, ніж відносна флуктуація $\Delta\mu_1$ для однієї частини:

[1] Від (англ.): Relative dispersion. Також називається відносною флуктуацією.

$$\frac{\Delta M}{M} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}\left(\frac{\Delta\mu_1}{\overline{\mu}_1}\right), \tag{5.4}$$

де μ_n - відповідна характеристика однієї частини системи, а $\overline{\mu}_n$.- її середнє значення (всі частини – однакові).

В межах теорії ймовірностей розподіл $p(u)$ – то найбільш повна характеристика системи. Вона визначає сукупність нескінченої кількості моментів вищих порядків

$$M_n = \int p(u)u^n\,du \tag{5.5}$$

та центральних моментів *n* – того порядку

$$\Delta M_n = \overline{\Delta u^n} = \int p(u)(u-\overline{u})^n\,du\,. \tag{5.6}$$

Знаходження середнього значення довільної (достатньо гладкої) функції $\bar{f}$ можливо, якщо відомо:

- або розподіл $p(u)$,
- або сукупність моментів M_n $(n = 1,2,3.....\infty)$,
- або середнє значення $\overline{M}$ плюс нескінченна сукупність центральних моментів ΔM_n $(n \geq 2)$.

  У загальному випадку інтеграли

$$\overline{u^n} = \int u^n p(u)du, \quad \overline{\Delta u^n} = \int (u-\overline{u})^n p(n)du \tag{5.7}$$

при великих "n" можуть розбігатися. Тому моменти (центральні моменти) вищих порядків можна вводити тільки для таких класів функцій $p(u)$, які при $|u| \to \infty$ спадають не повільніше, ніж

експонента $\exp(-a|u|)$. Відзначимо, що всі основні статистичні розподіли задовольняють останній умові.

Зрозуміло, що опис системи за допомогою тільки середнього значення $\bar{u}$ та середньоквадратичного розкиду $\overline{\Delta u^2}$ не дає повної інформації про властивості розподілу ймовірностей $p(u)$. Серед більш складних характеристик найбільш вживаними є такі:

- асиметрія розподілу

$$\overline{\Delta u^3} = \overline{(u-\bar{u})^3}, \tag{5.8}$$

- коефіцієнт ексцесу

$$Q = \frac{\overline{\Delta u^4}}{\left(\overline{\Delta u^2}\right)^2}, \tag{5.9}$$

Останній характеризує сплощення верхівки функції розподілу.

Розглянемо замкнену (консервативну) систему A^* з енергією E^*, яку розміщено в межах об'єму V^* і яка складається із N^* частинок. Розділимо цю систему на дві частини A і A', які складаються із N та N' компактно розміщених частинок. Останні займають об'єми V і V' відповідно. Завдяки руху частинок об'єми, що вміщують частинки, можуть динамічно змінюватись (флуктуювати). Але при цьому повинні виконуватись умови зберігання:

$$E^* = E + E' = const_1, \quad V^* = V + V' = const_2. \tag{5.10}$$

Тут зірочка * означає величини, що відносяться до системи A^* в цілому, штрих – до термостата A'; без цих позначок – до малої підсистеми A, що є об'єктом дослідження.

Надалі вважаємо, що підсистема A (будемо називати її «об'єкт») набагато менша, ніж термостат, тобто

$$N << N', \quad V << V', \quad E << E'. \tag{5.11}$$

Оскільки дифузійного контакту нема, величини $N = const_1$, $N' = const_2$ в процесі флуктуацій не змінюються. Загальна формула для ймовірності флуктуацій цих термодинамічних величин, що мають змогу змінюватись у вищезазначених умовах може бути записана у вигляді:

$$\Delta w_N = A_N \cdot \exp\left[\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2k_0 T_0}\right], \quad (N = const). \tag{5.12}$$

де $\Delta X = X - \overline{X}$ (тут X означає одну із термодинамічних величин: P, V, T або S, $\overline{X}$ - середнє значення обраної величини). У формулі (5.12) нижній індекс N нагадує, що система A визначається шляхом фіксації деякого об'єкта, що складається із $N = const$ частинок (A_N - константа нормування). При флуктуаціях зберігаються лише середні значення $\overline{X}$, але сама величина X може стохастично змінюватись.

Можна розглянути іншу постановку задачі: зафіксуємо у просторі об'єм $V = const$, а кількість частинок у ньому N буде флуктуювати завдяки наявності дифузійного контакту.

Ймовірність флуктуацій в умовах фіксованості об'єму визначається іншим чином:

$$\Delta w_V = A_V \cdot \exp\left[- \frac{\Delta\mu\, \Delta N + \Delta T\, \Delta S}{2k_0 T} \right], \quad (V = const) . \quad (5.13)$$

(A_V - константа нормування). Зауважимо, що формули (5.12), (5.13) описують флуктуації термодинамічних параметрів при взаємовиключних постановках задач: або фіксується кількість частинок (тоді об'єм, який вони займають, може флуктуювати), або навпаки – фіксується об'єм, а кількість частинок, що до нього потрапляє, може бути змінною величиною. Одночасна флуктуація і об'єму і кількості частинок робить задачу невизначеною з фізичної точки зору.

Користуючись загальними формулами (5.12), (5.13) можна знайти флуктуації різних термодинамічних величин. Для цього достатньо перетворити ці вирази до такої форми, де у явному вигляді фігурують незалежні між собою флуктуації двох величин. Дійсно, якщо макроскопічна підсистема (A) складається із сукупності дуже великої кількості незалежних величин (частинок), то флуктуації однієї величини повинні бути розподілені за Гаусовим законом

$$\Delta w(X) \sim \exp\left(-\frac{\Delta X^2}{2a_X^2} \right) . \quad (5.14)$$

Якщо флуктують дві незалежні величини, то

$$\Delta w(X,Y) \sim \exp\left(-\frac{\Delta X^2}{2a_X^2} - \frac{\Delta Y^2}{2a_Y^2}\right). \qquad (5.15)$$

Тут X, Y означає пару термодинамічних змінних, одна із яких належить до механічних параметрів (об'єм V, або тиск P), а інша – до термодинамічних (тобто температура T, або ентропія S). Якщо звести (5.12), (5.13) до вигляду (5.15) то знаменники будуть мати фізичний сенс - середньоквадратична дисперсія відповідних величин: $a_X = \sqrt{(X - \overline{X})^2}$, $a_Y = \sqrt{(Y - \overline{Y})^2}$.

Задачі

500. Знайти середньоквадратичну флуктуацію відхилення струни довжиною *L*, як функцію координат точки на струні. Вважати, що сила натягу струни відома. Температура системи *T*.

501. Вважаючи незалежними змінними параметри T та V, знайти $<(\Delta T)^2>$ та $<(\Delta V)^2>$ в рівноважному стані.

502. Вважаючи незалежними змінними параметри T та V, знайти $<\Delta P \Delta S>$ в рівноважному стані.

503. Вважаючи незалежними змінними параметри P та S, знайти $\langle(\Delta P)^2\rangle$ та $\langle(\Delta S)^2\rangle$ в рівноважному стані.

504. Вважаючи незалежними змінними параметри P та S, знайти $\langle\Delta T\Delta V\rangle$ в рівноважному стані.

505. Знайти середньо-квадратичну флуктуацію енергії в рівноважному стані, вважаючи незалежними змінними параметри *P* та *S*.

506. Вважаючи незалежними змінними параметри T та V, знайти $\langle\Delta P\Delta T\rangle$ в рівноважному стані.

507. Вважаючи незалежними змінними параметри P та S знайти $\langle\Delta P\Delta V\rangle$ в рівноважному стані.

508. Вважаючи незалежними змінними параметри T та V, знайти $\langle\Delta S\Delta V\rangle$ в рівноважному стані.

509. Вважаючи незалежними змінними параметри P та S, знайти $\langle\Delta S\Delta T\rangle$ в рівноважному стані.

510. Знайти границю чутливості дзеркального гальванометра з модулем пружності нитки рівним α. Температура гальванометра T.

511. Знайти значення найменшої маси, яку можна виміряти пружинними вагами. Коефіцієнт пружності пружини рівний β. Температура системи T.

512. Знайти середню енергію атома ідеального газу при температурі T.

513. Знайти середній квадрат енергії атома ідеального газу при температурі T

514. Знайти середній квадрат флуктуації енергії атома ідеального газу при температурі T

515. Знайти середній квадрат флуктуації швидкості молекул ідеального газу при температурі T.

516. Знайти абсолютну та відносну флуктуації енергії в ізотермічній системі за умов справедливості канонічного розподілу Гібса.

517. Знайти відносну флуктуацію енергії в ідеальному газі.

518. Показати, що для розподілу Гауса виконується співвідношення $<x^4>=A<x^2>^2$. Знайти величину А.

519. Для ідеального класичного газу знайти флуктуацію тиску $<(\Delta P)^2>$. Вважати, що газ складається з N частинок, його температура T.

520. Знайти середньо-квадратичну флуктуацію густини частинок в однорідній системі при сталій температурі.

521. Знайти флуктуацію температури $<(\Delta T)^2>$ в однорідній системі за умови збереження об'єму.

522. Знайти флуктуацію тиску $<(\Delta P)^2>$ в однорідній системі при постійній ентропії.

523. Знайти флуктуацію густини струму термоелектронної емісії $<(\Delta j)^2>$ при середньому значенні густини $< j >= e_0 n_0 v_0 = const$.

524. Для ідеального газу в полі сили тяжіння дослідити залежність від висоти відносної флуктуації кількості

частинок, які припадають на елемент об'єму ΔV . Вважати, що температура газу T не залежить від висоти.

525. Знайти середній квадрат флуктуації кількості частинок для розподілу Пуассона.

526. Знайти флуктуацію енергії та числа квантів електромагнітного поля із заданою частотою, якщо густина середньої енергії поля $\langle E \rangle = E_0 = const$.

527. У заповненій газом посудині об'єму V виділена маленька комірка об'ємом $\Delta V << V$. Знайти флуктуацію густини газу в цій комірці при температурі T_0 та тиску P_0.

528. Знайти середньо-квадратичну флуктуацію заряду на одній з обкладинок конденсатора, замкнутого на певний опір R. Ємність конденсатора C.

529. Знайти середньо-квадратичну флуктуацію струму $\langle (\Delta j)^2 \rangle$ в електричному колі з самоіндукцією L при температурі T.

530. Знайти середній квадрат флуктуації енергії у рамках термодинамічної теорії флуктуацій, використовуючи ізотермо-ізобаричний ансамбль.

Глава 6. Термодинамічні характеристики фізичних систем

Нагадаємо деякі означення: ***Квазістатистичні процеси*** – то зміни стану, які протікають настільки повільно, що в будь-який момент часу система знаходиться як завгодно близько до стану рівноваги.

Адіабатичною взаємодією називається взаємодія термічно ізольованих систем [1].

Механічними параметрами називаються такі, що можуть бути вимірені найпростішими механічними інструментами – лінійкою, манометром і т.ін.

Роботою називається передача енергії, що пов'язана лише із зміною механічних параметрів системи.

Теплотою називається енергія, що передається між макросистемами на мікроскопічному рівні і не пов'язана із виконанням макроскопічної роботи (тобто механічні параметри системи при цьому не змінюються).

[1] Походить від грецького a = не + dia = через + bainein = проходити.

Перший закон термодинаміки стверджує, що зміна енергії системи ΔE в будь якому термодинамічному процесі складається із двох частин:

$$\Delta E = \Delta W + \Delta Q . \qquad (6.1)$$

Цей закон склався історично і відбиває різні експериментальні методи вимірювання роботи (ΔA) і теплоти (ΔQ). Останнє пов'язано з тим, що не існує практичного обладнання для вимірювання повної енергії системи, розташованої в термостаті. Зрозуміло, що перший закон термодинаміки можна застосовувати на масштабах не менших ніж фізично нескінченно малий об'єм.

Крім наведених вище формулювань можна використовувати ще одну класифікацію, що враховує різницю характеру руху частинок (атомів, молекул) газу. А саме:

Робота (макроскопічна) – то передача енергії, що пов'язана із скорельованим (упорядкованим) рухом молекул газу.

Теплота – то передача енергії, що зв'язана із нескорельованим (неупорядкованим) рухом молекул газу.

Середня енергія системи може бути записана в стандартному вигляді

$$< E >= \sum_n w_n E_n \ , \qquad (6.2)$$

(надалі кутові дужки, що означають операцію усереднення, будемо опускати). Для малих (але кінцевих) змін стану

отримуємо: $\Delta E = \sum_n w_n \Delta E_n + \sum_n E_n \Delta w_n$. Аналіз (6.1), (6.2) дозволяє записати вирази для

– роботи: $$\Delta W = \sum_n w_n \Delta E_n \quad , \tag{6.3}$$

– теплоти: $$\Delta Q = \sum_n E_n \Delta w_n \quad . \tag{6.4}$$

через мікро-характеристики – енергії станів та імовірності перебування в цих станах.

При нескінченно малій зміні початкового стану системи, відповідна зміна енергії може бути записана у такому вигляді:

$$dE = đW + đQ\,, \quad đW = \sum_n w_n dE_n \;,\; đQ = \sum_n E_n d w_n\,. \tag{6.5}$$

Тут символ "перекреслене d " відбиває ту особливість, що величини $đW$, $đQ$ не є повними диференціалами. Це пов'язано із неможливістю введення однозначних функцій окремо для роботи і теплоти, тому що ці величини залежать від шляху переходу між початковим і кінцевим станами.

Робота, що виконується над газом

$$đW = -P \cdot dV \tag{6.6}$$

У відповідності з (6.6) можна зробити висновки: якщо газ розширюється (тобто $dV > 0$), то $dW = dE < 0$, так як запас внутрішньої енергії газу зменшується. Якщо ж газ стискається зовнішніми силами ($dV < 0$), то $dW = dE > 0$ – енергія в газі накопичується (нагадаємо ще раз, що тут розглядається випадок адіабатичних процесів $dQ = 0$).

Передачу тепла можна пов'язати із зміною ентропії :

$$đQ = T \cdot dS . \tag{6.7}$$

При цьому вигляд повного диференціалу внутрішньої енергії системи (6.5)

$$dE = T\,dS - PdV . \tag{6.8}$$

визначає "природні" змінні, в яких задається енергія. Це ентропія S і об'єм V. Розглядаючи енергію E в таких змінних, запишемо повний диференціал в стандартій формі:

$$dE(S,V) = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV \tag{6.9}$$

Із порівняння (6.8) і (6.9) безпосередньо випливає зв'язок між характеристиками системи і похідними від енергії:

$$T(S,V) = +\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V , \quad P(S,V) = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \quad . \tag{6.10}$$

Одержані таким чином співвідношення правлять за ***рівняння стану системи***.

Робота, що виконується в адіабатичних процесах (тобто при постійній ентропії) пов'язана із зміною внутрішньої енергії системи:

$$W_S = -\int_{V_0}^{V_1} P(S_0,V)\,dV = E(S_0,V_1) - E(S_0,V_0). \tag{6.11}$$

Енергія E відрізняється від ***вільної енергія*** F (яка також називається ***термодинамічним потенціалом Гельмгольца***)

$$F = E - TS , \tag{6.12}$$

повний диференціал якої

$$dF = -S\,dT - P\,dV\,. \qquad (6.13)$$

Із останнього випливає, що на відміну від внутрішньої енергії E, вільна енергія F повинна розглядатися як функція інших незалежних змінних: T і V. Порівнюючи (6.13) із повним диференціалом

$$dF(T,V) = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV\,, \qquad (6.14)$$

знаходимо новий набір рівнянь стану:

$$S(T,V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P(V,T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \qquad (6.15)$$

Вільна енергія визначає роботу, що виконується системою в ізотермічному процесі (тобто при фіксованому T_0):

$$W_{\text{Ó}} = -\int_{V_0}^{V_1} P(T_0,V)\,dV = F(T_0,V_1) - F(T_0,V_0)\,. \qquad (6.17)$$

Термодинамічний потенціал Гіббса вводиться таким чином: $G = F + PV$. При цьому

$$d\,G = -S\,dT + V\,dP, \qquad (6.18)$$

тобто він задається у змінних T і P. Відповідні рівняння стану:

$$S(T,P) = -\left(\frac{\partial G}{\partial \text{Ò}}\right)_{\text{Ð}}, \quad V(T,P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad . \qquad (6.19)$$

Термодинамічний потенціал $H = E + PV$ називається ***ентальпією***. Для нього

$$dH = TdS + VdP\,, \qquad (6.20)$$

тобто ентальпія задається в змінних S і P. Відповідні рівняння стану

$$T(S,P)=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P,\quad V(S,P)=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S. \tag{6.21}$$

При ізобаричних процесах (тобто при фіксованому тиску P) зміна ентальпії дорівнює кількості теплоти, що поглинається

$$\Delta Q=\int_{S_0}^{S_1} T(S,P_0)\,dS=H(S_1,P_0)-H(S_0,P_0). \tag{6.22}$$

З цієї причини функцію H називають також “тепломісткістю”.

Термодинамічні змінні природним чином розбиваються на 2 групи: механічні: V, P і теплові: T, S. Кожний ТДП залежить тільки від двох змінних: однієї теплової і однієї механічної. Для довідки запишемо розглянуті вище термодинамічні потенціали у зведеному вигляді:

$$\left.\begin{aligned} dE(S,V)&=+TdS-PdV,\\ dF(T,V)&=-SdT-PdV,\\ dH(S,P)&=+TdS-VdP,\\ dG(T,P)&=-SdT-VdP. \end{aligned}\right\} \tag{6.23}$$

Між похідними термодинамічних потенціалів існують взаємозалежності, що випливають із ***співвідношенння Ейлера***. Останнє стверджує, що для коефіцієнтів $A_{x,y}$ функції двох змінних

$$df(x,y)=A_x(x,y)\,dx+A_y(x,y)\,dy \tag{6.24}$$

справедлива рівність

$$\left(\frac{\partial A_x}{\partial y}\right)=\left(\frac{\partial A_y}{\partial x}\right) . \qquad (6.25)$$

Використовуючи співвідношення Ейлера можна знайти:

$$\frac{\partial T(S,V)}{\partial V}=-\frac{\partial P(S,V)}{\partial S}, \qquad (6.26)$$

$$\frac{\partial S(T,V)}{\partial V}=\frac{\partial P(T,V)}{\partial T}, \qquad (6.27)$$

$$\frac{\partial S(T,P)}{\partial P}=-\frac{\partial V(T,P)}{\partial T}, \qquad (6.28)$$

$$\frac{\partial T(S,P)}{\partial P}=\frac{\partial V(S,P)}{\partial S} . \qquad (6.29)$$

Підкреслимо, що всі термодинамічні потенціали можуть бути виражені через статистичну суму Z. Наведемо тільки збірку результатів:

$$\left.\begin{aligned} F &= -k_0 T\,\ell nZ, \\ E &= k_0 T\left(T\frac{\partial}{\partial T}\right)\ell nZ, \\ G &= k_0 T\left(V\frac{\partial}{\partial V}-1\right)\ell nZ, \\ H &= k_0 T\left(T\frac{\partial}{\partial T}+V\frac{\partial}{\partial V}\right)\ell nZ . \end{aligned}\right\} \qquad (6.30)$$

Тиск в системі також може бути знайдено, якщо відома статистична сума:

$$P=k_0 T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T . \qquad (6.31)$$

У відповідності із з***аконом Паскаля*** величина тиску в газі чи рідині не залежить від напрямку.

Важливою обставиною, що виділяє вільну енергію серед інших термодинамічних потенціалів, є те, що F безпосередньо виражається через статистичну суму Z:

$$F = -k_0 T \ln Z . \tag{6.32}$$

Вільна енергія F залежить від температури T. Можна показати, що

$$\frac{\partial F}{\partial T} < 0 . \tag{6.33}$$

Використовуючи (6.32), можна переписати канонічний розподіл Гібса для імовірності знаходження системи в стані "n" в більш компактному вигляді:

$$w_n = \exp\left[\frac{F - E_n}{k_0 T}\right]. \tag{6.34}$$

Позитивною рисою останнього виразу є те, що у виразі для ймовірностей статистична сума вже не фігурує, а енергетичні стани і вільну енергію можна зображати на спільних графіках.

Відзначимо, що для багатокомпонентних систем із змінною кількістю частинок, до правих частин всіх потенціалів (6.30) треба ввести ще доданок $\sum_i \mu_i \, dN_i$ (індекс i нумерує компоненти системи).

Задачі

600. Статистична сума деякої системи дорівнює $Z = AVT^4$. Знайти внутрішню енергію E в такій системі. (A – константа).

601. Статистична сума деякої системи дорівнює $Z = AVT^4$. Знайти тиск в такій системі. (A – константа).

602. Статистична сума деякої системи дорівнює $Z = AV^2T^2$. Знайти внутрішню енергію E такої системи. (A – константа).

603. Статистична сума деякої системи дорівнює $Z = AV^2T^2$. Знайти тиск в системі. (A – константа).

604. Статистична сума деякої системи дорівнює $Z = AV^2T^2$. Знайти відношення C_P/C_V . (A – константа).

605. Статистична сума деякої системи дорівнює $Z = AV^2T$. Знайти внутрішню енергію E такої системи. (A – константа).

606. Статистична сума деякої системи дорівнює $Z = AV^2T$. Знайти тиск в системі . (A – константа).

607. Статистична сума деякої системи дорівнює $Z = AV^2T$. Знайти відношення C_P/C_V . (A – константа).

608. Вільна енергія деякої системи дорівнює $F = k_0 T \ln\left(V T^2\right)$. Знайти відношення C_P / C_V .

609. Знайти рівняння стану для системи, що має вільну енергію $F = AT\left(1 - \ln\left[T / T_0\right]\right) - a/(TV) - RT \ln\left((V - b)/V_0\right)$, (A, T_0, V_0, b – константи системи).

610. Знайти $C_P - C_V$ для системи, що має вільну енергію $F = AT\left(1 - \ln\left[T / T_0\right]\right) - a/(TV) - RT \ln\left((V - b)/V_0\right)$, (A, T_0, V_0, b – константи системи).

611. Вільна енергія деякої системи дорівнює $F = -k_0 T \ln\left(V T^2\right)$. Знайти $C_P - C_V$ для такої системи.

612. Знайти електронний внесок в теплоємність металу при низьких температурах.

613. Знайти електронний внесок в теплоємність металу при високих температурах.

614. Знайти теплоємність невиродженого ідеального квантового газу із законом дисперсії $E = b|p|$ (p – імпульс частинки, $b = const$).

615. Знайти C_P для системи, що має вільну енергію $F = AT\left(1 - \ln\left[T/T_0\right] - a/(TV) - RT\ln\left((V-b)/V_0\right)\right)$.

616. Знайти C_V для системи, що має вільну енергію $F = AT\left(1 - \ln\left[T/T_0\right] - a/(TV) - RT\ln\left((V-b)/V_0\right)\right)$, ($A, T_0, V_0, a, b$ – константи системи).

617. Статистична сума деякої системи дорівнює $Z = AVT^4$. Знайти для неї відношення C_P/C_V . A - константа.

618. Частинки розрідженого газу взаємодіють за законом $U(r < r_0) = \infty, \quad U(r > r_0) = -U_0\left(\frac{r_0}{r}\right)$. Знайти C_V для системи $N>>1$ частинок.

619. Знайти зв'язок між C_P та C_V для ідеального класичного газу.

620. Знайти рівняння стану для системи, що має вільну енергію $F = AT\left(1 - \ln\left[T/T_0\right]\right) - B/(TV) - RT\ln\left((V-b)/V_0\right)$, ($A, B, T_0, V_0, b$ – константи системи).

621. Знайти рівняння стану і для системи, що має ентальпію $H = AP\ln\left(1-\frac{S}{S_0}\right)-\frac{B}{P^2}$, (A, B, S_0 – константи системи).

622. Довести наступне співвідношення: $C_V = K_1(T)\left[\frac{\partial^2}{\partial T^2}(T\ln Z)\right]_V$, де C_V – теплоємність при постійному об'ємі V, T – температура, Z – статистична сума. Знайти функцію $K_1(T)$.

623. Довести співвідношення: $C_P - C_V = K_2(T)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, де C_P і C_V – теплоємності системи при постійному тиску P й об'ємі V, T – температура. Знайти функцію $K_2(T)$.

624. Довести, что середня енергія системи, що знаходиться у дифузному контакті з термостатом, задовольняє співвідношенню $\langle E\rangle = \left(\mu K_3(T)\frac{\partial}{\partial\mu}-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\ln Z$, де Z – велика статистична сума, μ – хімічний потенціал, $\beta = 1/T$ – зворотна температура. Знайти функцію $K_3(T)$.

625. Довести співвідношення Максвелла $(\partial N/\partial V)_{\mu} = K_4(\partial P/\partial\mu)_V$, де N – число часток у системі, μ – хімічний потенціал, P – тиск, V – об'єм. Знайти коефіцієнт K_4.

626. Довести, що $\langle N \rangle = K_5(V)\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V}$. Знайти функцію $K_5(V)$.

627. Використовуючи методи перетворення похідних від термодинамічних величин (див. Додаток Г) знайти зв'язок між величинами

$$\gamma_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S, \quad \gamma_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$

де γ_S - адіабатична стискальність, а γ_T - ізотермічна стискальність.

628. Використовуючи методи перетворення похідних від термодинамічних величин (див. Додаток Г) знайти зв'язок між коефіцієнтами

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

де α - коефіцієнт теплового розширення, а β - термічний коефіцієнт тиску.

629. Використовуючи методи перетворення похідних від термодинамічних величин (див. Додаток Г) знайти зв'язок

між теплоємностями $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ і $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$. (Вказівка: розглянути зв'язок між чотирма величинами $\{S, T, P, V\}$).

Глава 7. Термодинаміка реальних газів

Для реальних газів не знайдено універсального закону, що задовільно описує стан різних систем в широкому діапазоні тисків і температур. Це пов'язано із суттєвими відмінностями міжмолекулярних взаємодій в різних речовинах. Наприклад, внесок в міжмолекулярні взаємодії можуть давати поляризаційні, індукційні ефекти, кулонівські сили, квантово-механічна взаємодія електронів зовнішніх оболонок. Відхилення властивостей реальних газів від властивостей ідеального класичного газу стають суттєвими в умовах високого тиску/низьких температур, або в умовах фазового переходу газ-рідина. Знайдені для окремих газів рівняння стану мають обмеження для застосування і є справедливими лише в певних областях тиск-температура. Серед наближень, що використовуються для опису рівнянь стану, найбільш вживаними є двопараметричні закони (тобто закони, що містять лише два матеріальні параметри (a, b), які залежать від складу речовини). Перелічимо деякі з них[1]:

а) рівняння Ван-дер-Ваальса (1873 р.):

[1] В задачах 701-742 розглядаються лише часткові випадки, коли параметри a, b можна вважати малими.

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=R\cdot T \tag{7.01}$$

б) рівняння Бертло (1898 р.):

$$\left(P+\frac{a}{TV^2}\right)(V-b)=R\cdot T \tag{7.02}$$

в) перше рівняння Дитерічі (1899 р.):

$$P(V-b)=R\cdot T\cdot\exp\left(-\frac{a}{RT\cdot V}\right) \tag{7.03}$$

г) друге рівняння Дитерічі (1900 р.):

$$\left(P+\frac{a}{V^{5/3}}\right)(V-b)=R\cdot T \tag{7.04}$$

д) рівняння Редліха-Квонга (1949 р.)

$$\left(P+\frac{a}{\sqrt{T}\cdot V(V+b)}\right)\cdot(V-b)=R\cdot T \tag{7.05}$$

е) рівняння Соаве-Редліха-Квонга (1972 р.)

$$\left(P+\frac{a}{V(V+b)}\right)\cdot(V-b)=R\cdot T \tag{7.06}$$

ж) рівняння Ленг-Робінсона (1975 р.)

$$\left(P+\frac{a}{V(V+b)+b(V-b)}\right)\cdot(V-b)=R\cdot T \tag{7.07}$$

Існує також цілий ряд багатопараметричних (3÷5 параметрів) рівнянь реальних газів (Барнера-Адлера, Сугі-Лю, Біті-Бриджмена та ін.).

Материальні параметри a,b, що фігурують у (7.01-7.07) визначають відхилення властивостей газу від властивостей ідеального класичного газу.

Задачі

701. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти внутрішню енергію для реального газу, що описується рівнянням Ван дер Ваальса. Вважати, що теплоємність $C_V = const$

702. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти вільну енергію для реального газу, що описується рівнянням Ван дер Ваальса. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

703. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти ентальпію для реального газу, що описується рівнянням Ван дер Ваальса. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

704. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти термодинамічний потенціал Гібса для реального газу, що описується рівнянням Ван дер Ваальса. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

705. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти коефіцієнт $(\partial T/\partial P)_S$ для процесу Джоуля-Томпсона для реального газу, що описується рівнянням Ван дер Ваальса,.

706. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти внутрішню енергію для реального газу, що описується рівнянням Бертло. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

707. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти вільну енергію. для реального газу, що описується рівнянням Бертло. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

708. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти ентальпію для реального газу, що описується рівнянням Бертло. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

709. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти термодинамічний потенціал Гібса для реального газу, що описується рівнянням Бертло. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

710. Для реального газу, що описується рівнянням Бертло, у першому наближенні по малих параметрах a,b знайти коефіцієнт $(\partial T/\partial P)_S$ для процесу Джоуля-Томпсона.

711. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти внутрішню енергію для реального газу, що описується рівнянням Дитерічі І. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

712. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти вільну енергію для реального газу, що описується рівнянням Дитерічі І. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

713. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти ентальпію для реального газу, що описується рівнянням Дитерічі І. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

714. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти термодинамічний потенціал Гібса для реального газу, що описується рівнянням Дитерічі І. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

715. Для реального газу, що описується рівнянням Дитерічі I, у першому наближенні по малих параметрах a,b знайти коефіцієнт $(\partial T/\partial P)_S$ для процесу Джоуля-Томпсона.

716. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти внутрішню енергію для реального газу, що описується рівнянням Дитерічі II. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

717. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти вільну енергію для реального газу, що описується рівнянням Дитерічі II. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

718. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти ентальпію для реального газу, що описується рівнянням Дитерічі II. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

719. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти термодинамічний потенціал Гібса для реального газу, що описується рівнянням Дитерічі II. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

720. Для реального газу, що описується рівнянням Дитерічі II, у першому наближенні по малих параметрах a,b знайти коефіцієнт $(\partial T/\partial P)_S$ для процесу Джоуля-Томпсона.

721. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти внутрішню енергію для реального газу, що описується рівнянням Редліха-Квонга. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

722. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти вільну енергію для реального газу, що описується рівнянням Редліха-Квонга. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

723. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти ентальпію для реального газу, що описується рівнянням Редліха-Квонга. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

724. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти термодинамічний потенціал Гібса для реального газу, що описується рівнянням Редліха-Квонга. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

725. Для реального газу, що описується рівнянням Редліха-Квонга, у першому наближенні по малих параметрах a,b знайти коефіцієнт $(\partial T/\partial P)_S$ для процесу Джоуля-Томпсона .

726. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти внутрішню енергію для реального газу, що описується рівнянням Соаве-Редліха-Квонга. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

727. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти вільну енергію для реального газу, що описується рівнянням Соаве-Редліха-Квонга. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

728. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти ентальпію для реального газу, що описується рівнянням Соаве-Редліха-Квонга. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

729. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти термодинамічний потенціал Гібса для реального газу, що описується рівнянням Соаве-Редліха-Квонга. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

730. Для реального газу, що описується рівнянням Соаве-Редліха-Квонга, у першому наближенні по малих параметрах a,b знайти коефіцієнт $(\partial T/\partial P)_S$ для процесу Джоуля-Томпсона.

731. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти внутрішню енергію для реального газу, що описується рівнянням Ленг-Робінсона. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

732. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти вільну енергію для реального газу, що описується рівнянням Ленг-Робінсона. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

733. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти ентальпію для реального газу, що описується рівнянням Ленг-Робінсона. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

734. У першому наближенні по малих параметрах a,b знайти термодинамічний потенціал Гібса для реального газу, що описується рівнянням Ленг-Робінсона. Вважати, що теплоємність $C_V = const$.

735. Для реального газу, що описується рівнянням Ленг-Робінсона, у першому наближенні по малих параметрах a,b знайти коефіцієнт $(\partial T/\partial P)_S$ для процесу Джоуля-Томпсона.

736. Для газу Ван-дер-Ваальса знайти $C_P - C_V$. Параметри a,b вважати малими, а теплоємність $C_V = const$.

737. Знайти $C_P - C_V$ для газу Бертло. Параметри a,b вважати малими, а теплоємність $C_V = const$.

738. Знайти $C_P - C_V$ для газу, що описується першим рівнянням Дитеричі. Параметри a,b вважати малими, а теплоємність $C_V = const$.

739. Знайти $C_P - C_V$ для газу, що описується другим рівнянням Дитеричі. Параметри a,b вважати малими, а теплоємність $C_V = const$.

740. Знайти $C_P - C_V$ для газу, що описується рівнянням Редліха-Квонга. Параметри a,b вважати малими, а теплоємність $C_V = const$.

741. Знайти $C_P - C_V$ для газу, що описується рівнянням Соаве-Редліха-Квонга. Параметри a, b вважати малими, а теплоємність $C_V = const$.

742. Знайти $C_P - C_V$ для газу, що описується рівнянням Ленг-Робінсона. Параметри a, b вважати малими, а теплоємність $C_V = const$.

Додатки

Додаток А. Умовний екстремум (метод Лагранжа)

Знаходження екстремуму функції $f(x_1, x_2, \dots, x_m)$ при додаткових умовах

$$\varphi_i(x_1, \dots, x_m) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \qquad (n < m) \tag{А-1}$$

може бути здійснене за допомогою методу Лагранжа. Нагадаємо, що при такій постановці задачі у функції $f(x_1, x_2, \dots, x_m)$ тільки $m - n$ величин x_i є незалежними, а інші можуть бути знайдені з умов (А-1). Для визначеності будемо вважати залежними, наприклад, перші n змінних: $x_1, x_2, \dots, x_n$. У точці екстремуму повинні виконуватись умови

$$df = \sum_{k=1}^{m} \frac{\partial f}{\partial x_k} dx_k = 0, \tag{А-2}$$

причому в силу (А-1)

$$d\varphi_i = \sum_{k=1}^{m} \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} dx_k = 0 \ . \tag{А-3}$$

Помножимо кожне зі співвідношень (А-3) на довільні поки що множники λ_i й віднімемо з (А-2). Одержимо

$$d\left(f - \sum_i \lambda_i \varphi_i \right) = \sum_{k=1}^{m} \left[\frac{\partial f}{\partial x_k} - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} \right] dx_k = 0 \ . \tag{А-4}$$

Підберемо тепер числа λ_i так, щоб обернулися в нуль коефіцієнти при всіх залежних диференціалах, тобто з умови

$$\frac{\partial f}{\partial x_k} - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} = 0 \quad , \qquad (k = 1, 2, \ldots, n). \tag{А-5}$$

Інші змінні x_k $(k = n+1,\ n+2,\ \ldots,\ m)$, взагалі кажучи, є залежними, але коефіцієнти при них у виразі (А-4) також повинні обертатися в нуль. Розглянемо допоміжну функцію

$$\Phi = f - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \varphi_i \,, \tag{А-6}$$

причому (на відміну від попереднього) всі змінні x_k будемо вважати незалежними. Для нової функції при будь-яких k (від 1 до m) похідна повинна обертатися в нуль:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_k} \equiv \frac{\partial f}{\partial x_k} - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} = 0 \ . \tag{А-7}$$

Таким чином, знаходження екстремуму функції $f(x_i)$ при виконанні додаткових умов (А-1) зводиться до знаходження безумовного екстремуму функції Φ, тобто із умови

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_k} = 0 \,, \tag{А-8}$$

де допоміжна функція Φ визначається (А-6).

Додаток Б. Деякі інтеграли

Б1. Функція ймовірності $\mathrm{erf}\,(x)$

Функція Крампфа $\mathrm{erf}\,(x)$, або інтеграл імовірності, має такий вигляд

$$\mathrm{erf}\,(x)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right)dt \qquad \text{(Б1-1)}$$

і задовільнює умовам:

$$\mathrm{erf}\,(0)=0,\quad \mathrm{erf}\,(\infty)=1,\quad \mathrm{erf}\,(-x)=-\mathrm{erf}\,(x). \qquad \text{(Б1-2)}$$

В області малих аргументів ($x<<1$) функцію $\mathrm{erf}\,(x)$ може бути розкладено в ряд Тейлора :

$$\mathrm{erf}\,(x)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}x\left(1-\frac{x^2}{2}+\frac{x^4}{10}-\ldots\right). \qquad \text{(Б1-3)}$$

У протилежному випадку великих значень аргументу $x>>1$ справедлива асимптотика:

$$\mathrm{erf}\,(x)\approx 1-\frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}\cdot x}. \qquad \text{(Б1-4)}$$

Для довідки наведемо деякі значення інтеграла ймовірності:

x	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
Erf(x)	0.0797	0.3829	0.6827	0.8664	0.9545	0.9973

Докладні таблиці функції Крампфа можна знайти, наприклад, у [18].

Б2. Пуассонівські інтеграли

Інтегралом Пуассона називається вираз:

$$I_0^P(\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\gamma x^2\right) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \quad . \tag{Б2-1}$$

Диференціюючи n разів по γ обидві сторони (Б2-1), користуючись парністю підінтегрального виразу і покладаючи після цього $\gamma = 1$ можна знайти

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-x^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots (2n-1)}{2^{n/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad (n = 0, 1, 2, 3, \ldots) \tag{Б2-2}$$

Для випадку непарних ступенів коефіцієнта перед експонентою неважко отримати, що

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{n-1}{2}\right)!\right], \qquad (n = 2m+1, \quad m = 0, 1, 2, 3, \ldots\ldots). \tag{Б2-3}$$

При $n \geq 2$ можна пов'язати між собою вирази різних порядків. Розглянемо інтеграл

$$I_n^P = \int_0^{\infty} x^n \exp\left(-\gamma x^2\right) dx \,, \tag{Б2-4}$$

де n приймає як парні, так і непарні значення, і проведемо інтегрування по частинах. В результаті отримуємо такий рекурентний зв'язок :

$$I_n^P = \left(\frac{n-1}{2\gamma}\right) I_{n-2}^P \,, \tag{Б2-5}$$

Наведемо для довідки значення декількох інтегралів найнижчих порядків:

$$\int_0^\infty \exp\left(-\gamma x^2\right) dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}, \qquad \text{(Б2-6а)}$$

$$\int_0^\infty x \exp\left(-\gamma x^2\right) dx = \frac{1}{2\gamma}, \qquad \text{(Б2-6б)}$$

$$\int_0^\infty x^2 \exp\left(-\gamma x^2\right) dx = \frac{1}{2\gamma}\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}, \qquad \text{(Б2-6в)}$$

$$\int_0^\infty x^3 \exp\left(-\gamma x^2\right) dx = \frac{1}{2\gamma^2}, \qquad \text{(Б2-6г)}$$

$$\int_0^\infty x^4 \exp\left(-\gamma x^2\right) dx = \frac{3}{4\gamma^2}\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}. \qquad \text{(Б2-6д)}$$

Б3. Деякі визначені інтеграли (бозевського типу)

$$\int_0^\infty \frac{\sqrt{x}\,dx}{e^x - 1} = 2.31, \qquad \text{(Б3-1а)}$$

$$\int_0^\infty \frac{x\,dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6}, \qquad \text{(Б3-1б)}$$

$$\int_0^\infty \frac{x^2\,dx}{e^x - 1} = 2.405, \qquad \text{(Б3-1в)}$$

$$\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}, \qquad \text{(Б3-1г)}$$

$$\int_0^\infty \frac{x^4\,dx}{e^x - 1} = 24.9\ . \qquad \text{(Б3-1д)}$$

Деякі значення інтеграла $I_G(y) = \int_0^y \frac{x^3\,dx}{e^x - 1}$ (Б3-2)

y	0	1	2	3	5	10
$I_G(y)$	0	0.23	1.18	2.56	4.91	6.43

Б4.Інтеграл-1 (фермієвського типу)

При розгляді задач із застосуванням розподілу Фермі зустрічаються інтеграли [19]

$$\int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}dx}{\exp(\mu x)+1} = \frac{1}{\mu\nu}\left(1-2^{1-\nu}\right)\cdot\Gamma(\nu)\zeta(\nu), \qquad [\mathrm{Re}\,\mu>0, \quad \mathrm{Re}\,\nu>0]. \tag{Б4-1}$$

В частковому випадку $\mu=1$ при цілочисельних значеннях v:

$$L_n = \int_0^\infty \frac{x^n dx}{e^x+1}. \tag{Б4-2}$$

Наведемо значення деяких із функцій L_n найнижчих порядків:

$n=0$ $\qquad L_0 = \ln 2$, (Б4-3а)

$n=1/2$ $\qquad L_{1/2} = \left(1-2^{1/2}\right)\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 0{,}673$, (Б4-3б)

$n=1$ $\qquad L_1 = \frac{1}{2}\,\Gamma\,(2)\,\zeta\,(2) = \frac{\pi^2}{12}$, (Б4-3в)

$n=3$ $\qquad L_3 = \frac{7}{8}\,\Gamma\,(4)\,\zeta\,(4) = \frac{7\pi^2}{120}$. (Б4-3г)

Вище позначено $\Gamma(x)$ – гамма–функція; $\zeta(x)$ – функція Рімана.

Б4. Інтеграл-2 (фермієвського типу)

Розглянемо інтеграл

$$I(\lambda)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{-\lambda\zeta}d\zeta}{e^{\zeta}+1},\quad (0<Re\,\lambda<1) \tag{Б5-1}$$

і проінтегруємо його по частинах. За допомогою підстановки $e^{-\zeta}=x/(1-x)$, $d\zeta=-dx/x(1-x)$ приведемо його до вигляду

$$I(\lambda)=\frac{1}{\lambda}\int_0^1 x^{\lambda-1}(1-x)^{-\lambda}dx. \tag{Б5-2}$$

Враховуючи інтеграл Ейлера першого роду

$$B(\rho,q)=\int_0^1 x^{\rho-1}(1-x)^{q-1}dx=\frac{\Gamma(\rho)\Gamma(q)}{\Gamma(\rho+q)} \tag{Б5-3}$$

перетворимо (Б5-2) до вигляду

$$I(\lambda)=B(\lambda,1-\lambda)=\frac{\Gamma(\lambda)\Gamma(1-\lambda)}{\lambda}. \tag{Б5-4}$$

З огляду на відому властивість гамма-функції

$$\Gamma(\lambda)\Gamma(1-\lambda)=\pi/\sin\pi\lambda \tag{Б5-5}$$

знаходимо значення інтеграла (Б5-1) в аналітичній формі:

$$I(\lambda)=\frac{\pi}{\sin\pi\lambda}. \tag{Б5-6}$$

Б4. Інтеграл-3 (фермієвського типу)

В задачах про теплоємність електронного газу в металах чи напівпровідниках фігурує інтеграл

$$M_p=\int_0^{\infty}\varphi_p(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon, \tag{Б6-1}$$

де $\varphi_p(\varepsilon)=\varepsilon^p$ – ступенева функція, а $f(\varepsilon)=[\exp(\frac{\varepsilon-\mu}{k_0T})+1]^{-1}$ – розподіл Фермі. Здебільшого він зустрічаються тільки з невеликими ступенями $(p=1/2,\,3/2)$, на які в подальшому ми будемо орієнтуватися. Інтегруючи по частинах, одержимо

$$M_p=F_p(\infty)f(\infty)-F_p(0)f(0)-\int_0^\infty F_p(\varepsilon)\frac{\partial f}{\partial\varepsilon}d\varepsilon\,, \qquad \text{(Б6-2)}$$

де

$$F_p(\varepsilon)=\int_0^\varepsilon \varphi_p(\varepsilon)\,d\varepsilon\,. \qquad \text{(Б6-3)}$$

Неважко помітити, що перші два доданки в (Б6-2) дорівнюють нулю, бо $f(\infty)=0$ та $F_p(0)=0$. Отже, надалі покладаємо

$$M_p=\int_0^\infty \varphi_p(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon=-\int_0^\infty F_p(\varepsilon)\frac{\partial f}{\partial\varepsilon}d\varepsilon\,. \qquad \text{(Б6-4)}$$

Перейдемо до змінної інтегрування $x=(\varepsilon-\mu)/k_0T$

$$M_p=-\int_{-\frac{\mu}{k_0T}}^\infty F_p(\mu+k_0Tx)\frac{\partial f}{\partial x}dx \qquad \text{(Б6-5)}$$

і обмежимося випадком малих температур: $k_0T/\mu\ll 1$. Насамперед, розглянемо властивості функції $\psi(x)=e^x/(e^x+1)^2$, де $\psi=-\partial f/\partial x$. Неважко помітити, що функція ψ, по-перше, є парною $\psi(x)=\psi(-x)$, по-друге, швидко зменшується з ростом абсолютної величини x (див. Рис.Б-1). При цьому вона помітно відрізняється від нуля тільки в деякому околі поблизу від точки $x=0$, (тобто при $\varepsilon=\mu$). Із Рис.Б-1 видно, що $\psi(|x|>7{,}5)\approx 0$. Це дає

право стверджувати, що головний внесок в інтеграл (Б6-5) вносять тільки малі значення $|x|$. В свою чергу це дозволяє розкласти $F_p(\mu + k_0 Tx)$ в ряд Тейлора по ступенях x і обмежитись декількома першими членами розкладу. Відзначимо, що в силу нерівності $\mu / k_0 T >> 1$ ми можемо без істотної похибки замінити нижню границю інтегрування на $-\infty$.

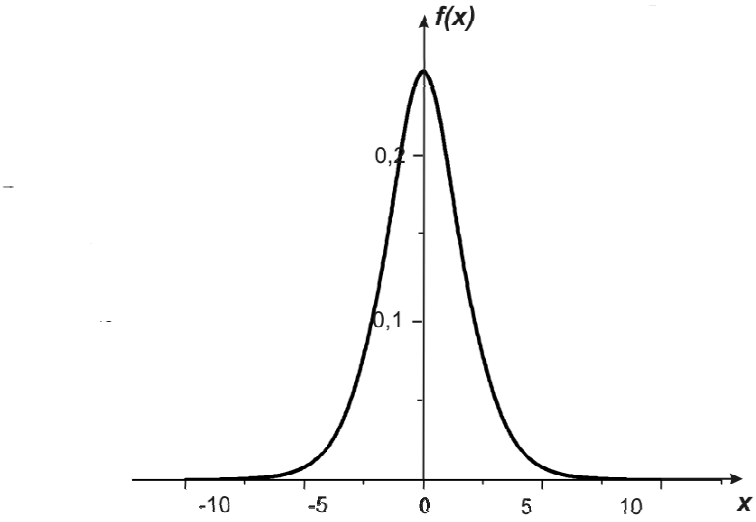


Рис. Б-1. Допоміжна функція $f(x) = \dfrac{e^x}{\left[e^x + 1\right]^2}$

Тоді одержуємо

$$M_p = -\int_{-\infty}^{\infty}\left[F_p(\mu)+k_0T\,F_p'(\mu)x+\frac{1}{2}k_0^2T^2F_p'(\mu)x^2+\cdots\right]\frac{\partial f}{\partial x}dx \cong$$
$$= F_p(\mu)\left[f(-\infty)-f(\infty)\right]-k_0T\,F_p'(\mu)\int_{-\infty}^{\infty}x\frac{\partial f}{\partial x}dx-\frac{1}{2}k_0^2T^2F_p''(\mu)\int_{-\infty}^{\infty}x^2\frac{\partial f}{\partial x}dx. \qquad \text{(Б6-6)}$$

З огляду на те, що $f(\infty)=0$, $f(-\infty)=1$, а інтеграл $\int_{-\infty}^{\infty}x\frac{\partial f}{\partial x}dx=0$ (в силу непарності підінтегральної функції), і використовуючи інтегрування по частинах знаходимо

$$\int_{-\infty}^{\infty}x^2\frac{\partial f}{\partial x}dx=2\int_{0}^{\infty}x^2\frac{\partial f}{\partial x}dx=-4\int_{0}^{\infty}\frac{y\,dy}{e^y+1}=-\frac{\pi^2}{3}. \qquad \text{(Б6-7)}$$

Підставляючи значення $F_p(\varepsilon)$ з (Б6-3), записуємо кінцевий результат у вигляді

$$M_p=\int_0^{\infty}\varepsilon^p f(\varepsilon)d\varepsilon\cong\frac{\mu^{p+1}}{p+1}\left[1+\frac{p(p+1)\pi^2}{6}\left(\frac{k_0T}{\mu}\right)^2\right]. \qquad \text{(Б6-8)}$$

Нагадаємо, що параметр p може бути довільним позитивним числом, величина якого обмежена такою умовою: другий доданок у квадратних дужках (Б6-8) повинний бути малим у порівнянні з одиницею.

В1. Випадок великих значень

Значення факторіалів великих чисел ростуть дуже швидко, а характер їхнього подання часто робить неможливим аналітичні перетворення. Тому в багатьох випадках кращими є нехай грубі, але прості аналітичні апроксимації. Для їхнього розгляду використаємо базове означення

$$n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \times \ldots \times (n-1) \cdot n \quad . \tag{B1-1}$$

Логарифмуючи (В1-1) одержуємо

$$\ln(n!) = \sum_{m=1}^{n} \ln m = \frac{1}{\Delta m} \sum_{m=1}^{n} \ln m \cdot \Delta m \quad . \tag{B1-2}$$

(вище покладається $\Delta m = 1$). При великих n в (В1-2) наближено можна перейти до інтегрування

$$\ln(n!) \approx \int_{1}^{n} \ln x \cdot dx = \left[x \ln x - x \right] \Big|_{1}^{n} \tag{B1-3}$$

В результаті знаходимо

$$\ln(n!) \approx n(\ln n - 1) + 1, \quad (n >> 1). \tag{B1-4}$$

Обмежимося розглядом випадку $n >> 1$ (коли доданком +1 у правій частині (В1-4) можна знехтувати) і візьмемо експоненту від обох сторін (В1-4). При цьому одержуємо таку апроксимацію:

$$n! \cong \left(\frac{n}{e} \right)^{n}, \ (n >> 1). \tag{B1-5}$$

Диференціюючи (В1-5) неважко знайти, що при великих n

$$\frac{d\ln!}{dn} \cong \ln n, \quad (n >> 1) \ . \tag{B1-6}$$

Цей результат також безпосередньо випливає із (B1-2), якщо скористатися означенням похідної у кінцевих різницях.

B2. Формула Стерлінга.

Більш гарним наближенням, ніж (B1-5) є ***формула Стерлінга :***

$$n! = (2\pi n)^{1/2}\left(\frac{n}{e}\right)^n . \tag{B2-1}$$

Беручи логарифм від обох сторін (B2-1)

$$\ln n! \cong n\ln n - n + \frac{1}{2}\ln(2\pi n) . \tag{B2-2}$$

і диференціюючи (B2-2) одержуємо

$$\frac{d\ln!}{dn} \cong \ln n + \frac{1}{4\pi n} . \tag{B2-3}$$

Починаючи з $n = 10$ формули (B2-1) визначають факторіали з похибкою меншою 1% . При великих значеннях n перший множник у правій частині (B2-1) змінюється набагато повільніше, ніж другий і при обчисленні факторіалів можна обмежитися наближенням (B1-5).

Додаток Г. Методи перетворення термодинамічних величин

При рішенні деяких задач виникає необхідність перетворення термодинамічних величин. Наприклад, робити заміну одних змінних іншими. Звичайно, є загальні правила таких замін при диференціюванні функції декількох змінних. Але відмінною рисою задач, що розглядаються у термодинаміці, є та обставина, що будь-яка термодинамічна функція завжди залежить від двох незалежних змінних. При цьому одна з них вибирається з пари $\{V,P\}$, інша – з пари $\{T,S\}$. З іншого боку, усі перераховані вище величини теж можна вважати термодинамічними функціями. Тому, переходячи до математичного формулювання задачі, нижче ми будемо розглядати три однотипні змінні (x,y,z), пов'язані між собою таким чином, що кожну з них можна вважати однозначною функцією двох інших:

$$x = x\,(y,z)\,,\quad y = y(x,y)\,,\quad z = z\,(x,y)\,. \tag{Г-1}$$

Розглянемо повні прирощення двох з цих функцій, наприклад

$$\Delta z\,(x,y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \Delta x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \Delta y\ , \tag{Г-2а}$$

$$\Delta x = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \Delta y + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \Delta z\ . \tag{Г-2б}$$

Підставляючи Δx з (Г-2б) у Δz, одержуємо

$$\Delta z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \Delta y + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \Delta z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \Delta y =$$
$$= \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right] \Delta y + \Delta z. \qquad (Г\text{-}3)$$

Скорочуючи Δz з обох боків (Г-3) і вважаючи, що Δy хоч і мала, але відмінна від нуля величина, знаходимо звідси:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0. \qquad (Г\text{-}4)$$

Співвідношення (Г-4) зручніше записати в більш симетричній формі:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \qquad (Г\text{-}5)$$

Формула (Г-5) є універсальною і часто використовується для перетворення термодинамічних функцій. Наприклад, в задачах про ентропію часто зустрічаються похідні, що входять як складові частини до виразу:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_S \left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_E = -1. \qquad (Г\text{-}6)$$

Далі дослідимо більш складний випадок, коли маємо чотири величини x, y, z, t з попарною залежністю типу

$$t = t(x,y) = t(y,z) = t(x,z), \qquad (Г\text{-}7)$$
$$x = x(y,z) = x(z,t) = x(t,y),$$
$$y = y(z,t) = y(t,x) = y(x,z),$$
$$z = z(t,x) = z(x,y) = x(y,t).$$

Спочатку розглянемо t як функцію пари змінних (x,y)

$$dt = \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_x dy, \qquad (Г\text{-}7а)$$

і ту ж саму величину як функцію (y,z):

$$dt = \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_y dz. \qquad (Г\text{-}7б)$$

Крім того, розглядаючи залежність $x = x(y,z)$, запишемо диференціал

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz. \qquad (Г\text{-}7в)$$

Підставляючи (Г-7в) у (Г-7а), знаходимо

$$\begin{aligned} dt &= \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz\right] + \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_x dy = \\ &= \left[\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_x\right] dy + \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz = \\ &= \left[\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_x\right] dy + \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_y \partial z. \end{aligned} \qquad (Г\text{-}8)$$

При доведенні (Г-8) враховано, що

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_y. \qquad (Г\text{-}9)$$

Порівнюючи тепер (Г-7б) і (Г-8), знаходимо співвідношення між похідними:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z. \qquad (Г\text{-}10)$$

Це перетворення також знаходить застосування при рішенні багатьох задач.

Зауважимо, що співвідношення (Г-10) є більш загальним, ніж (Г-5). Дійсно, покладемо в (Г-10) $t=z$. При цьому ліва сторона рівності обертається у нуль, а частина, що залишилася, безпосередньо переходить у (Г-5).

Додаток Д. Кумулянти

Для густини імовірності $\rho(u)$ можна ввести характеристичну функцію $\Theta(x)$:

$$\rho(u) = \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(x) e^{-iux} dx \qquad \text{(Д-1)}$$

(фактично це Фур'є–компонента розподілу ймовірностей). Логарифм останньої в свою чергу подається у вигляді розкладу в ряд Тейлора

$$\ln \Theta(x) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\kappa_m}{m!} (ix)^m , \qquad \text{(Д-2)}$$

де коефіцієнти κ_m звуться ***кумулянтами (семі-інваріантами)*** m ***-того порядку***. При цьому

$$\Theta(x) = \exp\left[\sum_{m=1} \frac{\kappa_m}{m!} (ix)^m \right]. \qquad \text{(Д-3)}$$

У відповідності із теоремою Марцинкевича [20, 21] умова невід'ємності густини розподілу $\rho(u) \geq 0$ може бути забезпечена лише у двох випадках: кількість N відмінних від нуля членів розкладу (Д-3) дорівнює $N = 2$, або $N = \infty$.

Якщо система складається із великої кількості незалежних підсистем, то можна показати, що при $m \geq 3$ всі $\kappa_m = 0$ (іншими словами, у цьому випадку кількість ненульових членів розкладу $N = 2$). Як наслідок отримуємо добре відомий ***гаусів розподіл***:

$$p(u)=\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left[\kappa_0+ix(\kappa_1-u)-\frac{x^2}{2}\kappa_2\right]dx=\frac{1}{\sqrt{\pi}\cdot\kappa_2}\exp\left[-\frac{(u-\kappa_1)^2}{\kappa_2^2}\right].\text{(Д-4)}$$

Неважко перевірити, що кумулянт κ_2 має сенс дисперсії розподілу (з точністю до множника $\sqrt{2}$).

Додаток Е. Фізичні константи

Швидкість світла у вакуумі	$c = 2{,}998 \cdot 10^{10}$ *см/сек*
Стала Больцмана	$k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ *ерг/град*
Стала Планка	$h = 1{,}054 \cdot 10^{-27}$ *ерг·сек*
Число Авагардо	$N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ *моль*$^{-1}$
Число Лошмідта	$n_0 = 2{,}69 \cdot 10^{19}$ *см*$^{-3}$
Універсальна газова стала	R=8,314 *Дж/(град·моль)*
Стандартний об'єм газу	$V_0 = 22{,}42$ *л/моль*
Число Фарадея	$F = 96520$ *к/г-екв*
Стала Стефана-Больцмана	$\sigma = 5{,}67 \cdot 10^{-12}$ *вт/(см*^{2}*·град*^{4}*)*
Стала закону зміщення Вина	$b = \lambda_m T = 0{,}29$ *см·град*
Стандарте прискорення вільного тяжіння	$g = 9{,}807$ м/с^2
Перший Боровський радіус	$r_1 = \dfrac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \cdot 10^{-8}$ *см*
Атомна одиниця маси (1/12 маси атома ^{12}C)	$1\,а.ом. = 1{,}660 \cdot 10^{-24}$ *г* $= 931{,}44$

Література

1. Дацюк В.В., Ледней М.Ф., Пінкевич І.П. Термодинаміка і статистична фізика. К.: Видавництво Київського національного університету ім.Тараса Шевченка, 2012.
2. А.М.Федорченко. Вступ до курсу статистичної фізики та термодинаміки. К.: Видавництво Київського державного університету ім.Тараса Шевченка, 1973.
3. Толпыго К.Б. Термодинамика и статистическая физика. К.: Издательство Киевского государственного университета, 1966.
4. В.В.Мартинюк, О.М.Жагловська. Статистична фізика. Вінниця, ВНТУ, 2014
5. М.В.Дудик. Термодинаміка і статистична фізика. Умань, УДПУ, 2015
6. Ф.Рейф. Статистическая физика . М.1989.
7. Ч.Киттель. Статистическая термодинамика. М.1987.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.. Статистическая физика. ч. 1. (5-е изд.). М.: Наука, 1995.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.. Статистическая физика. Електроний ресурс: http://ftfsite.ru/wp-content/files/landau_statfiz_4.2.pdf
10. Справочник по специальным функциям. Под. ред. М.Абрамовица, И. Стигана. М.:Наука, 1979.

Навчальний посібник

Збірник задач із статистичної фізики

Рекомендовано до друку Вченою радою факультету радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка (протокол № 5 від 18.10.2021 року)

Підписано до друку 26.11.2021 Формат 60x84 1/16
Папір офсетний. Друк цифровий. Гарнітура:Times.
Ум. друк. арк. 6,98. Тираж 100 прим.

Видавництво «Вік принт»
вул. Кулібіна, 11-а, оф. 204, м.Київ, 03062
тел./факс: 206-08-57

Свідоцтво про внесення до Держреєстру
серія ДК № 4650 від 06.11.2013 р.