

531

И20

МОСКОВСКИЙ
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Ю.Б. Иванов Е.П. Фетисов Ю.Д. Фивейский

ПРАКТИКУМ ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Часть 2

МОСКВА 2008

3
17
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Ю.Б. Иванов Е.П. Фетисов Ю.Д. Фивейский

ПРАКТИКУМ ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Часть 2

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Издание 2-е, стереотипное

Москва 2008

УДК 530.1(076.5)+531.19(076.5)

ББК 22.317.2я73

И 20

Иванов Ю.Б., Фетисов Е.П., Фивейский Ю.Д. *Практикум по статистической физике: Учебное пособие. Ч. 2. — Изд. 2-е, стер.* — М.: МИФИ, 2008. — 104 с.

Настоящий практикум является второй частью учебного пособия по статистической физике — одному из разделов читаемого в МИФИ курса теоретической физики. Содержит шесть глав, в которых приведены условия задач и рассмотрены методы их решения.

Предназначен для студентов физических факультетов МИФИ и физического колледжа.

Рецензент проф. д-р физ.-мат. наук *А.Б. Хмелинин*

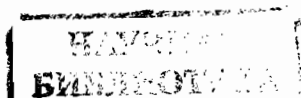
Рекомендовано к изданию редсоветом МИФИ
в качестве учебного пособия

ISBN 978-5-7262-1017-9

787256

© *Московский государственный инженерно-физический институт (технический университет), 1999*

© *Московский инженерно-физический институт (государственный университет), 2008*



ВВЕДЕНИЕ

Практикум представляет собой вторую часть учебного пособия по статистической физике – одному из разделов курса теоретической физики, читаемого в МИФИ студентам физических факультетов. В эту часть практикума включены задачи по разделам: Неидеальный газ, Твердые тела, Фазовые переходы, Химические реакции, Флуктуации, Элементы физической кинетики.

Каждая глава практикума начинается с краткого изложения основных понятий, используемых при решении поставленных задач. Задачи каждой главы подразделяются на три категории (I, II, III). Задачи первой категории – типовые задачи, для каждой из которых приведено подробное решение. К задачам второй категории относятся сравнительно простые задачи, снабженные указаниями и ответами. Наконец, к третьей категории отнесены задачи более сложные, которые можно использовать в качестве домашнего задания при самостоятельных занятиях. Большинство таких задач снабжено лишь ответами.

Пособие рассчитано на студентов физических факультетов МИФИ и Физического колледжа.

Неидеальным называется такой газ, в котором, в отличие от газа идеального, учитывается взаимодействие между частицами. Такой учет взаимодействия оказывается весьма сложным и выполняется обычно лишь для весьма разреженных неидеальных газов. Для описания достаточно плотных неидеальных газов используется интерполяционное уравнение состояния реального газа — уравнение Ван-дер-Ваальса, а также соответствующие выражения для термодинамических величин реального газа.

Задачи

I

7.1. Найти уравнение адиабатического процесса для одноатомного ван-дер-ваальсовского газа с постоянной теплоемкостью C_v .

7.2. Для одноатомного ван-дер-ваальсовского газа найти изменение температуры газа при расширении в пустоту от объема V_1 до объема V_2 .

7.3. Газ из электронов движется на фоне положительных зарядов, распределенных с постоянной плотностью $qn_0 = \text{const}$; $q > 0$ — величина положительного заряда, n_0 — число положительных зарядов в единице объема. Дан малый дополнительный точечный заряд q_0 , расположенный в начале координат. Найти средний потенциал ϕ , который он создает вокруг себя, используя приближение горячей разреженной плазмы (дебаевское приближение). Найти также условие применимости дебаевского приближения (потенциал ϕ меняется достаточно медленно).

7.4. Найти термодинамические величины разреженного неидеального газа (есть лишь парное взаимодействие), частицы которого взаимодействуют по закону:

$$U_{12}(r) = \begin{cases} \infty & 0 \leq r \leq d; \\ -\alpha/r^n & d \leq r \leq \infty, \end{cases}$$

где d — диаметр частицы, $\alpha > 0$, $n > 3$.

7.5. Вывести теорему вириала для системы взаимодействующих частиц, находящихся в объеме V . Потенциальная энергия взаимодействия этих частиц есть однородная функция координат n -го порядка.

7.6. Найти среднее сечение столкновения частиц газа между собой, приняв, что частицы есть непроницаемые шары с радиусом r_0 , которые притягиваются друг к другу, причем потенциальная энергия взаимодействия двух частиц газа имеет вид

$$U(r) = \begin{cases} \infty & 0 \leq r \leq 2r_0; \\ -a/r^6 & 2r_0 \leq r \leq \infty, \end{cases}$$

где $a = \text{const} > 0$.

7.7. Найти термодинамические величины плазмы, рассматриваемой как неидеальный газ, принимая, что неидеальность газа обусловлена кулоновским взаимодействием между частицами (использовать приближение горячей разреженной плазмы).

II

7.8. Найти $C_p - C_v$ для ван-дер-ваальсовского газа.

7.9. Вычислить термодинамический потенциал Φ ван-дер-ваальсовского газа.

7.10. Выразить энтропию и термодинамический потенциал Φ ван-дер-ваальсовского газа через критические постоянные вещества.

7.11. Определить величину $B(T) = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-U_{12}/T}) dv$ для неидеального газа, частицы которого отталкиваются друг от друга по закону

$$U_{12} = \alpha/r^n \quad (n > 3).$$

7.12. Опираясь на результат задачи 7.3, найти в дебаевском приближении среднее число избыточных отрицательно заряженных частиц $N_{\text{избыт}}$ внутри дебаевской сферы (считать $q_0 > 0$).

7.13. Используя результат задачи 7.3, найти в приближении горячей разреженной плазмы среднюю энергию взаимодействия $\bar{E}_{\text{вз}}$ между зарядом $q_0 > 0$ и избыточным отрицательным зарядом в дебаевской сфере.

7.14. Исходя из результата задачи 7.3, найти в приближении горячей разреженной плазмы среднюю энергию взаимодействия избыточного отрицательного заряда $\bar{E}_D$ в дебаевской сфере ($q_0 > 0$).

7.15. Используя результат задачи 7.3, найти в дебаевском приближении средний потенциал ϕ , который создает вокруг себя заряд любого знака q при условии, что все положительные заряды могут двигаться.

7.16. Взаимодействие между частицами двумерного газа, образованного частицами на поверхности жидкости, можно учесть так же, как это делается для обычного трехмерного газа. Найти уравнение состояния достаточно разреженного двумерного неидеального газа.

7.17. Найти коэффициент Джоуля–Томсона χ для ван-дер-ваальсовского газа.

7.18. Известно, что в критической точке $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$.

Используя эти условия, найти критические параметры ван-дер-ваальсовского газа: $T_{кр}$, $V_{кр}$, $P_{кр}$.

7.19. Доказать, что ван-дер-ваальсовское уравнение может быть представлено в виде

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau$$

(приведенное ван-дер-ваальсовское уравнение), где $\pi = \frac{P}{P_{кр}}$,

$\tau = \frac{T}{T_{кр}}$, $\omega = \frac{V}{V_{кр}}$ ($P_{кр}$, $T_{кр}$, $V_{кр}$ — критические давления, температура и объем соответственно).

7.20. Показать, что если для всех неидеальных газов потенциальная энергия взаимодействия пары частиц имеет вид

$$U_{12}(r) = \infty \quad \text{для } 0 \leq r \leq d;$$

$$U_{12}(r) = -U_0 \left(\frac{d}{r}\right)^n \quad \text{для } d \leq r < \infty$$

(d — диаметр частицы, n — натуральное число, $U_0 > 0$), то с помощью статистического интеграла можно получить обобщенный закон соответственных состояний.

В состоянии теплового равновесия твердое тело является кристаллическим телом. Для того чтобы тело было твердым, его температура по сравнению с энергией взаимодействия атомов должна быть мала. В противном случае при более высоких температурах все твердые тела плавятся или разлагаются. С этим связан тот факт, что колебания атомов твердого тела вокруг их положения равновесия всегда малы.

Достаточно полное вычисление термодинамических величин твердого тела возможно произвести лишь для случаев низких и высоких температур. В промежуточной области температур такое вычисление в общем виде невозможно. Поэтому представляют интерес единые интерполяционные формулы, которые дают правильные значения термодинамических величин для низких и высоких температур и качественно правильно описывают поведение твердого тела во всей промежуточной области температур. Такими интерполяционными формулами для термодинамических величин твердого тела являются формулы, полученные Дебаем.

I

8.1. Получить термодинамические величины одномерного кристалла, имеющего длину L и число атомов N для случаев высоких и низких температур T .

8.2. В дебаевском приближении получить термодинамические величины одномерного кристалла, имеющего длину L и число атомов N . Рассмотреть случаи высоких и низких температур кристалла T .

8.3. Получить термодинамические величины твердого тела, используя модель Эйнштейна.

8.4. Определить термодинамические величины идеального решеточного газа.

8.5. Получить термодинамические величины одномерного кристалла, состоящего из N частиц, расположенных в узлах кристаллической решетки, причем каждая частица взаимодействует

лишь с ближайшими соседями. Любая частица характеризуется одним квантовым числом σ , принимающим только два значения $\sigma = \pm 1$. Уровни энергии такого кристалла имеют вид

$$E = -\epsilon_0 \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j,$$

где $\epsilon_0 = \text{const}$ и суммирование по i и j проводится по всем парам взаимодействующих частиц.

II

8.6. Рассматривая твердое тело как систему из N двумерных одинаковых независимых квантовых осцилляторов, обладающих $(n+1)$ -кратно вырожденными уровнями энергии $\epsilon_n = \hbar \omega (n+1)$, получить термодинамические величины твердого тела ($n = 0, 1, 2, \dots$), ω — частота осциллятора.

8.7. Твердое тело при неизменном объеме охлаждается от температуры T_1 до T_2 . Определить максимальную работу, которую при этом можно получить.

8.8. Определить максимальную работу, которую можно получить от двух одинаковых твердых тел (с температурами T_1 и T_2) при выравнивании их температур.

8.9. Убедиться в том, что отношение коэффициента теплового расширения к теплоемкости твердого тела не зависит от температуры (закон Грюнайзена).

8.10. Получить термодинамические величины двумерного кристалла, имеющего площадь поверхности σ и число атомов N , для случаев высоких и низких температур кристалла T .

III

8.11. Показать, что при низкой температуре ($T \rightarrow 0$) разность между теплоемкостями C_p и C_v у кристаллов становится весьма малой.

8.12. Найти число состояний трехмерного кристалла, имеющего число частиц N и объем V , для случая низких температур ($T \rightarrow 0$).

8.13. В дебаевском приближении получить термодинамические величины двухмерного кристалла, имеющего площадь поверхности

σ и число атомов N . Рассмотреть случаи высоких и низких температур кристалла T .

8.14. Представить упругие колебания твердого тела в дебаевской модели как фононный газ, подчиняющийся статистике Бозе, и найти энергию твердого тела. Объем тела V , скорости продольных и поперечных колебаний C_l и C_t соответственно. Используя полученный результат, найти для случая $T \rightarrow 0$ термодинамические величины твердого тела.

8.15. Как изменилась бы теория Дебая, если бы фононы подчинялись статистике Ферми–Дирака (а не статистике Бозе–Эйнштейна). Рассмотреть, в частности, зависимость теплоемкости C_v твердого тела от температуры T для случаев низкой ($T \ll \Theta$) и высокой ($T \gg \Theta$) температур (Θ – дебаевская температура).

Существующие одновременно в различных состояниях и соприкасающиеся друг с другом однородные части вещества называются фазами. Условия равновесия фаз, находящихся в тепловом, механическом и диффузионном контакте, имеют следующий вид:

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (9.1)$$

При нарушении условий (9.1) равновесие сдвигается в сторону фазы с меньшим химическим потенциалом μ . Выделяют переходы I рода, когда различие между фазами носит, в основном, количественный характер (например, газ и жидкость, где различна роль взаимодействия между молекулами). Они характеризуются непрерывным переходом из одной фазы в другую, но сопровождаются разрывом первых производных термодинамических потенциалов и выделением или поглощением тепла. Переходы II рода описывают равновесие фаз, качественно различающихся по своей внутренней симметрии (например, диэлектрик — сегнетоэлектрик). Новое качество возникает сразу, но доля новой несимметричной фазы возрастает постепенно и характеризуется параметром порядка η (например, величиной спонтанной поляризации). Феноменологически переходы II рода описываются теорией Ландау, в основе которой лежит запись термодинамического потенциала в виде разложения по степеням η :

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0(p, T) + A(p, T)\eta^2 + B(p, T)\eta^4, \quad (9.2)$$

где $B > 0$, а коэффициент $A > 0$ в симметричной и $A < 0$ в новой несимметричной фазе. Предполагается, что вблизи точки перехода T_c $A(p, T) = a(p)(T - T_c)$, а состояние системы находится из условия минимума потенциала $\Phi(p, T, \eta)$. В результате равновесное значение параметра порядка оказывается равным

$$\eta^2 = -\frac{A}{2B} = \frac{a}{2B}(T_c - T). \quad (9.3)$$

Задачи

I

9.1. Идеальный газ находится в состоянии равновесия во внешнем поле сил, в котором потенциальная энергия частиц равна U . Записать условия равновесия и найти распределение давления.

9.2. Считая теплоту перехода q постоянной, определить зависимость давления насыщенного пара от температуры, если пар находится в равновесии с твердым телом, подчиняющимся закону равнораспределения.

9.3. Вычислить критический радиус капли жидкости при конденсации пара.

9.4. Найти количество адсорбированных молекул идеального газа в зависимости от давления газа над поверхностью твердого тела при постоянной температуре.

9.5. Найти количество тепла q , поглощаемое при следующем круговом процессе: тело с температурой T , находящееся в равновесии с другой фазой, нагревается на dT вдоль кривой равновесия обеих фаз; затем оно переходит в другую фазу и охлаждается на dT , опять вдоль кривой равновесия. После этого оно вновь переходит в первую фазу (первоначальное состояние).

9.6. Твердое тело с температурой T_0 , имеющее давление, равное давлению насыщенного пара при температуре T_0 , охлаждается адиабатически до температуры T . Определить, какая часть его перейдет при этом в пар.

9.7. Определить теплоемкость пара вдоль кривой равновесия жидкости и ее насыщенного пара. Пар считается идеальным газом.

9.8. Найти максимальную работу, которая может быть произведена при образовании насыщенного раствора.

9.9. Найти связь между скачками теплоемкости и теплоты растворения при фазовом переходе II рода в растворе.

9.10. Найти изменение температуры фазового перехода над искривленной поверхностью, считая ΔT малым и давление насыщенного пара равным давлению над плоской поверхностью.

9.11. Предполагая известной зависимость поверхностного натяжения от температуры, вычислить тепловой эффект изотерми-

ческого расширения пленки, а также изменение температуры при адиабатическом расширении.

9.12. Найти давление на поверхности сферической капли с диэлектрической проницаемостью ϵ , несущей электрический заряд e (ион радиуса a). Поверхностное натяжение равно α , диэлектрическая проницаемость пара $\epsilon_n = 1$.

9.13. Найти критическую точку газа Ван-дер-Ваальса.

9.14. Найти изменение объема сверхпроводящего цилиндра, находящегося в продольном магнитном поле, в момент фазового перехода. Получить аналог уравнения Клапейрона—Клаузиуса.

II

9.15. Один моль воды охлаждается от температуры 25 до 0°C и замерзает. Все тепло, полученное охлаждающей машиной, работающей с максимальной эффективностью, передается другому молу воды при $T = 25^\circ\text{C}$, в результате чего его температура повышается до 100°C . Сколько молей воды переходит в пар при 100°C , и какую работу должен произвести рефрижератор?

9.16. Колба наполнена газообразным гелием при температуре 10 K (выше критической точки) и теплоизолирована. Газ медленно вытекает через капиллярную трубку, пока давление в колбе не спадет до 1 атм , а температура не достигнет точки кипения $4,2\text{ K}$. Найти начальное давление в колбе P_0 , если в конце процесса колба оказывается полностью наполненной жидким гелием. Газ предполагается идеальным, $C = 3\text{ кал/(моль. град)}$; удельная теплота испарения He при $T = 4,2\text{ K}$ равна 20 кал/моль .

9.17. Определить давление пара P_r для капли жидкости очень малого радиуса r , выразив его через давление пара P_∞ большой массы той же жидкости, плотность пара и массу молекулы.

9.18. Согласно сильно упрощенной модели, температурная зависимость удельной молярной теплоемкости c , обусловленной переходом ионов со спином $s = 1/2$ из парамагнитного состояния в ферромагнитное, определяется функцией $c = c_{\max} (2T/T_0 - 1)$ для $T_0/2 < T < T_0$ и $c = 0$ при других значениях T . Выразить $c_{\max}$ через фундаментальные константы.

9.19. Принимая модель, согласно которой твердое тело состоит из N атомов, каждый из которых подобен одномерному гармонич-

ческому осциллятору с частотой ω , связанному с фиксированным центром силового поля и энергией связи основного состояния ϵ_0 , найти кривую равновесия газ — твердое тело $p(T)$. Рассмотреть предельные случаи низких и высоких температур и вычислить теплоту парообразования.

9.20. Найти разность давлений над искривленной поверхностью с поверхностным натяжением α .

9.21. Для пузырька жидкости в паре вычислить давление в каждой из фаз. Рассмотреть предел капли малого радиуса.

9.22. Скрытая теплота испарения воды равна приблизительно $2,44 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}$, а плотность пара при 100°C составляет $0,598 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Используя формулу Клапейрона — Клаузиуса, найти скорость изменения температуры кипения с высотой в $\text{град} \cdot \text{км}^{-1}$, принимая за начало отсчета уровень моря, $T = 300 \text{ К}$.

9.23. Показать, что если вещество при замерзании расширяется, то его температура замерзания должна уменьшаться с увеличением давления. Рассчитать самую низкую температуру льда на катке, при которой еще возможно катание на коньках, если считать, что катание связано с плавлением льда под коньком. Принять вес человека равным 80 кг , длину конька 40 см , ширину лезвия 2 мм .

9.24. Пар с температурой T_0 , имеющий давление, при котором он может находиться в равновесии с твердым телом той же температуры, адиабатически охлаждается до температуры T . Определить, какая часть его перейдет при этом в твердое состояние.

9.25. Найти минимальную работу, которую нужно произвести для того, чтобы, выделив из раствора с концентрацией $\hat{c}_0$ часть растворителя, довести его концентрацию до $\hat{c}_1$.

III

9.26. Взаимодействие между молекулами двумерного газа, образованного адсорбированными молекулами на поверхности жидкости, можно учесть так же, как это делается для обычного газа. Найти уравнение состояния двумерного газа, аналогичное уравнению Ван-дер-Ваальса и получить условие фазового перехода.

9.27. Доказать, что заряженная капля жидкости будет расти даже в ненасыщенном паре.

9.28. Найти связь между изменениями концентраций насыщенных растворов (растворимостей) двух веществ при их одновременном растворении в одном растворителе.

9.29. Определить вероятность образования зародыша жидкости на твердой поверхности при известном (отличном от нуля) значении краевого угла α .

9.30. Найти вероятность образования зародыша произвольного размера.

9.31. Доказать невозможность существования фаз в одномерных системах. (Указание. Использовать аналогию с раствором).

9.32. В системе из $N \gg 1$ спинов $s = 1/2$ взаимодействие не зависит от расстояния и имеет вид $V_{ab} = -J \cdot \hat{\sigma}_{az} \hat{\sigma}_{bz}$ ($a \neq b$). Показать, что при $J > 0$, $J = j/N$ в такой системе возможен фазовый переход второго рода, связанный с возникновением спонтанной намагниченности. Исследовать термодинамические свойства в окрестности точки фазового перехода.

9.33. Получить ограничение (сверху) на значение теплоты Q испарения жидкости из одноатомных молекул, считая известной температуру кипения T_0 . Проверить его на примере неона, для которого Q равно 1760 Дж/моль и $T_0 = 27,2$ К при давлении $P = 1$ атм. (Указание. Воспользоваться выражением для энтропии идеального газа.)

9.34. Замечено, что в определенных фазовых переходах энтальпия H или объем V не претерпевают скачкообразных изменений, в то время как их первые производные по температуре изменяются скачком. Вывести два термодинамических соотношения, которые заменяют собой уравнение Клапейрона–Клаузиуса.

9.35. Один грамм воды, находящейся при температуре 20°C , выдавливается через изолированную пористую пробку под давлением 10 атм в большой сосуд, где давление равно 1 атм. Определить состояние, в котором находится вода, вытекающая из пробки. Плотность воды предполагается неизменной, теплота испарения равна 540 кал/г.

9.36. В сверхпроводниках II рода индукция $B = 0$. В нормальном состоянии намагниченность M пренебрежимо мала. Если при фиксированной температуре $T < T_c$ внешнее поле H уменьшается до значения, меньшего критического значения $H_c(T) = H_0[1 - (T/T_c)]$,

происходит фазовый переход из нормального в сверхпроводящее состояние. Показать, что это поведение следует из рассмотрения разности термодинамических потенциалов двух фаз при $T < T_c$. Определить теплоту перехода при $H = 0$ и скачок удельной теплоемкости при таком переходе. Является ли этот фазовый переход переходом I или II рода?

9.37. Известно, что в ферромагнетике возможны коллективные колебания с законом дисперсии $\epsilon_k = J \cdot k^2 a^2$ — "спиновые волны", a — постоянная решетки. Рассматривая спиновые возбуждения как бозе-газ, доказать невозможность существования двумерной ферромагнитной решетки.

9.38. Электронный газ, "растворенный" в однородном фоне положительного заряда (модель "желе"), при низкой плотности n кристаллизуется, образуя "вигнеровский кристалл". Энергия отдельного электрона в узле кристалла при нулевой температуре в ридбергах равна $E = (-3/r_s + r_s^2/r_s^3) Ry$. Здесь r_s — известный параметр теории металлов, определяемый соотношением $(4\pi r_s^3 a_0^3/3) = 1/n$; a_0 — боровский радиус.

а) Найти энергию наименьшего состояния системы.

б) Определить теплоемкость и плотность энергетических уровней.

в) Предполагая наличие в решетке лишь продольных "фононов" (плазмонов), оценить критическую плотность, при которой кристалл "плавится" при $T = 0$.

(Указание. Использовать условие плавления Линдемана $(\delta R^2)^{1/2}/R_0 = \delta_0$, где R_0 — среднее расстояние между атомами, δR — амплитуда смещения; $\delta_0 \sim 1/4$ для простых решеток.

Всякая химическая реакция $A + B \rightleftharpoons C$ протекает в обоих направлениях. В состоянии химического равновесия количества участвующих в реакции веществ при данных условиях (T, P) не изменяются. В этом случае реакцию можно записать в виде:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (10.1)$$

где A_i — символы участвующих в реакции веществ; ν_i — целые числа (≤ 0). Например, в реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ $\nu_{\text{H}_2} = 2$, $\nu_{\text{O}_2} = 1$, $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = -2$.

Если N_i — числа частиц участвующих в реакции веществ, то условие равновесия — минимум термодинамического потенциала Φ — принимает вид:

$$\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \frac{\nu_i}{\nu_1} = 0 \quad (10.2)$$

или, учитывая соотношение $\Phi_i = \nu_i \mu_i$, где μ — химический потенциал,

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (10.3)$$

Это и есть условие химического равновесия. В газовой смеси с парциальным давлением $P_i = C_i P$, где C_i — концентрация компонент, условие (10.3) принимает вид:

$$\prod_i P_i^{\nu_i} = K_P(T) \quad \text{или} \quad \prod_i C_i^{\nu_i} = P^{-\sum_i \nu_i} K_P(T) \equiv K_C(P, T). \quad (10.4)$$

где константа химического равновесия $K_P(T)$ определяется соотношением:

$$K_P(T) = \exp\left(-\sum_i \nu_i \chi_i / T\right), \quad \mu_i = T \ln p + \chi_i(T). \quad (10.5)$$

Соотношение (10.4) называется законом действующих масс. Закон (10.4) имеет место и для слабых растворов, в которых $\mu = T \ln C_i + \psi_i(P, T)$. В этом случае константа $K(p, T) = \exp\left(-\sum_i \nu_i \psi_i / T\right)$.

Задачи

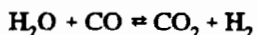
I

10.1. Определить, на сколько отличается тепловой эффект реакции образования одного грамм-моля водяного пара при постоянном давлении от теплового эффекта той же реакции, если она проходит без совершения внешней работы.

10.2. Раствор с концентрацией $C \ll 1$ растворенного вещества находится в однородном поле тяжести. Определить изменение концентрации с высотой.

10.3. Используя условия устойчивости равновесия, доказать, что всякий процесс, вызванный в равновесной системе внешними воздействиями, направлен так, чтобы ослабить эти воздействия (принцип Ле-Шателье-Брауна).

10.4. В реакции



равновесие наступило при температуре T_0 и равновесных составах (в молях): $\text{CO}_2 - m_1$, $\text{CO} - m_2$, $\text{H}_2\text{O} - m_3$, $\text{H}_2 - m_4$. Определить константу химического равновесия $K(p, T)$.

10.5. Вычислить количество теплоты, выделяющейся при химической реакции, идущей при постоянных p , T . Константа равновесия K_p известна.

10.6. Для реакции $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$ получить условие равновесия двумя способами:

- а) с помощью термодинамических соотношений;
- б) из молекулярно-кинетических соображений.

10.7. Показать, что любое химическое равновесие не зависит от поля тяжести.

10.8. В какой пропорции (по числу молей, т.е. по объему) следует смешать азот и водород, чтобы получить при любых заданных T и p наибольший (равновесный) относительный выход аммиака в реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$, считая газы идеальными?

10.9. Показать, что химическое равновесие в газах всегда термодинамически устойчиво.

10.10. Определить зависимость концентрации водорода, растворяющегося в металле в виде атомов H , от давления газа H_2 над металлом.

10.11. Рассматривая образование (и аннигиляцию) пар как химическую реакцию $e^+ + e^- = \gamma$, определить равновесную плотность электронов и позитронов при $T \ll mc^2$.

10.12. В реакции $A \rightleftharpoons e^- + A^+$ найти степень однократной ионизации как функции T и P .

II

10.13. В реакции термической ионизации $A \rightleftharpoons A^+ + e^-$ определить степень однократной ионизации, считая температуру ионов и электронов различной.

10.14. Найти константу K_p и тепловыделение ΔQ_p на одну частицу для реакции диссоциации водорода $H_2 \rightleftharpoons H + H$ в пределе $\hbar\omega \gg T$. Энергия диссоциации молекулы водорода $\Delta\epsilon = 2\epsilon_0^H - \epsilon_0^{H_2}$.

10.15. Вычислить осмотическое давление, возникающее между растворами вещества с разными концентрациями, разделенными мембраной, проницаемой лишь для молекул растворителя.

10.16. Идеальный газ находится в контакте с поверхностью, содержащей независимые узлы, которые могут адсорбировать отдельные атомы газа.

а) Найти долю поверхностных узлов, занятых атомами, как функцию концентрации последних в газовой фазе при заданной температуре и давлении. Энергия адсорбированного атома относительно свободного U .

б) Получить уравнение изотермы адсорбции.

10.17. Рассмотреть реакцию адсорбции кислорода гемоглобином Hb , состоящим из четырех молекулярных единиц, каждая из которых способна присоединить одну молекулу кислорода. В случае, когда четыре узла на молекуле Hb , адсорбирующие кислород, не взаимодействуют друг с другом, получить кривую насыщения.

10.18. Рассмотреть образование атомарного водорода в реакции $e^- + H^+ \rightleftharpoons H$. Проанализировать зависимость электронной концентрации от энергии ионизации атомарного водорода ϵ_0 и от его концентрации в случае, когда все электроны и протоны появляются в результате ионизации водорода.

10.19. Найти скорость протекания химической реакции — число актов реакции в единице объема в единицу времени — в смеси

газов A и B в случае, когда реакция имеет порог ϵ_0 , причем $T \ll \epsilon_0$.

Сечение реакции вблизи порога имеет вид $\sigma(\epsilon) = a \sqrt{\epsilon - \epsilon_0}$, где ϵ — энергия относительного движения атомов A и B .

10.20. При измерении теплоемкости неоднoатомного газа при высоких температурах необходимо учитывать изменение теплоемкости C , связанное с процессом диссоциации. Вычислить теплоемкость C_p смеси газов $AB \rightleftharpoons A + B$.

10.21. Четырехокись азота частично диссоциирует в двуокись азота $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$. В откаченный сосуд объемом 250 см^3 вводится $0,90 \text{ г}$ жидкого N_2O_4 при 0°C . Когда жидкость испаряется, давление становится равным 760 мм рт. ст. Сколько процентов четырехокси азота при этом диссоциирует?

10.22. Энергия активации, теплота испарения, теплоты образования или диссоциации и т.д. обычно выражаются в джоулях на 1 г-моль или в электрон-вольтах на 1 атом . Сколько Дж (г-моль) содержится в 1 эВ/атом ? (Химики обычно используют единицу, называемую килокалорией; $1 \text{ ккал} = 4186 \text{ Дж}$).

10.23. Определив величину dN соотношением $dN_j = v_j dN$, показать, что:

$$a) \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{T, p} = -T \sum_i v_j \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_p;$$

$$б) \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{T, p} = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln K_p(T) \right) \text{ — закон Вант-Гоффа.}$$

Здесь $H = E + pV$ — тепловая функция (энтальпия).

III

10.24. Система с переменным числом частиц двух сортов A и B подчиняется условию $N_A - N_B = \Delta = \text{const.}$ Найти среднее число частиц $\langle N_A \rangle$, $\langle N_B \rangle$, в условиях термодинамического равновесия. Взаимодействием частиц пренебречь.

10.25. Вывести распределение Ферми—Дирака, рассматривая процесс столкновения частиц с учетом принципа Паули как реакцию $E_1 + E_2 \rightleftharpoons E_3 + E_4$, где E_i — энергии частиц.

10.26. При сближении ядер легких элементов до ядерных расстояний $R \sim 2 \cdot 10^{-13} \text{ см}$ происходит реакция ядерного синтеза

(например, $d + p \rightarrow {}^3\text{He} + \gamma + 5,5 \text{ МэВ}$, $d + t \rightarrow {}^4\text{He} + n + 17,6 \text{ МэВ}$). Однако протекание таких реакций часто затруднено из-за наличия кулоновского барьера U_0 , разделяющего ядра. Сравнить скорости протекания реакции термоядерного синтеза для двух механизмов: а) – надбарьерного столкновения и б) – туннелирования ядер через кулоновский барьер в зависимости от температуры плазмы.

10.27. Определить электронное сродство F атома хлора, если известны следующие свойства: энергия решетки хлорида лития LiCl $A = 192 \text{ ккал/моль}$; теплота образования $B = 97 \text{ ккал/моль}$; потенциал ионизации атома лития $I = 5,97 \text{ В}$; теплота сублимации $D = 38 \text{ ккал/моль}$; теплота диссоциации молекулы хлора $E = 58 \text{ ккал/моль}$. (Указание: основная реакция цикла – $\text{Cl} + N \cdot e \rightarrow \text{Cl}^- + \text{NF}$, где N – число Авогадро, F – электронное сродство).

10.28. Осаждение металла Me из пара на подложку, нагретую до 1000 К , происходит при продувании смеси летучего хлорида MeCl , газообразного HCl и водорода над этой подложкой в открытой "лодочке" при атмосферном давлении. При этом происходит обратимая реакция $\text{MeCl}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Me} + 2\text{HCl}$. Изменение энтальпии и энтропии ΔH и ΔS в ходе этой реакции равны 30 ккал/моль и $43,8 \text{ кал/(моль}\cdot\text{град)}$ соответственно (считается, что они не зависят от температуры). Отношение полного числа атомов водорода к числу атомов хлора в исходной смеси равно $0,1$. Найти минимальную концентрацию MeCl_2 , при которой осаждение Me термодинамически возможно (газовая смесь считается идеальным газом).

10.29. Масса Солнца $M = 2 \cdot 10^{33} \text{ г}$. Оценить число электронов в веществе Солнца. В звездах типа белых карликов вследствие ионизации электроны свободны, а поскольку плотность таких звезд очень велика, то же количество электронов разместилось бы в объеме шара радиусом $2 \cdot 10^9 \text{ см}$. Определить энергию Ферми в этом случае. Считая, что в веществе пульсара радиусом 10 км содержится такое же число электронов, найти в этом случае энергию Ферми и с помощью реакции $n \rightarrow p + e^-$ (энергетический выход $0,8 \text{ МэВ}$) объяснить, почему пульсары считают состоящими в основном из нейтронов, а не из протонов и электронов.

10.30. Введение в растворитель молекул растворенного вещества изменяет условия фазового равновесия между фазами растворителя. Считая соответствующие сдвиги температуры и давления малыми, найти изменение скрытой теплоты перехода и давления при фазовом переходе жидкость – кристалл и переходе жидкость – пар.

10.31. Растворы, в которых молекулы растворенного вещества полностью диссоциируют на отдельные ионы, называются растворами сильных электролитов. Химический потенциал растворителя может быть записан в виде

$$\mu^{\text{эл}} = \mu_0 + \frac{r_D v_0 e^2}{6\epsilon V} \sum p_i^2 N_i,$$

где μ_0 – потенциал в отсутствии кулоновского взаимодействия, ϵ – диэлектрическая проницаемость раствора, v_0 – объем, приходящийся на одну частицу растворителя, r_D – радиус экранирования. Найти изменение осмотического давления в таком растворе.

10.32. Энергия кулоновского взаимодействия в растворе электролита равна $U = - \left(\frac{e^3 \sqrt{\pi}}{\sqrt{TV\epsilon^3}} \right) \sum_i (N_i p_i^2)^{3/2}$. Считая раствор несжимаемым, получить парциальные потенциалы растворенных ионов; рассмотреть частный случай одновалентного электролита.

10.33. Найти понижение температуры замерзания жидкости при растворении в ней сильного электролита.

Отклонения физических величин от их среднего значения, соответствующего термодинамическому равновесию, называются флуктуациями. Флуктуации определяются как средний квадрат отклонения $\langle(\Delta x)^2\rangle = \langle(x - \bar{x})^2\rangle = \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2$. Относительная флуктуация равна $\delta(x) = \{\langle(\Delta x)^2\rangle\}^{1/2}/\langle x\rangle$. Вероятность флуктуации пропорциональна экспоненте от изменения полной энтропии S замкнутой системы при флуктуации:

$$W \sim \exp \Delta S, \quad \Delta S = -R_{\min}/T_0, \quad (11.1)$$

где $R_{\min}$ — минимальная работа, необходимая для того, чтобы обратимым образом произвести заданное изменение термодинамических величин некоторой малой части тела с температурой T_0 и давлением P_0 (т. е. системы в термостате). Вычисляя $R_{\min}$, можно получить общее выражение, справедливое для произвольных по величине флуктуаций (но малых по сравнению с соответствующими величинами термостата):

$$W \sim \exp \{-(\Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V)/T_0\}. \quad (11.2)$$

Мы будем, как правило, рассматривать малые флуктуации. В этом случае, в результате разложения выражения для энергии, соотношение (11.2) принимает следующий вид:

$$W \sim \exp \{(\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S)/2T\}. \quad (11.3)$$

Из общей формулы (11.3) можно найти флуктуации различных термодинамических величин.

Степень зависимости флуктуаций двух термодинамических параметров x и y характеризуется коэффициентом корреляции:

$$r_{xy} = \langle \Delta x \Delta y \rangle / \{\langle(\Delta x)^2\rangle \langle(\Delta y)^2\rangle\}^{1/2}. \quad (11.4)$$

Для статистически независимых величин x и y $r_{xy} = 0$. Пространственная корреляционная функция флуктуаций плотности может быть записана в виде:

$$\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle = \langle n \rangle \delta(r_2 - r_1) + \langle n \rangle v(r), \quad (11.5)$$

где $v(r) = \langle n \rangle [w_{12}(r) - 1]$, индексы 1 и 2 отличаются значениями плотности в точках r_1 и r_2 ; w_{12} — вероятность частице находиться в точке 2 при условии нахождения другой в точке 1.

Наконец, распределение вероятностей различных значений флуктуаций величины x дается распределением Гаусса:

$$w(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle}} \exp(-x^2/2 \langle x^2 \rangle) dx. \quad (11.6)$$

Задачи

I

11.1. Доказать, что среднее квадратичное отклонение аддитивной величины от равновесного значения равно сумме средних значений квадратов отклонений этой величины для отдельных частей.

Выразить относительную флуктуацию энергии системы, подчиняющейся каноническому распределению, через среднее значение энергии и температуру.

11.2. Пользуясь распределением Гиббса для системы с переменным числом частиц, выразить $\langle (\Delta N)^2 \rangle$ через $(\partial N / \partial \mu)_{T, V}$.

11.3. Доказать статистическую независимость флуктуации энтропии и давления и найти $\langle (\Delta S)^2 \rangle$ и $\langle (\Delta P)^2 \rangle$.

11.4. Используя переменные V и T , найти $\langle \Delta V \Delta P \rangle$ и коэффициент корреляции флуктуаций для объема и давления.

11.5. Найти средний квадрат флуктуационного отклонения вертикально висящего математического маятника.

11.6. Найти флуктуации давления в однородной системе, находящейся в термостате, и показать, что для устойчивости состояния системы необходимо, чтобы выполнялось условие $(\partial P / \partial V)_S < 0$.

11.7. Вычислить флуктуацию энергии в двухуровневой системе.

11.8. Определить флуктуацию числа частиц для идеальных газов: а) Больцмана; б) Ферми — Дирака; в) Бозе — Эйнштейна. Проанализировать полученные результаты.

11.9. Тело массой m , находящееся в среде, приходит в движение, черпая энергию из окружающей среды. Вычислить среднюю скорость тела и убыль энтропии, возникающую при движении тела со скоростью v_0 .

11.10. Коллоидные частицы в растворе благодаря броуновскому движению не оседают, а образуют взвешенную систему. Найти убыль энтропии системы, возникающую при подъеме коллоидных частиц, совершающих работу против силы тяжести за счет энергии теплового движения среды.

11.11. Определить средний квадрат заряда конденсатора емкостью C , замкнутого на сопротивление R .

II

11.12. Показать, что относительная флуктуация любой аддитивной функции состояния системы обратно пропорциональна корню квадратному из числа независимых частей системы. Найти относительную флуктуацию энергии идеального газа.

11.13. Найти коэффициент корреляции флуктуаций объема и энтропии для гелия, водорода и углекислого газа (CO_2): а) при средних и б) высоких температурах.

11.14. Определить убыль энтропии, возникающую при самопроизвольных колебаниях математического маятника.

11.15. Показать, что $\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0$, $\overline{(\Delta T)^2} = T^2 / C_v$.

11.16. Система находится в диффузионном контакте с резервуаром. Показать, что:

а) $\langle N \rangle = (T / \hat{Z}) \partial \hat{Z} / \partial \mu$, где $\hat{Z}$ — большая статистическая сумма;

б) $\langle (\Delta N)^2 \rangle = T^2 [(1 / \hat{Z}) (\partial \hat{Z} / \partial \mu) - (1 / \hat{Z})^2 (\partial \hat{Z} / \partial \mu)^2] = T \partial \langle N \rangle / \partial \mu$.

11.17. Найти средний квадрат флуктуации тока в цепи с самоиндукцией L при температуре T .

11.18. Определить $\langle (\Delta N)^2 \rangle$ для электронного газа при температурах, малых по сравнению с температурой вырождения.

11.19. Определить корреляционную функцию для бозе-газа на больших расстояниях ($r \gg \hbar / \sqrt{mT}$) при температурах выше точки T_c начала бозе-конденсации, но близких к ней. Для бозе-газа

$$v(r) = \frac{g}{\hbar} \left| e^{i p r / \hbar} \bar{n}_p dp / (2 \pi \hbar)^3 \right|^2.$$

11.20. Определить для газового изобарического термометра предел чувствительности, обусловленный флуктуациями. Число молекул в идеальном газе термометра принять равным $N = 10^{22}$.

11.21. На тонкой кварцевой пьезо с модулем кручения $K = 10^{-6}$ эрг/рад² висит легкое зеркальце. Найти предел чувствительности прибора по отношению к углу поворота, если температура окружающей среды составляет 300 К.

11.22. Найти флуктуацию концентрации в растворе, учитывая постоянство температуры и давления.

III

11.23. Определить предел чувствительности зеркального гальванометра, полное отклонение которого в апериодическом режиме достигается за время $\tau_0 = 5$ с. Известно, что 80% подводимой электрической энергии за время успокоения превращается в тепло. Внутреннее сопротивление гальванометра $R = 100$ кОм. Считать, что тепловые флуктуации подчиняются нормальному закону распределения. Измеримые значения тока должны превышать утроенный доверительный интервал тока за счет тепловых флуктуаций; $T = 300$ К.

11.24. В случае квантовых газов пространственная корреляция принимает вид:

$$\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle = (1/V^2) \sum_{opp'} (1 \mp \langle n_{p',o} \rangle) \exp \{ (i/\hbar) (p - p') (r_2 - r_1) \}. \quad (11.7)$$

Вычислить функцию $v(r)$ ферми-газа при $T = 0$. Проанализировать случай больших расстояний.

11.25. Найти фурье-компоненту $v(k)$ классического газа.

11.26. Определить корреляционную функцию для ферми-газа при температурах, низких по сравнению с температурой вырождения.

11.27. Найти корреляционную функцию бозе-газа при $T < T_c$.

11.28. Корреляционную функцию параметра порядка $G(\vec{r}) = \langle \Delta \eta(\vec{r}_1) \Delta \eta(\vec{r}_2) \rangle$, можно представить в виде $G(\vec{r}) = A \exp(-r/r_c)$. Величина r_c называется корреляционным радиусом. Используя фурье-преобразование, найти корреляционный радиус в отсутствии внешних полей в приближении Орнштейна-Зернике — $R_{\min} =$

$$= \Delta \Omega(\mu, T) = \int \left[\alpha t (\Delta \eta)^2 + g \left(\frac{\partial \Delta \eta}{\partial r} \right)^2 \right] dV.$$

11.29. Вычислить флуктуацию анодного тока, обусловленную флуктуациями числа электронов, вылетающих из накаливаемого катода ("дробовой эффект").

11.30. Оценить предельно малую массу, которая может быть найдена при однократном измерении на пружинных весах, учитывая флуктуации давления окружающего воздуха и тепловое движение механизма весов.

11.31. LC-контур используется в качестве термометра. При этом измеряется возникающее в цепи шумовое напряжение на индуктивности и емкости, включенных параллельно. Вывести соотношение, связывающее среднеквадратичное значение шумового напряжения с абсолютной температурой T . Проанализировать классический и квантовый пределы.

11.32. Интенсивность рассеяния света пропорциональна флуктуации диэлектрической проницаемости среды: $I = I_0 \langle (\Delta \epsilon)^2 \rangle$. Учитывая зависимость ϵ от плотности ρ , найти интенсивность рассеянного света: а) в газе, где $\epsilon - 1 = A_0 \rho$; б) в жидкостях и реальных газах, учитывая, что плотность выделенной массы равна $\rho = m/V$.

11.33. Число фотонов $n \gg 1$ пропорционально квадрату напряженности электрического поля E^*E , т. е. энергии. Предполагая, что электрические поля создаются большим числом $N \gg n$ некоррелированных источников со случайными фазами φ_i , $E_i = E_0 \exp(i, \varphi_i)$, найти флуктуации числа фотонов и проанализировать полученный результат.

11.34. Твердое тело, состоящее из N атомов, находится в тепловом контакте с резервуаром в области температур, в которой справедлив закон Дебая, $C \sim T^3$. Показать, что среднеквадратичная относительная флуктуация энергии равна по порядку величины

$$\delta(E) = \left[(1/N) (T_D/T)^3 \right]^{1/2}.$$

Оценить величину флуктуации в случае $T_D = 200$ К и $N = 10^{15}$ для частицы со стороной $l = 0,1$ см при $T = 10^{-2}$ К и $T = 10^{-5}$ К для $l = 1$ см.

В физике равновесных состояний (статистической физике) используются вероятностные методы, основанные на введении функций распределения (см. например, распределение Гиббса. (4.2)).

Следствием распределения Гиббса для идеальных газов является распределение Максвелла:

$$dN(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = N \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{v}_0)^2}{2mkT}} \frac{dV d\mathbf{p}}{h^3}. \quad (12.1)$$

Здесь dN — число частиц, находящихся в элементе объема dV с координатой $\mathbf{r}$, импульсы которых заключены в интервале

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + d\mathbf{p}.$$

(В дальнейшем в этой главе будет использоваться абсолютная температура, отличающаяся от "термодинамической" в k -постоянную Больцмана раз.)

Пусть $dW(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ — вероятность того, что частицы заключены в элементе координатного и импульсного объема dV и $d\mathbf{p}$ с координатой $\mathbf{r}$ и импульсом $\mathbf{p}$:

$$dN = N dW.$$

Будем различать "плотность вероятности" $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, где

$$dW = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) dV d\mathbf{p},$$

и "функцию распределения" $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ из соотношения

$$dN = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) dV d\mathbf{p}. \quad (12.2)$$

Очевидно, что

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = N \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}). \quad (12.3)$$

Плотность вероятности нормируется на единицу

$$\int \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) dV d\mathbf{p} = 1, \quad (12.4)$$

а функция распределения — на число частиц:

$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) dV d\mathbf{p} = N. \quad (12.5)$$

Распределение (12.1) не зависит от времени. Оно содержит несколько параметров и вероятностным образом определяет величины, зависящие от импульсов и координат.

$$\langle \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rangle = \int \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{p}) dW(\mathbf{r}, \mathbf{p}). \quad (12.6)$$

В физической кинетике функции распределения зависят от времени и могут весьма существенно отличаться от равновесных распределений. За время релаксации функции видоизменяются от начального состояния и лишь асимптотически, при больших временах, стремятся к равновесным значениям, характерным для статистической физики.

Функции распределения могут быть и "квазиравновесными". В этом случае они имеют гиббсовский вид, но параметры (такие, как N , T и v_0) зависят от времени и координат.

Если характерные времена и длины этих зависимостей существенно превосходят времена и длины свободного пробега, то говорят о "локальной равновесии" системы.

Функция распределения идеального газа при таком "локальном" равновесии равна:

$$dN(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = N(\mathbf{r}, t) \frac{1}{(2\pi mkT(\mathbf{r}, t))^{3/2}} e^{-\frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t))^2}{2mkT(\mathbf{r}, t)}} dV d\mathbf{p}. \quad (12.7)$$

В общем случае функции распределения могут зависеть от различных параметров, которые будут обозначаться через ξ . Этими параметрами могут быть усредненные координаты, импульсы, моменты, энергии, плотности, температуры, а также электромагнитные характеристики системы.

Цепи Маркова

Пусть при $t = t_0$ (в начальный момент времени) плотность вероятности известна и зависит от параметров ξ_0 (начальное значение параметров): $\rho(\xi_0, t_0)$.

Через время Δt параметр распределения превратится в ξ , и плотность распределения будет равна $\rho(\xi, t_0 + \Delta t)$.

Определим связь между $\rho(\xi)$ и $\rho(\xi_0)$. Пусть вероятность перехода параметра ξ_0 в параметр ξ за время Δt равна:

$$dW(\xi_0, \xi, \Delta t) = W(\xi_0, \xi, \Delta t) d\xi. \quad (12.8)$$

Если плотность вероятности $W(\xi_0, \xi, \Delta t)$ не зависит от предыстории процесса и определяется только начальным и конечным значениями ξ_0 , ξ и промежутком времени Δt , то такой переход называется "марковским". Последовательность марковских переходов называется "цепью Маркова". В частности, если, бросая монету, при выпадении орла мы будем делать шаг вперед, а при выпадении "решки" — шаг назад, то наше перемещение будет типичной "марковской цепью". (Не следует думать, что в таком процессе мы останемся на месте).

Так как вероятности последовательных процессов независимы, а переход от начального к конечному состоянию осуществляется различными путями, то

$$\rho(\xi, t_0 + \Delta t) d\xi = \left(\int \rho(\xi_0, t_0) W(\xi_0, \xi, \Delta t) d\xi_0 \right) d\xi.$$

Соотношение

$$\rho(\xi, t + \Delta t) = \int \rho(\xi_0, t_0) W(\xi_0, \xi, \Delta t) d\xi_0 \quad (12.9)$$

называется "интегральным уравнением Смолуховского".

Уравнение Фоккера — Планка

Из интегрального соотношения Смолуховского можно получить уравнение, описывающее слабо неравновесные процессы. Пусть $\rho(r, t)$ — плотность какой-нибудь сохраняющейся ("аддитивной") величины (в частности плотность массы, заряда, энергии, импульса, числа частиц). Все эти величины удовлетворяют уравнению непрерывности или "закону сохранения". В интегральном виде этот закон имеет вид

$$\frac{d}{dt} \int \rho(r, t) dV = - \int j dS. \quad (12.10)$$

Здесь j — плотность потока переносимой величины.

В дифференциальном виде уравнение непрерывности принимает вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} j = -\nabla j. \quad (12.11)$$

Плотность потока может состоять из конвективной и диффузионной частей. В общем виде эта зависимость имеет вид

$$j = \rho v - D(\nabla \rho), \quad (12.12)$$

где v — "обобщенная скорость", а D — "обобщенный коэффициент диффузии". Эти параметры могут зависеть от координат.

Таким образом, в простейшем ("координатном") случае уравнение Фоккера—Планка имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla(\rho v(r, t) - D(r, t) \nabla \rho(r, t)). \quad (12.13)$$

Здесь ∇ — символический оператор дифференцирования по координатам

$$\nabla \left\{ \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right\}.$$

Уравнение Фоккера—Планка может быть записано и для любых параметров ξ_i . В этом случае оно имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{-\partial}{\partial \xi_i} \left[a_i \rho - D_{ik} \frac{\partial \rho}{\partial \xi_k} \right].$$

Здесь подразумевается суммирование по повторяющимся индексам, а параметры a_i и D_{ik} — соответственно вектор обобщенной скорости и обобщенный тензор диффузии.

Кинетическое уравнение Больцмана

Функция распределения $f(r, p, t)$ удовлетворяет кинетическому уравнению Больцмана

$$\frac{df(r, p, t)}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + F_x \frac{\partial f}{\partial p_x} + F_y \frac{\partial f}{\partial p_y} + F_z \frac{\partial f}{\partial p_z} = I_{st} \quad (12.15)$$

или, в компактном виде:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla f + \mathbf{F} \nabla_{\mathbf{p}} = I_{st}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t). \quad (12.16)$$

Здесь обозначено $\nabla_{\mathbf{p}} \left\{ \frac{\partial}{\partial p_x}, \frac{\partial}{\partial p_y}, \frac{\partial}{\partial p_z} \right\}$, $\mathbf{F}$ — внешние силы, действующие на частицу.

Правая часть уравнения называется "интегралом столкновения", или Stoss-интегралом. Интеграл столкновения — функционал. В качестве "переменной" в нем присутствует функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$.

В зависимости от характера взаимодействия и свойств рассматриваемой системы интеграл столкновения имеет различный вид. Если система — достаточно разреженный идеальный газ, для которого взаимодействие между частицами сводится к парным бесконечно быстрым упругим взаимодействиям, интеграл столкновения записывается в виде

$$I_{st}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \int (f_2 f_3 - f f_1) v_{отн} d\sigma d\mathbf{p}_1, \quad (12.17)$$

$$f = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad f_1 = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) \quad f_2 = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t), \quad f_3 = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_3, t).$$

Здесь функции распределения обозначены в зависимости от $\mathbf{p}_i$.

Все функции распределения имеют одно и то же значение $\mathbf{r}$ и t , а импульсы связаны между собой соотношениями для упругих столкновений:

$$\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3; \quad (12.18)$$

$$\mathbf{p}^2 + \mathbf{p}_1^2 = \mathbf{p}_2^2 + \mathbf{p}_3^2. \quad (12.9)$$

Относительная скорость $v_{отн} = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| = |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_3|$ при столкновении не меняется.

$$d\sigma(v_{отн}, \theta) = \sigma(v_{отн}, \theta) d\Omega,$$

где σ — дифференциальное сечение рассеяния. Интегрирование в I_{st} проводится по импульсу $d\mathbf{p}_1$ и всем телесным углам. Так как $\mathbf{p}_2$ и $\mathbf{p}_3$ связаны с $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}_1$, то после интегрирования интеграл столкновения окажется зависящим только от $\mathbf{r}$, $\mathbf{p}$ и t , как и левая часть уравнения Больцмана.

Кинетическое уравнение Больцмана с интегралом столкновения в форме Больцмана — сложное нелинейное интегродифференциальное уравнение для функции семи переменных (три компоненты координаты, три компоненты импульсов и время). Решить это уравнение в общем случае не удастся. Поэтому при решении задач физической кинетики пытаются, по возможности, упростить уравнения Больцмана, в частности его правую часть — интеграл столкновения.

Роль интеграла столкновения является определяющей при установлении равновесия системы. Если бы взаимодействия между частицами не было, начальная функция распределения оставалась бы неизменной сколь угодно долго. С другой стороны, после установления равновесия, интеграл столкновения также обращается в нуль.

Для упрощения интеграла столкновения используются различные приближения. Одно из них рассмотрено в задаче о диффузии легкой примеси газа в тяжелой. Используется также "релаксационное приближение", при котором

$$I_{st} = \frac{f_0 - f}{\tau}, \quad (12.18)$$

где τ — параметр задачи "время релаксации", а f_0 — равновесная функция, которая устанавливается за времена, превышающие τ .

При описании свойств плазмы используется интеграл столкновения в форме Ландау, который характерен тем, что он является линейным функционалом по искомой функции распределения.

Задачи физической кинетики решаются также, в частности, методами "длины свободного пробега", в "диффузионном приближении", в "гидродинамическом приближении". Эти методы использованы при решении предлагаемых ниже задач.

Кинетические коэффициенты

В соответствии с уравнением Фоккера — Планка, при отсутствии конвективного перемещения плотности потоков пропорциональны градиенту параметров, обуславливающих неравновесность системы. В свою очередь, плотность потока равна произведению плотности на некоторую диффузионную скорость (не совпадающую, очевидно, с гидродинамической скоростью среды):

$$j = \rho \langle v \rangle = -D \nabla \rho. \quad (12.19)$$

Из этого соотношения следует, что размерность коэффициента универсальна:

$$[D] = \text{м}^2/\text{сек}.$$

В случае переноса в разреженных газах, если взаимодействие между молекулами сводится к мгновенным упругим столкновениям, сечение рассеяния σ определяется размерами молекул и не зависит от скорости. Длина свободного пробега λ определяется по формуле

$$\lambda = \frac{1}{n \sigma},$$

и также не зависит от скорости.

Следовательно

$$D = K \lambda v_T \approx \sqrt{k T}. \quad (12.20)$$

Температурная $D(T)$ зависимость у идеальных газов универсальна. Специфика данного идеального газа проявляется только в числовом коэффициенте K . Вычисления, подтверждающие это утверждение, приведены при решении задач этой главы.

Если взаимодействия между молекулами осуществляется на расстоянии по определенному заданному закону, сечение взаимодействия начинает зависеть от скорости и соотношение (12.20) оказывается неправильным. В этом случае приходится непосредственно вычислять потоки, определив предварительно неравновесную функцию распределения, обусловленную заданными градиентами параметров. Примеры вычисления коэффициентов вязкости и теплопроводности даны в пояснениях к решению задач.

Следует различать два характерных времени. Первое — время взаимодействия. При упругом столкновении это время пренебрежимо мало. Если же известен характерный параметр длины взаимодействия l (не смешивать с длиной свободного пробега!), то $\tau = l/v$.

Существует также "время свободного пробега", равное τ_0 . Как правило, время свободного пробега превосходит время взаимо-

действия. В релаксационном приближении используется время релаксации, которое составляет несколько единиц от максимального времени (взаимодействия или свободного пробега). Примеры использования релаксационного приближения при вычислении коэффициентов вязкости и теплопроводности даны в пояснениях к решениям задач.

Следует иметь в виду, что фактически потоки определяются градиентами нескольких параметров. В частности, тепловые потоки пропорциональны не только градиентам температуры (что естественно), но и градиентам концентрации и скорости. В свою очередь, потоки частиц (диффузионные потоки) определяются градиентами концентрации, градиентами температуры, градиентами скоростей.

Коэффициенты, связывающие потоки с градиентами, называются "кинетическими коэффициентами". К ним относятся, в частности, коэффициенты диффузии, теплопроводности, вязкости, а также "смешанные" коэффициенты — термодиффузии, бародиффузии, диффузионной теплопроводности и другие. Характерно, что все кинетические коэффициенты идеальных газов $\sim \lambda v_0$.

Задачи

12.1. Определить коэффициент диффузии частиц легкой примеси среди молекул тяжелого газа (Задача Лоренца).

12.2. Используя кинетическое уравнение Больцмана определить в отсутствии внешних полей однородную равновесную функцию распределения газа.

12.3. Показать, что энтропия однородного идеального газа растет во время релаксации и достигает максимума при наступлении равновесия (H — теорема Больцмана).

12.4. Оценить в приближении длины свободного пробега коэффициент диффузии газа.

12.5. Определить коэффициент диффузии легкой примеси в газе с температурой T и давлением P , если частицы примеси и основного газа — шарики с радиусами r_1 и r_2 .

12.6. Определить для броуновской частицы связь между коэффициентом диффузии D , подвижностью b и температурой среды T .

12.7. Определить коэффициент диффузии шарообразной броуновской частицы в жидкости с вязкостью η .

12.8. Используя уравнение Фоккера – Планка, определить зависимость от времени среднеквадратичного смещения броуновской частицы.

12.9. Оценить среднеквадратичное смещение броуновской частицы, выразив его через коэффициент диффузии D .

12.10. Определить коэффициент динамической вязкости идеального газа в релаксационном приближении.

12.11. Оценить зависимость динамической вязкости идеального газа от температуры.

12.12. Определить коэффициент теплопроводности идеального газа в релаксационном приближении.

12.13. Определить коэффициент проводимости электронного газа, считая известным время свободного пролета электрона.

12.14. Классический электронный газ имеет температуру, зависящую от x и находится во внешнем электрическом поле. Определить для теплового потока коэффициент перед E (коэффициент электротеплопроводности K_q) и для электрического тока j – коэффициент перед градиентом температуры (коэффициент теплоэлектропроводности K_e).

Глава 7

I

7.1. Уравнение адиабатического процесса определяется постоянством энтропии тела. Энтропия одноатомного ван-дер-ваальсовского газа имеет вид

$$S(T, V) = S_{\text{ид}}(T, V) + N \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right), \quad (1)$$

где

$$S_{\text{ид}}(T, V) = N \ln \left[\frac{e}{h^3} \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{T^{3/2} V}{N} \right] + \frac{3}{2} N \quad (1a)$$

в (1) и (1a) $S_{\text{ид}}(T, V)$ — энтропия соответствующего одноатомного идеального газа; N , T и V — число частиц, температура и объем газа соответственно; m — масса атома; h — постоянная Планка; e — основание натуральных логарифмов; b — параметр, входящий в уравнение Ван-дер-Ваальса. Из (1) и (1a) следует, что теплоемкость c_v ван-дер-ваальсовского газа не зависит от температуры:

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N = c_v N, \quad (2)$$

где $c_v = \frac{3}{2}$ — теплоемкость, отнесенная к одному атому. Приравнявая энтропию ван-дер-ваальсовского газа константе, после перегруппировки слагаемых в (1) и (1a) будем иметь:

$$N \ln \{ T^{3/2} (V - Nb) \} + N \ln \left\{ \frac{e}{N h^3} \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} N = \text{const.}$$

Откуда следует, что и

$$T^{3/2} (V - Nb) = \text{const}$$

(число частиц N постоянно), или, имея в виду, что $c_v = \frac{3}{2}$.

$$T^{c_v} (V - Nb) = \text{const.} \quad (3)$$

Это и есть уравнение адиабатического процесса для ван-дер-ваальсовского газа с постоянной теплоемкостью $c_v = \frac{3}{2}$. Отметим, что для идеального одноатомного газа уравнение адиабатического процесса имеет вид $T^{\frac{5}{2}} V = \text{const}$.

7.2. При расширении газа в пустоту механическая работа $\delta A = -P dV$ не совершается, поскольку давление газа P при расширении в пустоту равно нулю. Предполагается также, что в рассматриваемом процессе нет подвода и отвода тепла. В этом случае средняя внутренняя энергия одноатомного ван-дер-ваальсовского газа

$$\bar{E} = \bar{E}_{\text{ид}} - \frac{N^2 a}{V} = \frac{3}{2} NT - \frac{N^2 a}{V} \quad (1)$$

сохраняется:

$$\bar{E}_{\text{нач}} = \bar{E}_{\text{кон}} \quad (2)$$

Подставляя выражение (1) в равенство (2), получим

$$T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}} = \frac{2Na}{3} \left(\frac{V_{\text{нач}} - V_{\text{кон}}}{V_{\text{нач}} V_{\text{кон}}} \right) \quad (3)$$

В выражениях (1), (2) и (3) параметр $a > 0$ входит в уравнение Ван-дер-Ваальса; остальные обозначения см. в задаче 7.1. Так как $V_{\text{кон}} > V_{\text{нач}}$, то $T_{\text{кон}} < T_{\text{нач}}$. Таким образом, температура неидеального одноатомного газа понижается при расширении в пустоту. Представляется очевидным, что при расширении идеального газа в пустоту, температура его не меняется (для идеального газа $a = 0$).

7.3. В рассматриваемой задаче электроны считаются взаимодействующими друг с другом и с положительными зарядами, распределенными с постоянной плотностью. Электронный газ, таким образом, является неидеальным газом. Следует добавить, что система из положительных и отрицательных зарядов считается электронейтральной. В отсутствие заряда q_0 числа положительных и отрицательных зарядов в каждой единице объема системы предполагаются одинаковыми (система находится в состоянии термодинамического равновесия). Потенциал $\phi(\vec{r})$ создаваемый в точке $\vec{r}$ положительными зарядами $+q$, отрица-

тельными зарядами $-q$, и зарядом q_0 (любого знака), расположенным в начале координат, удовлетворяет уравнению Пуассона:

$$\Delta \varphi(\vec{r}) = -4\pi \rho(\vec{r}), \quad (1)$$

где Δ — лапласиан, а

$$\rho(\vec{r}) = q_0 \delta(\vec{r}) + qn_0 - qn(\vec{r}) \quad (2)$$

— плотность электрического заряда в точке $\vec{r}$; $\delta(\vec{r})$ — дельта-функция; $qn_0 = \text{const}$ — плотность положительного заряда; $-qn(\vec{r})$ — плотность отрицательного заряда, зависящая от $\vec{r}$. Поскольку электронный газ находится в термодинамическом равновесии,

можно записать $n(\vec{r}) = n_0 e^{\frac{q\varphi(\vec{r})}{T}}$, где T — равновесная температура электронного газа. В отсутствие потенциала φ электронная плотность $n(\vec{r})$ равна n_0 , как и должно быть в состоянии термодинамического равновесия.

Подставляя $n(\vec{r}) = n_0 e^{\frac{q\varphi(\vec{r})}{T}}$ в выражение (2), а это последнее — в уравнение (1), получим уравнение для φ :

$$\Delta \varphi(\vec{r}) = -4\pi \left(q_0 \delta(\vec{r}) + qn_0 - qn_0 e^{\frac{q\varphi(\vec{r})}{T}} \right), \quad (3)$$

решение которого получить практически невозможно из-за его нелинейности (искомая функция $\varphi(\vec{r})$ — входит в показатель экспоненты). Однако, если выполняется условие

$$\left| \frac{q\varphi(\vec{r})}{T} \right| \ll 1, \quad (4)$$

можно записать: $e^{\frac{q\varphi}{T}} \approx 1 + \frac{q\varphi}{T}$. В этом случае уравнение (3) принимает вид:

$$\Delta \varphi(\vec{r}) = -4\pi \left(q_0 \delta(\vec{r}) - \frac{q^2 n_0}{T} \varphi(\vec{r}) \right).$$

Вводя величину $\kappa^2 = \frac{4\pi q^2 n_0}{T}$ и перегруппировывая слагаемые, окончательно будем иметь:

$$\Delta \varphi(\vec{r}) - \kappa^2 \varphi(\vec{r}) = -4\pi q_0 \delta(\vec{r}). \quad (5)$$

Частное решение этого уравнения, обращающееся в нуль на бесконечности, имеет вид:

$$\varphi(\vec{r}) = q_0 \int \frac{e^{-\kappa |\vec{r}-\vec{r}'|} \delta(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dV' = q_0 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (6)$$

(интегрирование проводится по всему бесконечному пространству). Полученный потенциал φ и есть искомый средний потенциал, поскольку он зависит от температуры T электронного газа через κ . Потенциал φ сферически симметричен ($\varphi(\vec{r}) = \varphi(r)$) и представляет собой экранированный кулоновский потенциал. Отметим, что дебаевским радиусом называется величина

$$r_D = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{T}{4\pi q^2 n_0}}. \quad (7)$$

Средний потенциал $\varphi(r)$ должен мало меняться на микроскопических расстояниях, $r_0 \approx n_0^{-1/3}$:

$$\left| \frac{d\varphi(r)}{dr} r_0 \right| \ll |\varphi(r)|.$$

Имея в виду выражение (6) и дифференцируя лишь экспоненту как наиболее резко меняющуюся, указанное выше неравенство можно переписать так:

$$\kappa r_0 \ll 1 \quad \text{или} \quad r_0 \ll r_D.$$

Принимая во внимание выражение (7), окончательно будем иметь

$$4\pi q^2 n_0^{1/3} \ll T. \quad (8)$$

Полученное неравенство (8) называется условием горячей разреженной плазмы или дебаевским приближением. Отметим,

что условие (4) совпадает с условием (8). Для этого нужно в выражении (4) в качестве r считать $r \approx r_0 \ll r_D$ и положить $|q_0| = q$.

7.4. Для нахождения термодинамических величин разреженного неидеального газа обратимся к его свободной энергии F , зная которую можно получить любые другие термодинамические величины газа.

Свободную энергию разреженного неидеального газа можно записать в виде

$$F = F_{ид} + \frac{N^2 T B(T)}{V}, \quad (1)$$

где
$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{U_{12}(r)}{T}}\right) r^2 dr. \quad (2)$$

В выражении (1) $F_{ид}$ — свободная энергия соответствующего идеального газа; N , T и V — число частиц, температура и объем газа соответственно. В выражении (2) $U_{12}(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия любой пары частиц газа. Подставляя в выражение (2) явный вид $U_{12}(r)$, будем иметь

$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{U_{12}(r)}{T}}\right) r^2 dr = 2\pi \left\{ \int_0^d r^2 dr + \int_d^\infty \left(1 - e^{-\frac{\alpha}{r^n T}}\right) r^2 dr \right\}$$

(на интервале $0 \leq r \leq d$ потенциальная энергия $U_{12} = \infty$ и потому экспонента исчезает). Второй интеграл в фигурных скобках вычислим, принимая во внимание достаточно высокую температуру газа T , чтобы можно было считать

$$\left| \frac{U_{12}(r)}{T} \right| \ll 1 \quad (3)$$

для расстояний r в интервале $d \leq r \leq \infty$. В этом случае подинтегральное выражение во втором интеграле принимает вид

$$1 - e^{-\frac{\alpha}{r^n T}} \approx 1 - 1 - \frac{\alpha}{r^n T} = -\frac{\alpha}{r^n T} \quad (4)$$

Тогда второй интеграл легко вычисляется:

$$\int_d \left(-\frac{\alpha}{r^n T} \right) r^2 dr = -\frac{\alpha}{T} \frac{r^{2-n+1}}{2-n+1} \Big|_d = -\frac{\alpha}{T} \frac{d^{3-n}}{n-3} \quad (5)$$

($n > 3$ и потому верхний предел не дает вклада в интеграл). Окончательно будем иметь:

$$B(T) = 2\pi \left(\frac{d^3}{3} - \frac{\alpha}{T} \frac{d^{3-n}}{n-3} \right). \quad (6)$$

Обозначая
$$b \equiv \frac{2\pi d^3}{3}, \quad a \equiv \frac{2\pi \alpha d^{3-n}}{n-3}, \quad (7)$$

запишем $B(T)$ в следующем виде:

$$B(T) = b - \frac{a}{T}. \quad (8)$$

В этом случае свободная энергия разреженного неидеального газа принимает вид

$$F = F_{\text{ид}} + \frac{N^2}{V} (bT - a). \quad (9)$$

В свою очередь энтропия:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial F_{\text{ид}}}{\partial T} \right)_V - \frac{N^2 b}{V} = S_{\text{ид}} - \frac{N^2 b}{V},$$

средняя энергия
$$\bar{E} = F + TS = \bar{E}_{\text{ид}} - \frac{N^2 a}{V}, \quad (10)$$

давление

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial F_{\text{ид}}}{\partial V} \right)_T + \frac{N^2}{V^2} (bT - a) = P_{\text{ид}} + \frac{N^2}{V^2} (bT - a),$$

теплоемкость

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \bar{E}_{\text{ид}}}{\partial T} \right)_V = C_V^{\text{ид}}$$

и т. д.

7.5. В классической механике существует простое соотношение между усредненными по времени значениями кинетической и потенциальной энергиями механической системы ($\bar{E}_{\text{кин}}$ и $\bar{U}$), если движение системы происходит в ограниченной области пространства и потенциальная энергия системы является однородной функцией координат n -ой степени: $2\bar{E}_{\text{кин}} = n\bar{U}$. Это простое соотношение носит название вириальной теоремы. Вириальная теорема может быть получена и в статистической физике для макроскопического тела, у которого потенциальная энергия взаимодействия частиц U есть однородная функция координат n -ого порядка. Для этого рассмотрим усредненную по времени величину $\overline{\frac{d}{dt} \sum_i \vec{r}_i \vec{p}_i}$, где суммирование проводится по частицам тела, причем $\vec{r}_i$ — радиус-вектор, $\vec{p}_i$ — соответственно — импульс i -й частицы тела:

$$\overline{\frac{d}{dt} \sum_i \vec{r}_i \vec{p}_i} = \sum_i \overline{\dot{\vec{r}}_i \vec{p}_i} + \sum_i \overline{\vec{r}_i \dot{\vec{p}}_i}, \quad (1)$$

При этом среднее значение по времени произвольной величины $f(t)$ определяется как

$$\bar{f} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f(t) dt. \quad (2)$$

Согласно уравнениям Гамильтона $\dot{\vec{r}}_i = \frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial \vec{p}_i}$, где $E_{\text{кин}} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i}$ — кинетическая энергия частиц тела. В этом случае будем иметь

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad \text{и} \quad \sum_i \overline{\dot{\vec{r}}_i \vec{p}_i} = \sum_i \overline{\frac{\vec{p}_i \vec{p}_i}{m_i}} = 2\bar{E}_{\text{кин}}. \quad (3)$$

В свою очередь величина $\sum_i \overline{\vec{r}_i \dot{\vec{p}}_i}$ определяется силами, действующими между частицами тела, а также силами, действующими на его поверхность со стороны окружающих тел. Согласно уравнениям Гамильтона $\dot{\vec{p}}_i = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}$, где $-\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}$ — есть сила, действующая на

i -ю частицу со стороны других частиц тела. Силы же, действующие на поверхность тела, связаны с давлением P , которое оказывают на рассматриваемое тело окружающие его тела. Принимая во внимание сказанное, запишем

$$\overline{\sum_i \vec{r}_i \vec{p}_i} = \overline{\sum_i \vec{r}_i \left(-\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} \right)} - P \oint \vec{r} d\vec{f}, \quad (4)$$

где $d\vec{f}$ — элемент поверхности тела, причем нормаль к поверхности тела направлена наружу, в то время как давление P направлено внутрь тела (этим обусловлен знак минус во втором слагаемом в (4)). Интегрирование в (4) проводится по поверхности тела. Преобразуя поверхностный интеграл в интеграл по объему согласно теореме Гаусса, получим $\oint \vec{r} d\vec{f} = \iiint_V \text{div } \vec{r} dV = 3V$,

где V — объем тела, а $\text{div } \vec{r} = 3$. Имея далее в виду, что потенциальная энергия U есть однородная функция координат n -й степени, запишем $\sum_i \vec{r}_i \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} = nU$. В этом случае выражение

(1) примет вид

$$\frac{d}{dt} \sum_i \vec{r}_i \vec{p}_i = 2\bar{E}_{\text{кин}} - n\bar{U} - 3PV. \quad (5)$$

Левую сторону выражения (5) усредним с помощью формулы (2)

$$\overline{\frac{d}{dt} \sum_i \vec{r}_i \vec{p}_i} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d}{dt} \sum_i \vec{r}_i \vec{p}_i dt = \frac{\sum_i \vec{r}_i(\tau) \vec{p}_i(\tau) - \sum_i \vec{r}_i(0) \vec{p}_i(0)}{\tau}. \quad (6)$$

Поскольку радиусы-векторы $\vec{r}_i$ и импульсы $\vec{p}_i$ частиц тела меняются в конечных пределах, для $\tau \rightarrow \infty$ получим $\overline{\frac{d}{dt} \sum_i \vec{r}_i \vec{p}_i} = 0$. В этом случае будем иметь

$$0 = 2\bar{E}_{\text{кин}} - n\bar{U} - 3PV$$

или

$$2\bar{E}_{\text{кин}} = n\bar{U} + 3PV. \quad (7)$$

Вводя среднюю внутреннюю энергию $\bar{E} = \bar{E}_{\text{вн}} + \bar{U}$, перепишем (7) в виде

$$(n+2)\bar{E}_{\text{вн}} = n\bar{E} + 3PV. \quad (8)$$

Выражение (8) представляет собой вириальную теорему в статистической физике для макроскопического тела. Имея в виду что $\bar{E}_{\text{вн}} = \frac{3}{2}NT$, где N — число частиц тела, T — его температура, запишем

$$(n+2)\frac{3}{2}NT = n\bar{E} + 3PV. \quad (9)$$

Если, в частности, тело есть идеальный газ, в котором нет взаимодействия между частицами ($U=0$), из (7) получим, что $NT = PV$ — уравнение состояния идеального газа.

7.6. В системе центра инерции двух взаимодействующих частиц движение этих частиц описывается как движение одной частицы с приведенной массой μ и относительной скоростью $\vec{v}$, которая движется в поле $U(r)$, где r — относительное расстояние между частицами. Для одинаковых частиц $\mu = \frac{m}{2}$, где m — масса частицы. Для центрального поля (как в рассматриваемом случае) имеют место законы сохранения энергии и момента количества движения. Из закона сохранения момента количества движения следует, что траектория движения является плоской, так что можно пользоваться полярными координатами (см. рис. 7.1).

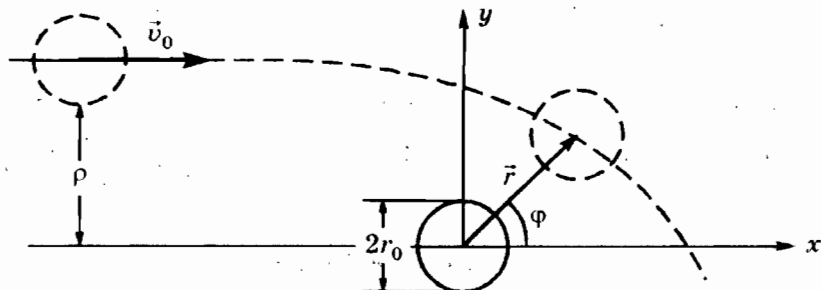


Рис. 7.1

В полярных координатах законы сохранения в рассматриваемом случае имеют вид

$$\frac{\mu v_0^2}{2} = \frac{\mu (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2)}{2} - \frac{a}{r^6}; \quad (1)$$

$$\mu \rho v_0 = \mu r^2 \dot{\phi}, \quad (2)$$

где $\vec{v}_0 = \text{const}$ — относительная скорость, когда расстояние между частицами велико ($r \rightarrow \infty$), ϕ — угол между радиусом-вектором $\vec{r}$ и осью x ; $\dot{r}$ и $\dot{\phi}$ — соответственно радиальная и угловая скорости; ρ — прицельный параметр. Выражая с помощью (2) $\dot{\phi}$ через ρ и подставляя полученное значение $\dot{\phi}$ в (1), будем иметь:

$$\frac{\mu v_0^2}{2} = \frac{\mu \dot{r}^2}{2} + \frac{\mu \rho^2 v_0^2}{2r^2} - \frac{a}{r^6}. \quad (3)$$

По мере приближения одной частицы к другой расстояние между ними уменьшается, так что $\dot{r} < 0$. Расстояние между частицами будет уменьшаться до некоторого минимального расстояния $r_{\min}$ после чего расстояние будет вновь возрастать, так что $\dot{r} > 0$. Для $r = r_{\min}$ скорость $\dot{r} = 0$. Полагая в выражении (3) $\dot{r} = 0$ и $r = r_{\min}$, будем иметь

$$\frac{\mu v_0^2}{2} = \frac{\mu \rho^2 v_0^2}{2r_{\min}^2} - \frac{a}{r_{\min}^6}. \quad (4)$$

Очевидно (см. рис. 7.1), если $r_{\min} > 2r_0$, то касания шаров не будет. Если же $r_{\min} = 2r_0$, то имеет место касание шаров. Подставляя $r_{\min} = 2r_0$ в выражение (4), найдем с его помощью то значение прицельного параметра ρ_0 , при котором имеет место касание шаров

$$\rho_0 = 2r_0 \left[1 + \frac{2a}{\mu v_0^2 (2r_0)^6} \right]^{1/2}. \quad (5)$$

Для $\rho < \rho_0$ будет столкновение шаров, в то время как для $\rho > \rho_0$

столкновения не будет вообще. Из сказанного следует, что сечение столкновения шаров $\sigma_{\text{столк}}$ определяется величиной ρ_0 и равно

$$\sigma_{\text{столк}} = \pi \rho_0^2 = \pi (2r_0)^2 \left[1 + \frac{2a}{\mu v_0^2 (2r_0)^6} \right]. \quad (6)$$

В выражении (6) относительная скорость v_0 является заданной величиной. Если же считать, что величина v_0 подчиняется распределению Максвелла, то тогда сечение $\sigma_{\text{столк}}$ должно быть усреднено с помощью этого распределения

$$\overline{\sigma_{\text{столк}}} = \int \sigma_{\text{столк}}(v_0) dW(v_0), \quad (7)$$

где $dW(v_0)$ есть распределение Максвелла по величине относительной скорости v_0 :

$$dW(v_0) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu v_0^2}{2T}} v_0^2 dv_0, \quad (8)$$

где T — температура газа. Подставляя выражение (8) в (7), будем иметь:

$$\overline{\sigma_{\text{столк}}} = \pi (2r_0)^2 \left[1 + \frac{2a}{\mu (2r_0)^6} \int \frac{1}{v_0^2} dW(v_0) \right]. \quad (9)$$

Вычисление интеграла приводит к следующему результату (см. гл. 1):

$$\int \frac{1}{v_0^2} dW(v_0) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{1}{v_0^2} e^{-\frac{\mu v_0^2}{2T}} v_0^2 dv_0 = \frac{\mu}{T}. \quad (10)$$

Так что окончательно будем иметь:

$$\overline{\sigma_{\text{столк}}} = \pi (2r_0)^2 \left[1 + \frac{2a}{(2r_0)^6 T} \right]. \quad (11)$$

В заключение отметим следующее. Если $a = 0$, то $\overline{\sigma_{\text{столк}}} = \pi (2r_0)^2$. Величина $\pi (2r_0)^2$ есть сечение столкновения двух одинаковых

шаров в том случае, когда взаимодействие между ними имеет место только при непосредственном контакте шаров. Когда же

$a \neq 0$, сечение $\overline{\sigma}_{\text{столк}} > \pi (2r_0)^2$ за счет множителя $\left[1 + \frac{2a}{(2r_0)^6 T}\right]$,

поскольку $a > 0$. Этот множитель носит название поправки Сезерленда и стремится к единице при $T \rightarrow \infty$. От конкретного вида взаимодействия $U(r)$ характер температурной зависимости не меняется, меняется лишь коэффициент при множителе $1/T$.

7.7. В рассматриваемой задаче плазма находится в состоянии термодинамического равновесия с температурой T . В единице объема плазмы число положительных зарядов $n_0^+ = N_+/V$ равно числу отрицательных $n_0^- = N_-/V$, где N_+ и N_- — полное число положительных и отрицательных зарядов в плазме соответственно, V — объем плазмы. Величины положительных и отрицательных зарядов равны соответственно $q_+ = q$ и $q_- = -q$. Чтобы найти термодинамические величины плазмы, получим сначала среднюю энергию плазмы, считая, что все отличие плазмы от идеального газа связано с кулоновским взаимодействием между частицами плазмы. Обозначая среднюю энергию плазмы как $\bar{E}$, будем иметь

$$\bar{E} = \bar{E}_{\text{ид}} + \bar{E}_{\text{кул}}, \quad (1)$$

где $\bar{E}_{\text{ид}}$ — средняя энергия идеального газа, содержащая $2N$ частиц ($N_+ = N_- = N$); $\bar{E}_{\text{кул}}$ — средняя энергия кулоновского взаимодействия:

$$\bar{E}_{\text{кул}} = \frac{1}{2} \sum_i q_i \varphi_i = \frac{1}{2} \sum_i q_{+i} \varphi_i^+ + \frac{1}{2} \sum_j q_{-j} \varphi_j^-, \quad (2)$$

где φ_i — есть средний потенциал, действующий на i -ю частицу со стороны всех остальных частиц. Этот средний потенциал может быть получен с помощью результатов задачи 7.3. В самом деле, зная результат задачи 7.3, легко обобщить его на случай, когда могут двигаться не только отрицательные заряды, но и положительные, а в начале координат находится заряд не q_0 , а q_{+i} или q_{-j} . В этом случае в приближении горячей разреженной

плазмы средний потенциал Φ_i^+ , создаваемый зарядом q_{+i} в плазме имеет вид

$$\Phi_i^+(r) = q_{+i} \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad (3)$$

где $\kappa = \sqrt{\frac{8\pi n_0 q^2}{T}}$.

Аналогичный вид имеет потенциал $\Phi_j^-(r)$. Для $r \rightarrow 0$ потенциал $\Phi_i^+(r)$ оказывается равным

$$\Phi_i^+(r \rightarrow 0) = \frac{q_{+i}}{r} - q_{+i} \kappa. \quad (4)$$

Первое слагаемое в (4) есть потенциал, создаваемый в начале координат (где находится заряд q_{+i}) самим зарядом q_{+i} , а второе слагаемое есть потенциал, создаваемый в начале координат всеми остальными зарядами плазмы. Это и есть тот средний потенциал $\Phi_i^+ = -q_{+i} \kappa$, который действует на заряд q_{+i} со стороны всех остальных зарядов плазмы. Принимая во внимание сказанное выше, будем иметь

$$\begin{aligned} \bar{E}_{\text{кул}} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_{+i} (-q_{+i} \kappa) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N q_{-j} (-q_{-j} \kappa) = \\ &= -\frac{N q_+^2 \kappa}{2} - \frac{N q_-^2 \kappa}{2} = -N q^2 \kappa, \end{aligned} \quad (5)$$

поскольку $q_{+i} = q_+$ и $q_{-i} = q_-$ для любых номеров i и j . Подставляя в (5) явный вид κ (см. (3)) и имея в виду, что $n_0 = N/V$, окончательно будем иметь:

$$\bar{E}_{\text{кул}} = -N q^2 \sqrt{\frac{8\pi q^2 N}{TV}} = -2q^3 N^{3/2} \sqrt{\frac{2\pi}{TV}}. \quad (6)$$

Таким образом, средняя энергия плазмы, отвечающая равновесному состоянию плазмы с температурой T , равна

$$\bar{E} = \bar{E}_{\text{ид}} - 2q^3 N^{3/2} \sqrt{\frac{2\pi}{TV}}. \quad (7)$$

Зная $\bar{E}$, легко получить другие термодинамические величины плазмы. Так, свободная энергия плазмы F следующим образом выражается через $\bar{E}$:

$$F = -T \int \frac{\bar{E}}{T^2} dT = -T \int \frac{\bar{E}_{ид}}{T^2} dT + \frac{2\sqrt{2\pi} q^3 N^{3/2}}{\sqrt{V}} T \int \frac{dT}{T^{5/2}} =$$

$$= F_{ид} - \frac{4}{3} q^3 N^{3/2} \sqrt{\frac{2\pi}{TV}}. \quad (8)$$

Далее, давление P в плазме равно

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial F_{ид}}{\partial V}\right)_T - \frac{2}{3} q^3 N^{3/2} \sqrt{\frac{2\pi}{TV^3}}, \quad (9)$$

причем $P_{ид} = -\left(\frac{\partial F_{ид}}{\partial V}\right)_T$. Имея в виду выражения (6) и (9) можно записать

$$P = P_{ид} + \frac{\bar{E}_{кул}}{3V}; \quad P_{ид} = \frac{2NT}{V}. \quad (10)$$

Поскольку согласно (6) $\bar{E}_{кул} < 0$, из (10) следует, что давление P в плазме меньше, чем давление $P_{ид}$.

II

7.8. $C_P - C_V = \frac{N}{1 - \frac{2Na}{TV^3}(V - Nb)^2}$, где N , T и V — число частиц, температура и объем неидеального газа соответственно. a и b — параметры, входящие в уравнение Ван-дер-Ваальса.

7.9. $\Phi = \Phi_{ид}(P, T) + NP\left(b - \frac{a}{T}\right)$, где $\Phi_{ид}(P, T)$ — термодинамический потенциал идеального газа, N и P — число частиц и давление в неидеальном газе; a и b — параметры, входящие в уравнение Ван-дер-Ваальса.

$$7.10. S = S_{\text{ид}} - \frac{N^2 T_{\text{кр}}}{8 V P_{\text{кр}}}; \quad \Phi = \Phi_{\text{ид}} + \frac{T_{\text{кр}} P}{8 P_{\text{кр}}} - \frac{9 N V_{\text{кр}} T_{\text{кр}}}{8 V}, \text{ где } T_{\text{кр}}, P_{\text{кр}} \text{ и}$$

$V_{\text{кр}}$ — критические температуры, давление и объем соответственно.
 $S_{\text{ид}}$ и $\Phi_{\text{ид}}$ — энтропия и термодинамический потенциал соответствующего идеального газа.

$$7.11. B(T) = \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\alpha}{T} \right)^{3/n} \Gamma \left(1 - \frac{3}{n} \right), \text{ где } \Gamma(x) \text{ — гамма-функция.}$$

$$7.12. \bar{N}_{\text{избыт}} = \frac{q_0}{q}.$$

$$7.13. \bar{E}_{\text{вз}} = -\frac{q_0^2}{r_D}, \text{ где } r_D \text{ — дебаевский радиус.}$$

III

$$7.14. \bar{E}_D = \frac{1}{4} \frac{q_0^2}{r_D}, \text{ где } r_D \text{ — дебаевский радиус.}$$

$$7.15. \varphi(r) = q \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \text{ где } \kappa = \sqrt{\frac{8\pi n_0 q^2}{T}} \text{ (все обозначения см. в решении задачи 7.3.)}$$

7.16. Уравнение состояния двумерного неидеального газа имеет вид $P = \frac{NT}{\sigma} + \frac{N^2 T}{\sigma^2} B(T)$, где P — двумерный аналог давления, N и T — число частиц газа и его температура, σ — площадь поверхности, занимаемой газом; $B(T) = \pi \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{U(r)}{T}} \right) r dr$, причем $U(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия двух частиц газа.

7.17. $\chi = \frac{N}{C_P} \left(-b + \frac{2a}{T} \right)$, где C_P — теплоемкость газа при постоянном давлении, остальные обозначения см., например, в решении задачи 7.4.

7.18. $T_{\text{кр}} = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$; $V_{\text{кр}} = 3Nb$; $P_{\text{кр}} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$ (обозначения см. в решении задачи 7.4).

Глава 8

I

8.1. Для получения термодинамических функций одномерного кристалла обратимся к его свободной энергии:

$$F = N\epsilon_0 + T \sum_{\alpha=1}^N \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{T}} \right), \quad (1)$$

где N — число атомов в кристалле, T — его температура, $\hbar$ — постоянная Планка, ω_{α} — частоты нормальных колебаний кристалла. Суммирование по α производится по всем нормальным колебаниям. $N\epsilon_0$ — энергия всех атомов кристалла в состоянии нулевых колебаний. Для произвольной температуры T вычисление суммы по α в общем виде оказывается невозможным. Поэтому свободная энергия F рассматривается для случаев низких и высоких температур T , когда возможно вычисление суммы по α .

Случай низких температур: $T \ll \frac{\hbar u}{a}$, где u — скорость звука в кристалле, a — постоянная кристаллической решетки. При малых T в сумме по α играют роль лишь члены с малыми частотами $\hbar \omega_{\alpha} \sim T$. В этом случае колебания рассматриваются как звуковые волны и в выражении (1) можно перейти от суммирования по α к интегрированию по частотам звуковых волн, имея в виду что в одномерном случае число собственных колебаний в спектре звуковых волн в интервале частот $d\omega$ равно

$$\frac{L d\omega}{2\pi u}, \quad (2)$$

где $L = Na$ — длина одномерного кристалла. Тогда свободная энергия одномерного кристалла принимает вид

$$F = N\epsilon_0 + \frac{LT}{2\pi u} \int_0^{\infty} \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{T}} \right) d\omega. \quad (3)$$

Интегрирование по $d\omega$ проводится в пределах от нуля до бесконечности вследствие быстрой сходимости интеграла. Интеграл

$$\int_0^{\infty} \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} \right) d\omega = \frac{T}{\hbar} \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-x}) dx = \frac{T}{\hbar} \left(-\frac{\pi^2}{6} \right), \quad (4)$$

откуда
$$F = N \epsilon_0 - \frac{\pi L T^2}{12 \hbar u}. \quad (5)$$

Из выражения (5) получаются все термодинамические величины одномерного кристалла при низких температурах:

энтропия

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L = \frac{\pi L T}{6 \hbar u};$$

средняя энергия

$$\bar{E} = F + TS = N \epsilon_0 + \frac{\pi L T^2}{12 \hbar u}; \quad (6)$$

теплоемкость

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_L = \frac{\pi L T}{6 \hbar u}.$$

и т. д.

Случай высоких температур: $T \gg \frac{\hbar u}{a}$. Для таких температур T выполняется условие $1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} \approx \frac{\hbar\omega}{T}$, которое позволяет записать

$$F = N \epsilon_0 + T \sum_{\alpha=1}^N \ln \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{T}. \quad (7)$$

Вводя среднюю частоту $\bar{\omega}$ по определению

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \ln \omega_{\alpha}, \quad (8)$$

будем иметь

$$F = N \epsilon_0 + NT \ln \frac{\hbar \bar{\omega}}{T}, \quad (9)$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L = -N \ln \frac{\hbar \bar{\omega}}{T} + N; \\ \bar{E} &= F + TS = N \epsilon_0 + NT; \\ C_V &= \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_L = N \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

и т.д.

8.2. В задаче 8.1 получены термодинамические величины одномерного кристалла для случаев низких и высоких температур T кристалла. Имея в виду результаты задачи 8.1, запишем в дебаевском приближении свободную энергию F в следующем виде:

$$F = N \epsilon_0 + NT \left(\frac{T}{\Theta} \right)^{\Theta/T} \int_0^{\Theta/T} \ln(1 - e^{-x}) dx, \quad (1)$$

где
$$\Theta = \frac{2\pi \hbar N u}{L} \quad (2)$$

дебаевская температура. Обозначения в выражениях (1) и (2) аналогичны обозначениям задачи 8.1. Выражение (1) приближенно описывает свободную энергию одномерного кристалла для произвольной температуры T . Зная свободную энергию F можно получить все термодинамические величины одномерного кристалла: энтропию $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L$, среднюю энергию $\bar{E} = F + TS$, теплоемкость $C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_L$ и т.д.

Для случая низких температур $T \ll \Theta$ будем иметь:

$$F = N \epsilon_0 + NT \left(\frac{T}{\Theta} \right)^{\Theta/T} \int_0^{\Theta/T} \ln(1 - e^{-x}) dx = N \epsilon_0 - \frac{\pi L T^2}{12 \hbar u}; \quad (3)$$

$$S = \frac{\pi L T}{6 \hbar u}; \quad \bar{E} = N \epsilon_0 + \frac{\pi L T^2}{12 \hbar u}; \quad C_V = \frac{\pi L T}{6 \hbar u} \quad \text{и т.д.} \quad (4)$$

Для случая высоких температур $T \gg \Theta$ в выражении (1) верхний предел в интеграле $\frac{\Theta}{T} \ll 1$, и потому можно записать

$$\ln(1 - e^{-x}) \approx \ln(1 - 1 + x) = \ln x,$$

откуда

$$F \approx N \epsilon_0 + NT \left(\frac{T}{\Theta} \right)^{\Theta/T} \int_0^{\Theta/T} \ln x dx = N \epsilon_0 + NT \left(\ln \frac{\Theta}{T} - 1 \right); \quad (5)$$

$$S = N \left(\ln \frac{T}{\Theta} + 2 \right); \quad \bar{E} = N \epsilon_0 + NT; \quad C_V = N \quad \text{и т. д.} \quad (6)$$

Отметим, что в дебаевском приближении выражения $\bar{E}$ и C_V для низких и высоких температур T совпадают с выражениями, полученными в задаче 8.1.

8.3. В модели твердого тела, предложенной Эйнштейном, все частоты нормальных колебаний твердого тела (кристалла) считаются одинаковыми. В этом случае свободная энергия твердого тела, состоящего из N атомов, может быть записана в следующем виде:

$$F = N \epsilon_0 + T \sum_{\alpha=1}^{3N} \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_0}{T}} \right) = N \epsilon_0 + 3NT \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_0}{T}} \right), \quad (1)$$

где T — температура, ω_0 — частота нормальных колебаний твердого тела, одинаковая для всех нормальных колебаний, $\hbar$ — постоянная Планка, $N \epsilon_0$ — энергия всех атомов твердого тела в состоянии нулевых колебаний. Зная свободную энергию твердого тела, получим другие термодинамические величины его:

энтропия

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -3N \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_0}{T}} \right) + \frac{3N \hbar \omega_0}{T \left(e^{\frac{\hbar \omega_0}{T}} - 1 \right)}; \quad (2)$$

средняя энергия

$$\bar{E} = F + TS = N \epsilon_0 + \frac{3N \hbar \omega_0}{\left(e^{\frac{\hbar \omega_0}{T}} - 1 \right)}; \quad (3)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3N \left(\frac{\hbar \omega_0}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega_0}{T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega_0}{T}} - 1 \right)^2} = 3N \left[\frac{\hbar \omega_0}{2T} \frac{1}{\operatorname{sh} \frac{\hbar \omega_0}{2T}} \right]^2, \quad (4)$$

где $\operatorname{sh} x$ — гиперболический синус и т.д.

8.4. Идеальным решеточным газом называется такая модель твердого тела, в которой N_0 атомов твердого тела располагаются в N узлах кристаллической решетки, причем предполагается, что $N \gg N_0$ и что нет взаимодействия между атомами. Для получения термодинамических величин такого твердого тела найдем сначала число способов, с помощью которых можно расположить N_0 атомов в N узлах решетки. Это число равно, как известно, числу сочетаний из N элементов по N_0 . Обозначив это число как $\Delta\Gamma$, будем иметь:

$$\Delta\Gamma = \frac{N!}{N_0! (N - N_0)!}. \quad (1)$$

Если каждое определенное расположение N_0 атомов по узлам кристаллической решетки рассматривать как определенное состояние, то выражение (1) есть число таких состояний. Так как атомы неподвижны в узлах кристаллической решетки и по условию между ними нет взаимодействия, то выражение (1) представляет собой число состояний твердого тела (кристалла), отвечающее равной нулю средней энергии тела. По определению энтропия тела равна

$$S = \ln \Delta\Gamma = \ln \frac{N!}{N_0! (N - N_0)!} = \ln N! - \ln N_0! - \ln (N - N_0)! \quad (2)$$

Считая $N \gg 1$, $(N - N_0) \gg 1$, $N_0 \gg 1$, и используя формулу Стирлинга $\ln x! = x \ln x - x$ для $x \gg 1$, получим

$$S = N \ln N - N_0 \ln N_0 - (N - N_0) \ln (N - N_0). \quad (3)$$

В статистической физике существует соотношение справедливое для любого тела в состоянии термодинамического равновесия:

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\bar{E}}, \quad (4)$$

где P , T и V — соответственно давление, температура и объем тела; $\bar{E}$ — его средняя энергия. Когда обычный газ подвергают сжатию или разрежению, число атомов в нем остается неизменным. Соответственно сжатие или разрежение решеточного газа должно происходить при неизменном числе атомов N_0 , так что изменение объема V решеточного газа должно быть связано с изменением числа узлов N (таковы условия модели идеального решеточного газа). Отсюда следует, что можно записать

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\bar{E}, N_0} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{\bar{E}, N_0} \frac{dN}{dV}. \quad (5)$$

Согласно (3)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{\bar{E}, N_0} = -\ln \left(1 - \frac{N_0}{N} \right) - \frac{N_0}{N} \quad \text{для} \quad \frac{N_0}{N} \ll 1. \quad (6)$$

Считая концентрацию узлов $n = \frac{dN}{dV}$ постоянной, так что $n = \frac{N}{V}$ и подставляя (6) в (5) будем иметь:

$$\frac{P}{T} = \frac{N_0}{V} \quad \text{или} \quad PV = N_0 T. \quad (7)$$

Выражение (7) есть уравнение состояния идеального решеточного газа. Такому же уравнению состояния подчиняется и обыкновенный идеальный газ. Несмотря на то, что уравнение состояния решеточного газа такое же, как и уравнение состояния обыкновенного идеального газа, свойства идеального решеточного газа отличны от свойств обычного идеального газа. В самом деле, у обычного идеального газа средняя энергия $\bar{E}$ линейно зависит от температуры T , в то время как у идеального решеточного газа средняя энергия $\bar{E} = 0$ и не связана с T . У обычного идеального газа давление P при заданном объеме V линейно растет с температурой (то есть с $\bar{E}$), в то время как у идеального

решеточного газа при заданной температуре T рост давления P обусловлен ростом энтропии S с увеличением объема V .

8.5. Для получения термодинамических функций рассматриваемого кристалла необходимо вычислить его статистическую сумму Z , которая определяется уровнями энергии кристалла

$$E = -\epsilon_0 \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad (1)$$

где суммирование по i и j проводится по всем парам взаимодействующих частиц кристалла. Для вычисления суммы (1) необходимо принять во внимание следующее. Так как число частиц в кристалле есть N , то число пар взаимодействующих частиц равно $N-1$. Из этих $N-1$ пар частиц есть N_{++} пар частиц, у которых $\sigma_i = 1$ и $\sigma_j = 1$ в каждой паре, есть N_{--} пар частиц, у которых $\sigma_i = -1$ и $\sigma_j = -1$ в каждой паре и есть N_{+-} пар частиц, у которых $\sigma_i = 1$ и $\sigma_j = -1$ или $\sigma_i = -1$ и $\sigma_j = 1$ в каждой паре. Принимая во внимание сказанное, уровень энергии рассматриваемого кристалла можно записать в виде

$$E = -\epsilon_0 \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j = -\epsilon_0 (N_{++} + N_{--} - N_{+-}), \quad (2)$$

при этом должно выполняться равенство

$$N_{++} + N_{--} + N_{+-} = N - 1, \quad (3)$$

откуда

$$N_{+-} = (N - 1) - N_{++} - N_{--}$$

и поэтому

$$E = -\epsilon_0 [2(N_{++} + N_{--}) - (N - 1)]. \quad (4)$$

Имея в виду выражение (4), запишем статистическую сумму кристалла в виде

$$Z = \sum e^{-\frac{E}{T}} = e^{-\frac{\epsilon_0(N-1)}{T}} \sum e^{-\frac{2\epsilon_0(N_{++} + N_{--})}{T}}, \quad (5)$$

где T — температура кристалла. Суммирование в (5) проводится по всем возможным состояниям рассматриваемого кристалла. Чтобы выполнить суммирование в (5) надо принять во внимание, что уровень энергии (4) вырожден, поскольку $N_{++} + N_{--}$ пар атомов

можно выбрать из общего количества $N - 1$ пар атомов различными способами, число которых равно

$$\frac{(N-1)!}{(N_{++} + N_{--})! [(N-1) - (N_{++} + N_{--})]!} \quad (6)$$

Принимая во внимание (6), статистическую сумму (5) запишем в следующем виде:

$$Z = 2e^{-\frac{\epsilon_0(N-1)}{T}} \sum_{N_{++} + N_{--} = 0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{(N_{++} + N_{--})! [(N-1) - (N_{++} + N_{--})]!} e^{\frac{2\epsilon_0(N_{++} + N_{--})}{T}} \quad (7)$$

Отметим, что множитель 2 в выражении (7) появился из-за того, что замена числа N_{++} на N_{--} и числа N_{--} на N_{++} не меняет уровень энергии, но ведет к появлению другого состояния. Сумма в выражении (7) есть бином Ньютона:

$$\sum_{N_{++} + N_{--} = 0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{(N_{++} + N_{--})! [(N-1) - (N_{++} + N_{--})]!} e^{\frac{2\epsilon_0(N_{++} + N_{--})}{T}} = \left(1 + e^{\frac{2\epsilon_0}{T}}\right)^{N-1} \quad (8)$$

поэтому окончательно можно записать:

$$Z = 2e^{-\frac{\epsilon_0(N-1)}{T}} \left(1 + e^{\frac{2\epsilon_0}{T}}\right)^{N-1} = 2 \left(e^{-\frac{\epsilon_0}{T}} + e^{\frac{\epsilon_0}{T}}\right)^{N-1} = 2^N \left[\operatorname{ch} \frac{\epsilon_0}{T}\right]^{N-1} \quad (9)$$

где $\operatorname{ch} x$ — гиперболический косинус. Зная статистическую сумму, находим свободную энергию кристалла $F = -T \ln Z$ и вместе с ней другие термодинамические величины кристалла: энтропию

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V; \text{ среднюю энергию } \bar{E} = F + TS; \text{ теплоемкость } C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V$$

и т. д.

В заключение отметим, что рассмотренная модель твердого тела может быть использована для исследования ферромагнетизма и антиферромагнетизма (модель Изинга).

II

8.6. Статистическая сумма рассматриваемого твердого тела

$$Z = \left[\frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}}{\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right)^2} \right]^N = \left[\frac{1}{2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2T}} \right]^{2N}, \text{ где } \operatorname{sh} x - \text{гиперболический синус,}$$

позволяет получить все его термодинамические величины:

$$F = -T \ln Z; \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V; \quad \bar{E} = F + TS; \quad C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \text{ и т. д.}$$

8.7. $|R_{\max}| = C(T_1 - T_2) + CT_2 \ln \frac{T_2}{T_1}$, где C — есть теплоемкость твердого тела.

8.8. $|R_{\max}| = C(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2$, где C — теплоемкость твердого тела.

8.10. Свободная энергия двумерного кристалла имеет вид:

$$F = N\epsilon_0 - \frac{1,202 \sigma T^3}{\pi (\hbar \bar{u})^2} \quad (\text{низкие температуры});$$

$$F = N\epsilon_0 + 2NT \ln \frac{\hbar \bar{\omega}}{T} \quad (\text{высокие температуры}),$$

где $\bar{u}$ — средняя скорость звука в двумерном кристалле; остальные обозначения см. в задаче 8.1. С помощью F получаются другие термодинамические величины кристалла (см., например, задачу 8.1).

III

8.11. $C_P - C_V \sim T^7$.

8.12. Для низких температур число состояний трехмерного

кристалла есть $\Delta \Gamma = e^{\frac{2\pi^2 VT^3}{15(\hbar \bar{u})^3}}$, где $\bar{u}$ — есть средняя скорость звука в кристалле; e — основание натуральных логарифмов.

8.13. Свободная энергия двумерного кристалла в дебаевском приближении имеет вид

$$F = N\epsilon_0 + 4NT \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2 \int_0^{\Theta/T} \ln(1 - e^{-x}) x dx,$$

где $\Theta = \hbar \left(\frac{4\pi (\bar{u})^2 N}{\sigma} \right)^{1/2}$ дебаевская температура.

$$F = N\epsilon_0 - \frac{1,202 \sigma T^3}{\pi (\hbar \bar{u})^2} \quad (\text{низкие температуры } T \ll \Theta);$$

$$F = N\epsilon_0 + 2NT \ln \frac{\Theta}{T} \quad (\text{высокие температуры } T \gg \Theta)$$

(обозначения см. в задачах 8.1 и 8.2).

8.15. Если фононы подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна, то при высоких температурах $T \gg \Theta$ теплоемкость твердого тела стремится к постоянной величине, а при низких температурах $T \ll \Theta$ теплоемкость $C \sim T^3$. Если же фононы подчиняются статистике Ферми–Дирака, то при $T \gg \Theta$ теплоемкость твердого тела стремится к нулю, а для $T \ll \Theta$ теплоемкость $C \sim T^3$.

Глава 9

I

9.1. Условия равновесия определяются соотношениями (9.1), $T = \text{const}$, $\mu = \text{const}$. Учитывая, что $dE = -TdS - p dV + \mu dN$, $pV = NT$, $E = N(\epsilon_0 + U) = N(\mu_0 + U)$.

Найдем для идеального газа

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} = \mu_0 + U, \quad \mu_0 = \frac{\Phi}{N} = T \ln P + f(T).$$

В состоянии равновесия

$$T \ln p + U = \text{const}, \quad p = \text{const} e^{-U/T}. \quad (1)$$

9.2. Дифференцируя условия равновесия $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$ по температуре, можно получить известную формулу Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}, \quad (2)$$

где v_1 , v_2 — молярные объемы твердого тела и пара. При этом, очевидно, $v_2 \gg v_1$. Для идеального газа $v_2 = T/p$, так что $\left(\frac{dp}{dT}\right)/p = \frac{q}{T^2}$. В результате интегрирования получаем

$$p = \text{const } e^{-\frac{q}{T}}. \quad (3)$$

9.3. Пусть в паре образовалась капля жидкости радиусом R и числом частиц в ней N . Тогда изменение термодинамического потенциала Φ равно

$$\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 = \mu_2(p_2, T) - \mu_1(p_1, T) + \alpha\sigma + (p_1 - p_2)v, \quad (1)$$

μ_2 , μ_1 — химические потенциалы жидкости и пара соответственно.

Разность давлений $p_2 - p_1$ мала, поэтому

$$\begin{aligned} \mu_2(p_2, T) &= \mu_2(p_1 + p_2 - p_1, T) = \mu_2(p_1, T) + \frac{\partial \mu_2}{\partial p}(p_2 - p_1) = \\ &= \mu_2(p_1, T) + v(p_2 - p_1). \end{aligned}$$

Подставляя μ_2 в формулу (1), получаем окончательно:

$$\Delta\Phi = N[\mu_2(p_1, T) - \mu_1(p_1, T)] + \alpha\sigma. \quad (2)$$

Поведение системы определяется знаком изменения термодинамического потенциала Φ . Отрицательный знак $\Delta\Phi$ соответствует выигрышу в энергии при образовании новой фазы и ее устойчивости.

Полагая форму капли сферической, имеем $\sigma = \pi R^2$ и $N = (4\pi R^3/3)/v$, где v — удельный объем, преобразуем $\Delta\Phi$ к виду

$$\Delta\Phi = (\mu_2 - \mu_1)4\pi R^2/v + 2\pi R\alpha. \quad (3)$$

Экстремум функции $\Delta\Phi(R)$, определяемый равенством $(\Delta\Phi)' = 0$, достигается при критическом радиусе $R_1 = 0$ и R_0 :

$$R_0 = \frac{2\alpha v}{\mu_2 - \mu_1}. \quad (4)$$

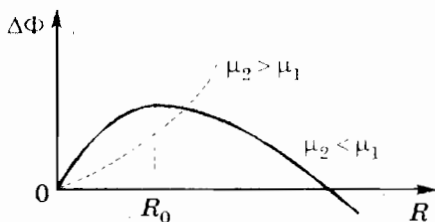


Рис. 9.1

и в случае $\mu_2 < \mu_1$ соответствует максимуму, $\Delta\Phi < 0$ при $R > R_0$ — рост капли энергетически выгоден. При $\mu_2 > \mu_1$ имеется минимум $\Delta\Phi$ при $R = 0$ и образование новой фазы невыгодно, $\Delta\Phi > 0$. Оба случая иллюстрируются рис. 9.1.

9.4. Пусть n_0 — средняя плотность газа при данной температуре, n' — приращение плотности вблизи поверхности твердого тела, где $n = n_0 + n'$. Знак разности $n' = n - n_0$ зависит от поверхностного натяжения α . В случае $n' > 0$ говорят о положительной адсорбции, при $n' < 0$ — об отрицательной. Для решения задачи естественно воспользоваться термодинамическим потенциалом $\Omega(T, n, \sigma)$.

$$d\Omega = -SdT - nd\mu + \alpha d\sigma.$$

Дифференцируя по химическому потенциалу часть Ω' , связанную с поверхностью, $\Omega' = \alpha\sigma$, найдем приращение n' :

$$n' = -\left(\frac{\partial\Omega'}{\partial\mu}\right)_T = -\sigma\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\mu}\right)_T. \quad (1)$$

Используя связь между производными термодинамических величин, можно показать, что $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\mu}\right)_T > 0$. С другой стороны,

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\mu}\right)_T = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial n}\right)_T \left(\frac{\partial n}{\partial\mu}\right)_T.$$

Так что $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\mu}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial n}\right)_T$ имеют одинаковый знак, поэтому положительную адсорбцию $n' > 0$ дают вещества, понижающие коэффициент поверхностного натяжения с ростом $n' = pV/T$.

Для идеального газа $\mu = \Phi/N = T \ln p + f(T)$. Вычисляя $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu}\right)_T = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T \frac{p}{T}$ из соотношения (1) получаем:

$$n' = -\frac{1}{T} \sigma p \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T. \quad (2)$$

Из (2) непосредственно видно, что положительную адсорбцию дают вещества, понижающие коэффициент поверхностного натяжения с ростом давления (и концентрации).

9.5. Поскольку все переходы происходят при равновесии, то рассматриваемый процесс обратим, поэтому приращение тепла определяется равенством $dq = T dS$, и теплота перехода из одной фазы в другую равна $q = T(S_2 - S_1)$. На первом этапе $dq = T dS_1$, на втором этапе $T(S_2 - S_1) + dq = q + dq$, на третьем тепло $-T dS_2$ отдается, и, наконец, при возвращении в первоначальную фазу снова отдается тепло $-q$. В результате полное количество поглощенного тепла ΔQ равно:

$$dq + T dS_1 + q - T dS_2 - q = dq - T d(S_1 - S_2). \quad (1)$$

Используя соотношение $dS = dq/T$, окончательно получаем:

$$\Delta Q = \frac{q}{T} dT. \quad (2)$$

9.6. До охлаждения тело имело энтропию $S_1(T_0) = N \hat{S}_1(T_0)$, где N — число частиц, $\hat{S}_1$ — энтропия на одну частицу. Пусть при охлаждении Nv частиц перешло в пар, а $N(1-v)$ осталось в твердом состоянии. Энтропия всей системы теперь равна $N(1-v)\hat{S}_1(T) + Nv\hat{S}_2(T)$, где $\hat{S}_2$ — энтропия молекулы. Ввиду адиабатичности перехода $\Delta S = 0$, откуда находим долю v :

$$v = \frac{\hat{S}_1(T_0) - \hat{S}_1(T)}{\hat{S}_2(T) - \hat{S}_1(T)}. \quad (1)$$

Учитывая, что энтропия твердого тела равна $\hat{S}_1 = \hat{c} \ln T + \alpha$ ($\hat{c}$ — теплоемкость), а теплота возгонки $q = (S_2 - S_1)T$, найдем искомую часть v :

$$v = \frac{\hat{c} \ln T_0 + \alpha - \hat{c} \ln T - \alpha}{q/T + \hat{c} \ln T + \alpha - \hat{c} \ln T - \alpha} = \frac{\hat{c} T}{q} \ln \frac{T_0}{T}. \quad (2)$$

9.7. Теплоемкость определяется соотношением $\hat{c} = \frac{dE}{dT} = T \frac{dS}{dT}$, где производная берется вдоль кривой равновесия жидкость — пар. Учтем, что одним из условий равновесия является постоянство давления и температуры, поэтому:

$$\hat{c} = T \frac{dS}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} = \hat{c}_p + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}. \quad (1)$$

Используя дифференциал термодинамического потенциала $d\Phi = -SdT + Vdp$, получим: $S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p$, $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T} = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial p} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$. Поэтому (17) можно записать в виде:

$$\hat{c} = \hat{c}_p - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT}. \quad (2)$$

Воспользуемся для производной dp/dT формулой Клапейрона — Клаузиуса (см. задачу 9.2)) и учтем малость удельного объема жидкости $\hat{v}_2 \ll \hat{v}_1 \equiv \hat{v}$. Для идеального газа $\hat{v} = \frac{T}{p}$, $\left(\frac{\partial \hat{v}}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{p}$, в результате искомая теплоемкость принимает следующий вид:

$$\hat{c} = \hat{c}_p - \frac{q}{T}. \quad (3)$$

9.8. Термодинамический потенциал чистого растворителя равен $N\hat{\mu}_0$, растворяемого вещества $n\hat{\mu}'_0$. Потенциал всей системы растворения равен $\Phi_1 = N\hat{\mu}_0 + n\hat{\mu}'_0$. При растворении одной молекулы к потенциалу растворителя $N\hat{\mu}_0$ добавляется некоторая

величина β , а при растворении n молекул $n\beta(p, T, N)$. Из-за квантовой неразличимости частиц необходимо разделить статистический вес допустимых состояний на число перестановок $n!$. В результате в энтропии появится слагаемое $-\ln n!$, а в термодинамическом потенциале $T \ln n!$. Используя формулу Старлинга $\ln n \approx n \ln(n/e)$, можно записать термодинамический потенциал раствора в следующем виде:

$$\Phi_2 = M \mu_0 + n T \ln \frac{n}{eN} + n \psi(p, T). \quad (1)$$

Максимальная работа $R_{\max}$ соответствует изменению термодинамического потенциала без тепловыделения:

$$R_{\max} = \Phi_1 - \Phi_2 = -n T \ln \frac{n}{eN} + n(\mu'_0 - \psi). \quad (2)$$

Введем концентрацию раствора n/N и растворимость $C_0 = e^{(\mu'_0 - \psi)/T}$, $\mu'_0 - \psi = T \ln C_0$, после чего выражение для максимальной работы запишется в окончательном виде:

$$R_{\max} = n T \ln \frac{e C_0}{C}. \quad (3)$$

В насыщенном растворе $C = C_0$ и $n = NC = NC_0$, так что

$$R_{\max} = n T = NC_0 T. \quad (4)$$

9.9. Теплота растворения на одну молекулу растворяемого вещества определяется соотношением

$$q = \frac{\partial H}{\partial n} - \hat{H}_0. \quad (1)$$

Здесь H — энтальпия раствора, $\hat{H}_0$ — удельная энтальпия растворяемого вещества. Учитывая связь $H = \Phi + TS = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)$ для скачка Δq получаем:

$$\Delta q = \Delta \left(\frac{\partial H}{\partial n} - \hat{H}_0' \right) = \Delta \frac{\partial}{\partial n} \left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right) = -T \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n \partial T}. \quad (2)$$

Используя непрерывность энтропии S , а также непрерывность термодинамических потенциалов при фазовом переходе II рода, дифференцируя уравнение $\Delta(\Phi_T)_p = 0$ вдоль кривой зависимости температуры перехода T_0 от концентрации C при постоянном давлении, получим:

$$\Delta \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_p \frac{dT_0}{dC} + \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial C \partial T}, \quad C = \frac{n}{N}, \quad (3)$$

Но $T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = C_p$, поэтому, сопоставляя (1) и (2), окончательно получаем

$$N \Delta q = \frac{dT_0}{dC} \Delta C_p. \quad (4)$$

9.10. Согласно формуле Клапейрона–Клаузиуса (см. 9.2), для малого изменения температуры перехода над искривленной поверхностью получаем:

$$\Delta p_1 = \frac{q \Delta T_1}{T_0(\hat{v}_1 - \hat{v}_2)}, \quad \Delta p_2 = \frac{q \Delta T_2}{T_0(\hat{v}_1 - \hat{v}_2)}, \quad (\Delta p \Delta T < 0!). \quad (1)$$

Воспользуемся известной формулой Лапласа для капли сферической формы

$$\Delta p = 2\alpha/r, \quad (2)$$

где α — коэффициент поверхностного натяжения. В этом случае получаем для изменения температуры жидкости ($\hat{v}_1 \ll \hat{v}_2$):

$$\Delta T_1 = - \frac{v T_0}{q} \frac{2\alpha}{r}. \quad (3)$$

В принятом приближении $\Delta p_2 = 0$ температура газа также не меняется по сравнению со случаем плоской поверхности раздела.

9.11. Тепловой эффект, очевидно, равен

$$dQ = T ds = dE - \alpha d\sigma. \quad (1)$$

Определяя энтропию из свободной энергии $dF(T, \sigma) = -SdT + \alpha d\sigma$, получим:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\sigma,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial \sigma \partial T} = -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial \sigma} = -\frac{d\alpha}{dT}.$$

В результате тепловой эффект изотермического расширения равен:

$$(dQ)_T = -T \frac{d\alpha}{dT} d\sigma. \quad (2)$$

Введем теплоемкость площади $C_\sigma = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_\sigma = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\sigma$. Вычислив производную $\left(\frac{\partial E}{\partial \sigma}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_T + \alpha = -Td\alpha/dT + \alpha$, можно найти работу $dR/d\sigma = \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma}\right)_T - \alpha$ на единичное приращение площади. Но в адиабатическом процессе эта величина с обратным знаком определяет приращение тепла:

$$C_\sigma (dT)_{\text{адиаб}} = T \frac{d\alpha}{dT} d\sigma, \quad (3)$$

что и даст изменение температуры.

9.12. Термодинамический потенциал капли Φ_0 приобретает дополнительно приращение Φ_1 :

$$\Phi_1 = \int_{V_1} \frac{eE^2}{8\pi} dV + \int_{V_2} \frac{E^2}{8\pi} dV, \quad (1)$$

где V_1 , V_2 — объемы капли и пара. Поскольку электрическое поле заряженной капли равно $E = e/\epsilon r^2$ для $r < R$ и $E = e^2/r^2$ в области $r > R$, для величины Φ_1 получаем:

$$\Phi_1 = \frac{e^2}{2} \left\{ \int_0^R \frac{dr}{\epsilon r^2} + \int_R^\infty \frac{dr}{r^2} \right\} = \frac{e^2(1-1/\epsilon)}{2R} + \frac{e^2}{2a\epsilon}. \quad (2)$$

Таким образом, в термодинамическом потенциале заряженной капли появляется, помимо 2σ дополнительный зависящий от R вклад Φ_s . Из условия минимума Φ получаем:

$$\frac{\partial \Phi(T, P, R)}{\partial R} = \frac{\partial}{\partial R} (\alpha \sigma + \Phi_s) = 8\pi R \alpha - \frac{e^2(1 - 1/\epsilon)}{2R^2}, \quad (3)$$

откуда следует:
$$P_1 = P + \frac{2\alpha}{R} - \frac{e^2(1 - 1/\epsilon)}{8\pi R^4}. \quad (4)$$

Это аналог известной формулы Лапласа. Дополнительный анализ показывает, что заряженная капля может расти даже в ненасыщенном паре.

9.13. Зависимость давления от объема газа Ван-дер-Ваальса изображена на рис 9.2.

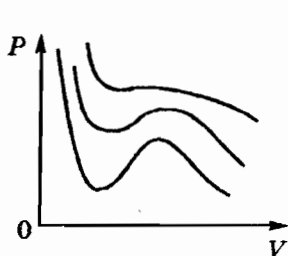


Рис. 9.2

$$\left[P + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] [V - Nb] = NT \quad (1)$$

В критической точке кривая $P(V)$ имеет точку перегиба, поэтому

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

Вычисляя производные и приравнявая их нулю, получаем

$$P_K = \frac{q}{27b^2}, \quad V_K = 3Nb, \quad \text{после чего из уравнения (1) находим}$$

температуру $T_K = \frac{8q}{27b}$. Заметим, что в "приведенных" переменных

$\hat{P} = P/P_K$, $\hat{V} = V/V_K$, $\hat{T} = T/T_K$ уравнение Ван-дер-Ваальса принимает вид "закона соответственных состояний":

$$\left(\hat{P} + \frac{3}{\hat{V}^2} \right) \left(\hat{V} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \hat{T}. \quad (3)$$

9.14. Включение магнитного поля не меняет свободную энергию в нормальном состоянии F_n , тогда как в сверхпроводнике появляется дополнительный вклад:

$$F_S = F_{S0}(V, T) + \frac{\mathcal{H}^2}{8\pi} V. \quad (1)$$

Давление при фиксированных V и T равно:

$$P = P_0(V, T) - \frac{\mathcal{H}^2}{8\pi}, \quad (2)$$

откуда определяется объем V . Вводя термодинамический потенциал $\Phi_S = F_S + PV = F_{S0} + P_0 V$, можно переписать его в соответствии с (2) в виде

$$\Phi_S(P, T) = \Phi_{S0}\left(P + \frac{\mathcal{H}^2}{8\pi}, T\right). \quad (3)$$

Аналогичные соотношения справедливы для V , энтропии S . При увеличении поля до критического значения $\mathcal{H}_K$ происходит переход в нормальное состояние, поэтому

$$\Phi_{S0}\left(P + \frac{\mathcal{H}^2}{8\pi}, T\right) = \Phi_n(P, T). \quad (4)$$

Дифференцируя (4) по давлению при заданной температуре получаем

$$V_n - V_S = \frac{V_S \mathcal{H}_K}{4\pi} \frac{\partial \mathcal{H}_K}{\partial P}. \quad (5)$$

Наконец, дифференцируя вблизи T_K $\mathcal{H}_K = a(T_K - T)$, приходим к соотношению

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}_K} = \frac{Q}{T(V_n - V_S)} \quad \text{или} \quad Q = T \Delta S = -\frac{V_S \mathcal{H}_K T}{4\pi} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_K}{\partial T}\right)_P. \quad (6)$$

II

9.15. $n = 0,1$ моль, $A = 0,432$ ккал.

Указание. теплота испарения при 100°C равна $9,73$ ккал/моль; теплота плавления льда при 0°C равна $1,438$ ккал/моль.

$$9.16. P = 100 \text{ атм.}$$

Указание. Учесть адиабатичность процесса.

$$9.17. P_2 = P_\infty \exp(2m\alpha/\rho Tr).$$

Указание. Найти связь химпотенциала с плотностью.

$$9.18. c_{\max} = R \ln 2 / (1 - \ln 2).$$

Указание. Найти изменение энтропии двумя способами — через теплоемкость и как меру вероятности (формула Больцмана).

$$9.19. p = (m/2\pi\hbar^2)^{3/2} T^{3/2} \exp(-\epsilon_0/T) [1 - \exp(-\hbar\omega/T)].$$

Указание. Учесть малость удельного объема в твердом теле, $\hat{v}_{\text{тв}} \ll \hat{v}_r$, в результате чего $\Phi_{\text{тв}} \approx F_{\text{тв}}$.

$$9.20. P_1 = P_2 + 2\alpha/R.$$

Указание. Найти минимум свободной энергии с учетом поверхностного натяжения для случая сферической поверхности.

$$9.21. \Delta P_{\text{ж}} = 2\alpha/R, \quad P_r = 2v_{\text{ж}}\alpha P_0/RT.$$

$$9.22. dT/dz = 31 \text{ К/км.}$$

Указание. Учесть, что давление пара с высотой меняется по закону $dP/dz = -\rho g$, где ρ — плотность воздуха.

$$9.23. T = -0,06^\circ\text{C}.$$

Указание. Пренебречь зависимостью удельных объемов и теплоты плавления от T и малой сжимаемостью жидкости и твердого тела.

9.24. $\Delta N/N_0 = 1 - T/T_0$, где N_0 — число частиц пара до охлаждения.

$$9.25. \text{Минимальная работа } R_{\min} = N\hat{c}_1 T \ln(\hat{c}_2/\hat{c}_1).$$

Указание. Найти работу из разности потенциалов и учесть, что исходный потенциал имел вид $\Phi_1 = N\mu_0 + N\hat{c}_1 T \ln(\hat{c}_1/e) + N\hat{c}_2\psi$.

III

$$9.26. P = NT/\sigma - 1/2 N^2 T\beta/\sigma^2, \text{ где } \sigma \text{ — площадь поверхности.}$$

$$9.28. \delta C_{02} = \delta C_{02}.$$

9.29. Для зародыша в форме шарового сегмента

$$w \sim \exp\left\{-16\pi\alpha_{\text{эфф}}^3 \hat{v}_r^2 T_0/3q^2(\delta T)^2\right\}, \quad \alpha_{\text{эфф}} = \alpha \left(\frac{1 - \cos\theta}{2}\right)^{2/3} (2 + \cos\theta)^{1/3}.$$

$$9.30. w \sim \exp(-R_{\min}/T), \quad R_{\min} = -(4\pi r^3/3 \hat{v}_2) [\mu(p_1) - \mu(p_2)] + 4\pi r^2 \alpha.$$

9.31. $\partial\Phi/\partial n < 0$ в одномерном случае.

9.34. $dP/dT = (\alpha_1 - \alpha_2)/(\beta_1 - \beta_2)$, $dP/dT = (C_p^{(2)} - C_p^{(1)})/TV(\alpha_2 - \alpha_1)$, где α — температурный коэффициент объемного расширения, β — коэффициент сжимаемости.

9.35. 30% воды переходит в пар

$$9.36. \Delta C = \frac{\mathcal{H}_0^2}{8\pi} \frac{T}{T_K^2} \left[1 - \left(\frac{T}{T_K} \right)^2 \right].$$

Глава 10

I

10.1. Согласно первому закону термодинамики $dQ = dE + p dV$, поэтому в первом случае $dQ_p = (E + p_0 V)$, во втором $dQ_v = dE$. Отсюда $dQ_p - dQ_v = p_0 dV$, что приводит к окончательному результату:

$$Q_p - Q_v = RT(n_2 - n_1), \quad (1)$$

где n_1 , n_2 — число молей реагирующих веществ до и после реакции. Для рассматриваемой реакции

$$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}, \quad n_1 = \frac{3}{2}, \quad n_2 = 1, \quad (2)$$

$$Q_p - Q_v = -\frac{1}{2} RT.$$

10.2. Для растворенного вещества и растворителя условия равновесия в поле тяжести имеют вид:

$$T \ln C + \psi(p, T) = -mgz + \text{const}, \quad \mu_0 = -T \ln C + mgz = \text{const}. \quad (1)$$

Дифференцируя эти равенства по z и учитывая соотношение

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T = N \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial p} \right)_T + n \left(\frac{\partial \psi}{\partial p} \right)_T,$$

получаем:

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dz} + \frac{V_1}{V_0} \frac{dC}{dz} = \frac{g}{T} \left(M \frac{V_1}{V_0} - m \right), \quad (2)$$

где V_0 , V_1 — объемы, приходящиеся на одну молекулу раствора и растворенного вещества, m , M — массы молекул. Учитывая малость концентрации получаем:

$$C = C_0 \exp \left[-\frac{gz}{T} \left(m - M \frac{V_1}{V_0} \right) \right]. \quad (3)$$

Очевидно, это барометрическая формула, учитывающая закон Архимеда.

10.3. Пусть $\varphi(\lambda_1, \lambda_2)$ — некоторая функция состояния системы, $\lambda_1, \lambda_2, \Lambda_1, \Lambda_2$ — обобщенные координаты и силы. Очевидно, что $f = \varphi - \sum_i \lambda_i \Lambda_i$ также будет функцией состояния. Используя равенство $f'_{ij} = f'_{ji}$, можно записать соотношения

$$\left(\frac{\partial \Lambda_1}{\partial \lambda_2} \right)_{\lambda_1} = \left(\frac{\partial \Lambda_2}{\partial \lambda_1} \right)_{\lambda_2}, \quad \left(\frac{\partial \lambda_1}{\partial \Lambda_2} \right)_{\Lambda_1} = \left(\frac{\partial \lambda_2}{\partial \Lambda_1} \right)_{\Lambda_2}. \quad (1)$$

Преобразуем производную

$$\left(\frac{\partial \lambda_1}{\partial \Lambda_1} \right)_{\lambda_2} = \frac{D(\lambda_1, \lambda_2)}{D(\Lambda_1, \Lambda_2)} = \left(\frac{\partial \lambda_1}{\partial \Lambda_1} \right)_{\Lambda_2} - \left(\frac{\partial \lambda_1}{\partial \Lambda_2} \right)_{\Lambda_1}^2 \left(\frac{\partial \Lambda_2}{\partial \lambda_2} \right)_{\Lambda_1}. \quad (2)$$

Из условия устойчивости (минимум функции f) $\left(\frac{\partial \Lambda_2}{\partial \lambda_2} \right)_{\Lambda_1} > 0$, поэтому

$$\left(\frac{\partial \lambda_1}{\partial \Lambda_1} \right)_{\lambda_2} < \left(\frac{\partial \lambda_1}{\partial \Lambda_1} \right)_{\Lambda_2}. \quad (3)$$

Смысл неравенства состоит в том, что внешняя сила Λ_1 изменяет параметры $\lambda_1, \lambda_2, \Lambda_2$, в результате чего внешнее воздействие $\Lambda_1 \left(\frac{\partial \lambda_1}{\partial \Lambda_1} \right)_{\Lambda_2}$ для измененных координат оказывается уменьшенным в условиях нового равновесия.

10.4. Поскольку в данной реакции $\sum_i \nu_i = 0$, то из формулы (10.4) получаем константу, не зависящую от давления:

$$K_p = \frac{m_2 m_3}{m_1 m_4}. \quad (1)$$

10.5. В условиях постоянных параметров (p, T) следует воспользоваться термодинамическим потенциалом Φ . Тогда для количества теплоты имеем:

$$\Delta Q_p = \Delta E + p_0 \Delta V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Phi}{T} \right). \quad (1)$$

В рассматриваемых условиях $\Delta \Phi = \sum_i \mu_i \Delta N_i = \sum_i \mu_i \nu_i = T \ln K_p(T)$. В результате получаем

$$\Delta Q_p = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln K_p(T). \quad (2)$$

10.6. а) Переписывая исходное уравнение в виде $\text{H}_2 + \text{J}_2 - 2\text{HJ} = 0$, получим $\nu_1 = \nu_2 = 1$, $\nu_3 = -2$. Как и в задаче 10.4, $\sum_i \nu_i = 0$ и $K_p = C_2 C_1 / C_3^2$.

б) Изменение числа молекул HJ за единицу времени для прямой реакции будет $\dot{n}_3 = \alpha n_1 n_2$. Для обратной реакции необходимо столкновение двух молекул HJ при условии, что в прямой реакции сталкиваются две молекулы H_2 и J_2 , поэтому $\dot{n}_3 = -\beta n_3^2$. В результате общее изменение числа молекул HJ равно:

$$\frac{dn_3}{dt} = \alpha n_1 n_2 - \beta n_3^2. \quad (1)$$

В условиях равновесия $dn_3/dt = 0$, поэтому $n_1 n_2 / n_3^2 = \beta / \alpha = f(T)$, или $C_1 C_2 / C_3^2 = K_p(T)$.

10.7. В отсутствие поля тяжести химическое равновесие определяется формулой (10.3). В поле тяжести химический потенциал принимает вид $\mu_i + M_i U$, где M_i — молекулярные

массы, U — потенциал единицы массы в поле тяжести. В результате имеем

$$\sum_i v_i (\mu_i + M_i U) = 0. \quad (1)$$

Но в силу сохранения массы при реакции $\sum v_i M_i = 0$ и условие равновесия принимает прежний вид.

10.8. Поделив уравнение реакции на 2, запишем закон (10.4) через парциальные давления:

$$(p_{N_2})^{1/2} (p_{H_2})^{3/2} (p_{NH_3})^{-1} = K(p, T). \quad (1)$$

Обозначая $C_{NH_3} = x$, а отношение $C_{H_2}/C_{N_2} = r$, можем записать $p_{NH_3} = p x$, $p_{H_2}/p_{N_2} = r$ и учтем, что $p_{N_2} + p_{H_2} + p_{NH_3} = p$. Отсюда легко найти p_{N_2} , p_{H_2} :

$$(1-x)p = p_{N_2} + p_{H_2} = p_{N_2}(1+r), \quad p_{N_2} = p(1-x)/(1+r).$$

В итоге соотношение (1) приводится к виду:

$$\frac{(1-x)^2 r^{3/2}}{(1+r)^2 x} = \frac{1}{p} K(p, T). \quad (2)$$

Дифференцируя (2) по r , найдем, что максимальное значение получается при $r = 3$. Очевидно, что согласно уравнению реакции соотношение нужно выбрать 1:3.

10.9. Если условием равновесия является обращение в 0 первой производной термодинамического потенциала, то критерием устойчивости многокомпонентной системы является положительный знак второго дифференциала:

$$(d^2 \Phi)_{p, T} = d \alpha^2 \sum_{i, k} v_i v_k \frac{\partial^2 \Phi}{\partial N_i \partial N_k}. \quad (1)$$

Учитывая, что $\partial \Phi / \partial N_i = \mu_i$, где (см.ч. 1)

$$\mu_i = T - T \ln \ln T + \alpha_i + T \ln p + T \ln C_i, \quad (2)$$

можем записать:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial N_k \partial N_i} = T \frac{\partial}{\partial N_k} \ln \frac{N_i}{N_k} = T \left\{ \frac{\delta_{ik}}{n_i} - \frac{1}{n} \right\}. \quad (3)$$

Для второго дифференциала (1) получаем:

$$(d^2 \Phi)_{p, T} = \frac{T}{n} d\alpha^2 \left\{ \sum_i \frac{v_i^2}{C_i} - \left(\sum_K v_K \right)^2 \right\} = \frac{T}{n} d\alpha^2 \sum_i \left(\frac{v_i}{\sqrt{C_i}} - \sqrt{C_i} \sum_K v_K \right)^2 \geq 0 \quad (4)$$

(мы учли, что $\sum_i C_i = 1$, $\sum_i v_i \sum_K v_K = (\sum_K v_K)^2$). Обращение в нуль невозможно, так как среди v_i хотя бы одно значение должно быть отрицательным.

10.10. Рассматривая процесс как химическую реакцию $H_2 = 2H$, в условиях равновесия имеем: $\mu_{H_2} = 2\mu_H$, где водород полагаем идеальным газом, $\mu_{H_2} = T \ln p + \chi(T)$, а химический потенциал растворенного вещества $\mu_H = T \ln C + \psi$. Учитывая слабую зависимость функции ψ от давления находим:

$$C = \text{const} \sqrt{p}.$$

10.11. Учитывая, что химический потенциал газа фотонов равен 0, условие равновесия принимает вид

$$\mu^+ + \mu^- = 0. \quad (1)$$

Используя формулу для химического потенциала одноатомного газа

$$\mu_i = T \ln \left[\frac{N_i}{gV} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right] + m_i c^2 \quad (i = +, -), \quad (1)$$

получаем, вводя $n^+ = N^+/V$ и учитывая $m_+ = m_-$:

$$\ln \frac{n^+ n^-}{4} = -\ln \left(\frac{2\pi\hbar^3}{mT} \right) - \frac{2mc^2}{T} \quad \text{или} \quad n^+ n^- = 4 \left(\frac{mT}{2\pi\hbar} \right)^3 \exp \left(-\frac{2mc^2}{T} \right). \quad (2)$$

Если n_0 — начальная плотность электронов в отсутствии образования пар, то $n^- = n^+ + n_0$, $n^+ n^- = (n^+)^2 + n_0 n^+$, и из квадратного уравнения находим:

$$n^+ = n^- - n_0 = -\frac{n_0}{2} + \left[\frac{n_0^2}{4} + \frac{1}{2\pi^3} \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^6 \left(\frac{T}{mc^2} \right)^3 \exp \left(-\frac{2mc^2}{T} \right) \right]^{1/2}. \quad (3)$$

10.12. В рассматриваемой реакции $v_1 = 1$, $v_2 = v_3 = -1$, $\sum_i^3 v_i = -1$.

Если число первоначальных атомов N , степень ионизации α , то

$$N_e = \alpha N, \quad N_A = \alpha N, \quad N_A = (1 - \alpha) N, \quad \sum_K^3 N_K = (1 + \alpha) N, \quad (1)$$

$$C_1 = (1 - \alpha)/(1 + \alpha), \quad C_2 = C_3 = \alpha/(1 + \alpha).$$

В соответствии с (10.4), (10.5)

$$C_1^{v_1} C_2^{v_2} C_3^{v_3} = K(p, T), \quad \ln K(p, T) = -\sum_i v_i \chi_i / T, \quad (2)$$

где в случае одноатомного газа

$$\chi_i = -\frac{5}{2} T \ln T - T \ln (2 \pi m / h^2)^{3/2} + \epsilon_{0i} \quad (3)$$

$$\epsilon_{03} - \epsilon_{01} = I_i.$$

I_i — энергия ионизации.

Подставляя (1), (3) в уравнение (2), получаем:

$$\alpha = \left[1 + \frac{p}{T^{5/2}} \left(\frac{h^2}{2 m_e \pi} \right)^{3/2} e^{I_i/T} \right]^{-1/2}. \quad (4)$$

II

$$10.13. \alpha = \left[1 + \frac{p}{(T_e)^{5/2}} \left(\frac{h^2}{2 m_e \pi} \right)^{3/2} e^{I_i/T_i} \right]^{-1/2}.$$

Указание. Воспользоваться условием равновесия в более общем виде, $T_1 \neq T_2$, $\mu_1/T_1 = \mu_2/T_2$.

$$10.14. K_p(T) = \frac{4 I \sqrt{\pi}}{m^{3/2} \omega \sqrt{T}} e^{-\frac{2 \epsilon_{01} - \epsilon_{02}}{T}}, \quad \Delta Q_p = \frac{T}{2} + \Delta \epsilon - 2 \epsilon_{01} - \epsilon_{02},$$

где I — момент инерции молекулы, $\Delta \epsilon$ — энергия диссоциации.

10.15. $\Delta p = T n / V$ — формула Вант-Гоффа.

Указание. Учесть, что диффузионное равновесие имеет место только для растворителя, химический потенциал которого равен

$\mu_0 = \mu(p, T) - T N/N_0 = \mu(p, T) - T\hat{c}$. Считать разность давлений малой.

$$10.16. \quad a) \frac{N_A}{N_L - N_A} = \frac{p}{p_0(T)}, \quad б) \quad N_A = N_L \frac{p}{p + p_0(T)}, \quad \text{где } N_1, N_2 -$$

плотность мест локализации и адсорбированных атомов на 1 см^2 поверхности.

Указание. Вычислить статсумму и найти химический потенциал адсорбированных атомов.

10.17. Указание. Использовать запись закона (10.4) через концентрации. Кривая насыщения представляет собою процентное содержание молекул гемоглобина с одной связанной молекулой O_2 в функции парциального давления кислорода.

$$10.18. \quad C_e = (2\pi\hbar^2/mT)^{-3/4} \sqrt{C_n} e^{-\epsilon_0/2T}.$$

10.19. $v = \sqrt{2/\tilde{m}} n_A n_B a \varepsilon_0 T e^{-\epsilon_0/T}$, n_A, n_B — плотность газов, $\tilde{m}$ — приведенная масса.

10.20. $C_p = C_p^{(0)} + C'_p$, $C'_p = (\Delta Q_p/T)^2 (\hat{C}_1^{-1} + \hat{C}_2^{-1} - 1)^{-1}$, $\hat{C}_i$ — концентрация компонент.

$$\text{Указание. } C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \sum_i N_i \hat{h}_i = \sum_i N_i \frac{\partial \hat{h}_i}{\partial T} + \sum_i \hat{h}_i \frac{\partial N_i}{\partial T} \equiv C_p^{(0)} + C'_p.$$

При вычислении C'_p воспользоваться формулой (10.4).

10.21. Около 13 %.

Указание. Зная молекулярный вес N_2O_4 , найти N .

10.22. $1 \text{ эВ/атом} = 96520 \text{ Дж/г-моль}$.

III

$$10.24. \quad \bar{N}_A = \frac{Z}{2} I_{A-1}(Z)/I_A(Z), \quad \bar{N}_B = (Z/2) I_{A+1}(Z)/I_A(Z), \quad \text{где } I_A - \text{функ}$$

ции Бесселя, $Z = 2\sqrt{Z_A Z_B}$ — статсумма системы в условиях $\mu_A = \mu_B = 0$.

$$10.26. \quad a) \quad v \sim \pi R_0^2 n_1 n_2 (T/U_0)^{5/2} (U_0/\mu)^{1/2} \exp(-U_0/T);$$

$$б) \quad v \sim \exp\{- (27\pi^2 \mu e^4 / 2T\hbar^2)^{1/3}\} \quad (\mu - \text{приведенная масса}).$$

Указание. В случае: а) сечение $\sigma = 0$ для $E < U_0$ и $\sigma = \pi R_0^2$ для $E > U_0$; в квантовом случае б) $\sigma \sim \pi R_0^2 D(v)$, где проницаемость

кулоновского барьера следует оценить в квазиклассическом приближении.

$$10.27. F = 4,07 \text{ В.}$$

Указание. Разбить реакцию на последовательные стадии.

$$10.28. C_{\min} = 8,65 \text{ мол \% при } C_{\text{Cl}}/C_{\text{H}} = \alpha = 0,1.$$

Указание. Осаждение термодинамически возможно, если после реакции отношение равновесных концентраций металла и водорода меньше концентрации газа, втекающего в систему.

$$10.29. \epsilon_F \approx 10^8 \text{ эВ.}$$

$$10.30. \Delta Q = \mp T^2 \Delta \hat{e} / \Delta T \text{ на грамм-моль; } \Delta p = T \Delta \hat{e} / (\hat{v}_1 - \hat{v}_2) \text{ (жидкость-пар).}$$

$$10.31. \text{ В случае бинарного раствора } \Delta p = (2NT/V) (1 - e^2 r_D / 3 \epsilon T).$$

$$10.32. \mu_{p_i} = \psi_0 + T \ln \frac{N_i}{N_0} - \frac{e^2 p_i^2}{2 \epsilon} \left[4 \pi e^2 (N_1 p_1^2 + N_2 p_2^2) / \epsilon V T \right]^{1/2}$$

в случае одновалентного электролита $p_1 = p_2 = 1$.

10.33. Используя результаты задачи (10.31), можно найти

$$\Delta T = -(T^2 / \Delta Q) (1 - e^2 \kappa p_i^2 / 6 \epsilon T).$$

Глава 11

I

11.1. Пусть $L = L_1 + L_2$, $\overline{(\Delta L)^2} = \overline{(\Delta L_1)^2} + \overline{(\Delta L_2)^2} + 2 \overline{\Delta L_1 \Delta L_2}$. Для независимых частей $\overline{\Delta L_1 \Delta L_2} = 0$, $\overline{(\Delta L)^2} = \sum_{i=1}^2 \overline{(\Delta L_i)^2} \sim 2 \overline{(\Delta L_0)^2}$. В общем случае

$$\overline{(\Delta L)^2} = \sum_{i=1}^N \overline{(\Delta L_i)^2} \sim N, \quad \delta L = \sqrt{\overline{(\Delta L)^2}} / \bar{L} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (1)$$

В частности для энергии системы имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\int E e^{-E/T} d\Gamma / \int e^{-E/T} d\Gamma \right] = \frac{1}{T^2} \left[\int E^2 e^{-E/T} d\Gamma / \int e^{-E/T} d\Gamma - \right. \\ &\left. - \left(\int E e^{-E/T} d\Gamma / \int e^{-E/T} d\Gamma \right)^2 \right] = \frac{1}{T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2); \quad \delta_E = \frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\bar{E}} = \frac{T}{\bar{E}} \sqrt{\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}}. \end{aligned} \quad (2)$$

11.2. Распределение Гиббса с переменным числом частиц имеет вид:

$$W_{nN} = \exp(\Omega + N\mu - \varepsilon_n N_n)/T, \quad \sum_N \sum_n W_{nN} = 1. \quad (1)$$

Дифференцируем среднее значение $\bar{N} = \sum_N \sum_n N W_{nN}$ по μ , получаем:

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \frac{1}{T} e^{\Omega/T} \sum_N \left(N^2 + N \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right) e^{\frac{N\mu}{T}} \sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n N_n}{T}} = \frac{1}{T} \left(\bar{N}^2 - \bar{N} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right). \quad (2)$$

Из условия нормировки следует $\partial \Omega / \partial \mu = -\bar{N}$, поэтому

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \frac{1}{T} (\bar{N}^2 - \bar{N}^2) = \frac{1}{T} \overline{(\Delta N)^2}$$

или

$$\overline{(\Delta N)^2} = T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \quad (3)$$

11.3. Для решения воспользуемся формулами (11,3), (11,4) и (11,6). Выбирая в качестве независимых переменных P и S , имеем:

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta S; \quad (1)$$

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

Используя производные термодинамического потенциала Гиббса Φ , находим: $(\partial V / \partial S)_p = \partial^2 \Phi / \partial p \partial S = (\partial T / \partial p)_S$, откуда следует

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta S. \quad (2)$$

В результате соотношение (11.3) принимает вид:

$$w \sim \exp \left\{ \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{2C_p} (\Delta S)^2 \right\}. \quad (3)$$

Очевидно, флуктуации P и S независимы. Из (11.6) находим:

$$\overline{(\Delta S)^2} = C_p, \quad \overline{(\Delta p)^2} = C_p = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S. \quad (4)$$

11.4. В переменных V и T получаем:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V = C_V \frac{\Delta T}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_V \Delta V, \\ \Delta p &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V. \end{aligned} \quad (1)$$

Тогда из (11.3) следует:

$$w \sim \exp \left\{ -\frac{C_V}{2T^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right\}. \quad (2)$$

Очевидно, что флуктуации T и V независимы:

$$\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0, \quad \overline{(\Delta V)^2} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (3)$$

Умножая выражение (1) на ΔV , усредняя и используя (3), получаем $\overline{\Delta V \Delta p} = -T$. Учитывая (3), а также выражение (4) из задачи 11.3, найдем коэффициент корреляции:

$$r_{pV} = \overline{\Delta V \Delta p} / \sqrt{\overline{(\Delta V)^2} \overline{(\Delta p)^2}} = - \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right\}^{-1/2}.$$

Адиабатическая сжимаемость равна $(\partial V / \partial p)_S = \partial(V, S) / \partial(p, S) = (C_V / C_p) (\partial V / \partial p)_T$; в результате окончательно имеем:

$$r_{pV} = - \sqrt{\frac{C_V}{C_p}}. \quad (4)$$

11.5. Пусть l — длина маятника, m — его масса, φ — угол отклонения от вертикали. $R_{\min}$ представляет собою работу против сил тяжести при отклонении маятника. Для малых углов φ $R_{\min} = (1/2) mgl \varphi^2$. Согласно (11.1)

$$w \sim \exp(-R_{\min}/T) = \exp\left\{-\frac{mgl}{2T} \varphi^2\right\}. \quad (1)$$

Сравнение с (11.6) приводит к результату

$$\overline{(\varphi^2)} = \frac{T}{mgl}. \quad (2)$$

11.6. Работа $R_{\min}$, соответствующая образованию флуктуации при уменьшении давления от P_0 до P при постоянной энтропии равна $R_{\min} = \Delta E + p_0 \Delta V$. Разлагая ΔE в ряд, получим:

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S (\Delta V)^2/2 + \dots = -p_0 \Delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S (\Delta V)^2/2, \quad (1)$$

откуда

$$R_{\min} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \frac{(\Delta V)^2}{2}, \quad w \sim \exp\left\{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \frac{(\Delta V)^2}{2T}\right\} dp. \quad (2)$$

Для конечности роста флуктуации необходимо $(\partial p/\partial V)_S < 0$. Тот же результат следует из формулы (3) задача 11.3:

$$\overline{(\Delta p)^2} = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S. \quad (3)$$

11.7. Статистическая сумма двухуровневой системы с энергиями ϵ_0, ϵ_1 и статвесами g_0, g_1 имеет вид

$$Z = \frac{1}{N!} (g_0 e^{-\epsilon_0/T})^N \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta\epsilon/T}\right)^N, \quad \Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_0. \quad (1)$$

Соответственно для энергии и теплоемкости получаем:

$$E = T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = N\epsilon_0 + N g_1 \Delta\epsilon e^{-\Delta\epsilon/T} \left[g_0 \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta\epsilon/T}\right)\right]^{-1}, \quad (2)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = N \left(\frac{g_1}{g_0}\right) \left(\frac{\Delta\epsilon}{T}\right)^2 e^{-\Delta\epsilon/T} \left[1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta\epsilon/T}\right]^{-2}.$$

Согласно результату задачи 11.1 (см. (2)) $\overline{(\Delta E)^2} = T^2 C_V$. В пределе низких температур

$$\delta_E^2 = \frac{g_0}{g_1 N} e^{\Delta \epsilon / T} \quad (\epsilon_0 = 0). \quad (3)$$

11.8. В соответствии с формулой (3) задачи 11.2 $\overline{(\Delta N)^2} = T(\partial N / \partial \mu)_{T, V}$. Для бoльцмановского газа $N = A \exp(\mu - \epsilon / T)$, для квантовых газов $\bar{n}_K = (1 \pm \exp(\epsilon - \mu / T))^{-1}$, откуда откуда легко находим:

$$\begin{aligned} \text{а) } \overline{(\Delta N)^2} &= \bar{N}, \quad \delta_N = 1/\sqrt{\bar{N}}; & \text{б) } \overline{(\Delta n_K)^2} &= \bar{n}_K(1 - \bar{n}_K), \quad \delta_n = \sqrt{(1 - \bar{n}_K)/\bar{n}_K}; \\ \text{в) } \overline{(\Delta n_K)^2} &= \bar{n}_K(1 + \bar{n}_K), \quad \delta_n = \sqrt{(1 + \bar{n}_K)/\bar{n}_K}. \end{aligned}$$

Для газа Ферми $\overline{(\Delta n)^2} = 0$ при $\bar{n}_K = 0,1$, $\delta_n \rightarrow \infty$ при $\bar{n}_K = 0$, тогда как для бoзе-газа относительная флуктуация $\delta_n \rightarrow 1$ при больших n_K .

11.9. Минимальная работа, соответствующая кинетической энергии $E_{\text{кин}}$, равна $R_{\min} = m v^2 / 2$, а вероятность такой флуктуации $w \sim \exp(-m v^2 / 2T)$. Нормируя распределение $\int w d^3 v = 1$ и вычисляя среднее $\bar{v}_0 = \int v w d^3 v$, получаем известное выражение кинетической теории $\bar{v}_0 = \sqrt{8T/\pi m}$ и среднюю энергию $\bar{E} = (3/2)T$.

Среда и тело образуют замкнутую систему, поэтому кинетическая энергия черпается за счет теплового движения среды: $\Delta E = -T\Delta S$, $\Delta S = -3/2$.

11.10. Движение по вертикали является одномерным, на степень свободы приходится $T/2$ на частицу, с учетом потенциальной энергии T , на весь газ NT . Убыль энтропии по аналогии с предыдущей задачей $\Delta S = -N$.

11.11. Энергия конденсатора с флуктуационным зарядом Δq равна $\Delta E = (\Delta q)^2 / C$. Соответствующая работа равна $R_{\min} = -(\Delta q)^2 / C$. Усредняя это выражение и подставляя в формулу (11,1), получаем $w \sim \exp\{-(\Delta q)^2 / CT\}$, откуда следует $\overline{(\Delta q)^2} = CT$.

II

$$11.12. \quad \overline{(\Delta E)^2} / \bar{E}^2 = \frac{2}{3} / N.$$

$$11.13. a) r_{\text{He}} = 0,63; r_{\text{H}_2} = 0,53; r_{\text{CO}_2} = 0,5;$$

$$b) r_{\text{He}} = 0,63; r_{\text{H}_2} = 0,47; r_{\text{CO}_2} = 0,32.$$

$$11.14. \Delta S = -mg l \bar{\varphi}^2 / T.$$

$$11.15. (\Delta T)^2 = T^2 / C_v, \quad (\Delta V)^2 = -T(\partial V / \partial p)_T.$$

11.16. Указание. При доказательстве пункта б) получить сначала соотношение для $\overline{N^2}$ от $\hat{Z}$.

$$11.17. (\Delta J)^2 = T/L.$$

$$11.18. (\Delta N)^2 = (3^{1/3} m T / \pi^{4/3} \hbar^2) (N/V)^{1/3} V.$$

Указание. При рассматриваемых температурах $\mu(T) - \mu(0) = \epsilon_F$.

$$11.19. v(r) = -\frac{g}{n} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar r} \right)^2 \exp \{ -r^2 (2m|\mu|)^{1/2} / \hbar \}.$$

Указание. Воспользоваться малостью $\epsilon/T \sim p^2/mT \sim |\mu| T \ll 1$ в рассматриваемой области.

$$11.20. \Delta T \leq T/\sqrt{N}.$$

Указание. Считать газ в термометре идеальным и принять

$$(\delta V)_{\min} = \sqrt{(\Delta V)^2}.$$

$$11.21. \varphi_0 = \sqrt{\langle \varphi^2 \rangle} = \sqrt{T/K} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ рад.}$$

11.22. $(\Delta C)^2 = T/N(\partial \mu' / \partial C)_{p, T}$, μ' — химический потенциал растворенного вещества.

Указание. Учесть, что $R_{\min}(p, T)$ при изменении числа растворенного вещества n на Δn равна $R_{\min} = \Delta \Phi - \mu' \Delta n$.

III

11.23. Проградуировав отклонение стрелки в единицах силы тока, $Y = (C/\gamma) \varphi$, где γ — коэффициент при токе, вызванном внешней электродвижущей силой, в правой части уравнения колебаний, C_φ — направляющий момент подвижной системы при отклонении, квадрат предела чувствительности можно получить в виде $\overline{Y^2} = (\pi T / R \tau_0) (1 + h_1 R / \gamma^2)$. В пренебрежении трением h_1 $\overline{Y^2} = \pi T / R \tau_0$.

$$11.24. \nu(r) = - \left(\frac{g}{\bar{n}} \right) / (2 \pi^2 \hbar^2 r)^2 \left| \int_0^{p_F} p \sin \frac{pr}{\hbar} dp \right|^2, \text{ где } g - \text{ статистический вес.}$$

Указание: перейти к интегрированию по импульсам в (11.7).

$$11.25. \nu(K) = \frac{T}{\bar{n} \varphi(K)} - 1.$$

Указание. Учесть, что в условиях постоянства T и V $R_{\min}$ равна изменению свободной энергии при флуктуациях плотности:

$$\Delta F = (1/2) \iint \varphi(r) \Delta n_1 \Delta n_2 dV_1 dV_2,$$

где φ — функция состояния системы.

$$11.26. \nu(r) = -3 (mT/\hbar r p_F^{3/2})^2 \text{sh}^{-2} (\pi m T r / \hbar p_F)^2, \quad r \gg \hbar/p_F.$$

Указание. Обобщить результат задачи (11.24) на произвольные температуры, после чего положить $\mu = \epsilon_F$ и учесть малость T/ϵ_F .

$$11.27. \nu(r) = \frac{m T n_0}{\pi \hbar^2 \bar{n} r} + \frac{g}{\bar{n}} \left(\frac{m T}{2 \pi \hbar^2 r} \right)^2; \quad r \gg \hbar/mT.$$

Указание. В (11.7) учесть наличие конденсатных членов с $n_{\vec{p}=0} = N_{\epsilon=0}/g$, после чего решение получается аналогично задачам 11.24 и 11.26 при условии $\mu = 0$.

$$11.28. G(r) = (T_c/8 \pi g r) e^{-r/r_c}, \quad r_c = \sqrt{g/\alpha t}.$$

$$11.29. \overline{(\Delta J)^2} = e^2 \overline{(\Delta n)^2} / t^2 = e^2 \bar{n} / t^2 = e \bar{J}_0 / t.$$

11.30. $m = \sqrt{T \kappa} / g$, $\Delta m / m = \sqrt{q^2} / q_1 = \sqrt{T \kappa} / m g$, $q_1 = m g / \kappa$, κ — коэффициент упругости в законе Гука.

$$11.31. \overline{(\Delta V)^2} = \frac{\hbar \omega}{C} \coth \frac{\hbar \omega}{2 T}.$$

$$11.32. a) I/I_0 = \frac{\omega^4 \sin^2 \theta v (\sqrt{\epsilon} - 1)^2}{(2 \pi c^2 r)^2 N_1};$$

$$б) I/I_0 = \frac{\omega^4 \sin \theta \beta T V}{(4 \pi c^2 r)^2} \left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2,$$

где V — весь рассеивающий объем, $\beta = -(\partial v / \partial p)_T / v$ — изотермическая сжимаемость.

$$11.33. \frac{\overline{(\Delta n)^2}}{\bar{n}^2} = \frac{\overline{(E^* E)^2} - \overline{(E^* E)^2}}{\overline{(E^* E)^2}} = \frac{2 N^2 - N^2}{N^2} = 1.$$

$$11.34. a) \delta_E = 0,01; \quad б) \delta_E = 1.$$

Глава 12

I

12.1. Уточним условия задачи и используем их для упрощения решения. Так как "примесь" легкая, то $m \ll M$, где m — масса частицы примеси, а M — масса тяжелой частицы. Так как легкие частицы являются "примесью", то плотность их $n \ll N$, где N — плотность (число частиц в единице объема) тяжелых частиц. Будем полагать, что плотность примеси зависит от координаты, и эта зависимость задана, то есть $n(x)$ известна. Плотность N будем считать постоянной. Введем "концентрацию" примеси

$$c(x) = \frac{n(x)}{N}.$$

Физические упрощения, которые можно делать, исходя из условий задачи, можно сформулировать так: легкие частицы сталкиваются только с тяжелыми, при столкновении тяжелые частицы не меняют своего импульса, импульс легкой частицы сохраняется по величине и меняется по направлению, относительная скорость взаимодействующих частиц при столкновении остается неизменной. Все это существенно упрощает вид интеграла столкновения и дает возможность решить задачу до конца.

Задача считается стационарной. Введем функцию распределения легкой примеси в виде

$$f(p, \theta, x).$$

Здесь p — неизменный в процессе столкновений импульс, θ — угол между импульсом и осью x , вдоль которой изменяется плотность $n(x)$. Так как $v_{\text{отн}} = |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| = \text{const}$, то $v_{\text{отн}} = v$ можно вынести из-под интеграла. Пусть f_i — функция распределения тяжелых частиц. Так как по предположению столкновение с легкой компонентой не меняет импульса тяжелых частиц, с учетом условий нормировки, получим:

$$\int f_i d\mathbf{p}_i = N.$$

Учитывая сказанное, запишем интеграл столкновений в виде

$$I_{sr} = \int v_{отн} \sigma d\Omega (f_1 f_1 - f_1 f) d\mathbf{p}_1 = v \int \sigma d\Omega (f_1 - f) \int f_1 d\mathbf{p}_1 = \\ = v N \int \sigma(\alpha, v) (f_1 - f) d\Omega.$$

Занишем левую часть кинетического уравнения Больцмана. Учйывая, что

$$V_x = (p/m) \cos \theta,$$

получим уравнение Больцмана

$$(p/m) \cos \theta \frac{\partial f}{\partial x} = v N \int \sigma(\alpha, v) [f(\theta_1, x) - f(\theta, x)] d\Omega.$$

Ищем решение этого уравнения, полагая, что система слабо неравновесна, и функция распределения имеет вид

$$f(p, \theta, x) = f_0(p, x) + v \cos \theta f_1(x).$$

Здесь

$$f_0(p, x) = n(x) \frac{1}{(2\pi m k T)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}},$$

f_0 — "локально равновесная" функция распределения, для которой температура всюду постоянна, а плотность зависит от координаты x . Предполагается, что функция $f_1(x)$ достаточно мала и второе слагаемое в $f(p, \theta, x)$ играет роль поправки.

Используя малость f_1 , запишем левую часть в виде

$$(p/m) \cos \theta \frac{\partial f}{\partial x} = v \cos \theta \frac{\partial f_0}{\partial x}.$$

В результате уравнение Больцмана принимает вид

$$\cos \theta \frac{\partial f_0}{\partial x} = v N f_1(x) \int \sigma(v, \alpha) (\cos \theta_1 - \cos \theta) d\Omega.$$

Как известно, направление в пространстве определяется двумя углами. Пусть частица до столкновения имеет углы (θ, φ) , а после столкновения — соответственно (θ_1, φ_1) . Если α — угол рассеяния, то как следует из сферической геометрии

$$\cos \theta_1 = \cos \theta \cos \alpha - \sin \theta \sin \alpha \cos (\varphi - \varphi_1) \quad [\varphi - \varphi_1 = \beta].$$

Введем $d\Omega = \sin \alpha \, d\alpha \, d\beta$. При интегрировании по телесному углу элемент, содержащее $d\beta$, превратится в нуль:

$$\int_0^{2\pi} \cos \beta \, d\beta = 0.$$

Обозначим величину

$$\sigma_{tr} = 2\pi \int_0^\pi \sigma(v, \alpha) (1 - \cos \alpha) \sin \alpha \, d\alpha$$

и назовем ее "транспортным", или "переносным" сечением столкновения.

При упругом столкновении шаров сечение рассеяния не зависит от угла. Если радиус тяжелых частиц R_1 , а легких R_2 , то

$$\sigma_{tr} = \pi (R_1 + R_2)^2.$$

Заданному "транспортному сечению" можно поставить в соответствие "транспортную длину свободного пробега", вводимому из соотношения

$$\lambda_{mp} \sigma_{mp} N = 1.$$

Вводя эти обозначения в уравнение Больцмана получим:

$$f_1 = -\lambda_{tr} \frac{1}{v} \frac{\partial f_0}{\partial x}$$

$$\text{и} \quad f(p, x, \theta) = f_0(p, x) - \lambda_{tr} \cos \theta \frac{\partial f_0(p, x)}{\partial x}.$$

Используем $f(x, p, \theta)$ для определения потока частиц примеси в направлении x :

$$j_x = \int v_x f d\mathbf{p} = \int v f \cos \theta d\mathbf{p}.$$

Вследствие сферической симметрии функции f_0 интеграл $v f_0 \cos \theta d\mathbf{p}$ автоматически обращается в нуль.

Введем "концентрацию" примеси, равную, по определению,

$$c(x) = \int \frac{4\pi p^2 dp f_0(x)}{N}.$$

Известно, что

$$d\mathbf{p} = p^2 \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Вычислим j_x , проводя последовательно интегрирование по углам, используя теорему о среднем и учитывая, что

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{4\pi}{3}.$$

В результате получим окончательно:

$$\begin{aligned} j_x &= - \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi \int v \lambda p^2 dp \frac{\partial f_0}{\partial x} = - \frac{4\pi}{3} \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{v}{N \sigma_{tr}} p^2 dp f_0 = \\ &= - \frac{1}{3} \left\langle \frac{v}{\sigma_{tr}} \right\rangle \frac{\partial c}{\partial x}. \end{aligned}$$

Здесь $\left\langle \frac{v}{\sigma_{tr}} \right\rangle$ — средняя величина, определяемая как

$$\left\langle \frac{v}{\sigma_{tr}} \right\rangle = \int \frac{v f_0 d\mathbf{p}}{\sigma_{tr} n} = N \langle v \lambda_{tr} \rangle.$$

Окончательно $j_x = -DN \frac{\partial c}{\partial x}$.

Величина $D = \frac{1}{3} \langle v \lambda_{tr} \rangle$ называется "коэффициентом диффузии".

Размерность этого коэффициента [скорость $\times$ длину]. (Для оценок коэффициента диффузии вполне допустимо использовать в качестве скорости тепловую скорость, а в качестве длины — длину свободного пробега). Коэффициент $1/3$ получен в результате интегрирования по направлениям. В оценочных расчетах может получаться другой коэффициент.

12.2. Если равновесная функция стационарна и однородна, то есть не зависит от времени и координат, а внешние силы отсутствуют, то левая часть уравнения Больцмана (12.15) равна нулю, так как

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial z} = 0 \quad \mathbf{F} = 0.$$

Следовательно, равен нулю и интеграл столкновений:

$$\int v_{\text{отн}} (f_2 f_3 - f f_1) d\sigma d\mathbf{p} = 0.$$

Это равенство тождественно справедливо только при условии

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}, t) = f(\mathbf{p}_2, \mathbf{r}, t) f(\mathbf{p}_3, \mathbf{r}, t),$$

откуда

$$\ln f(\mathbf{p}) + \ln f(\mathbf{p}_1) = \ln f(\mathbf{p}_2) + \ln f(\mathbf{p}_3).$$

Так как при упругом столкновении справедлив закон сохранения энергии

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{p_1^2}{2m} = \frac{p_2^2}{2m} + \frac{p_3^2}{2m},$$

то естественно предположить, что

$$\ln f(\mathbf{p}) = \alpha \frac{p^2}{2m} \quad (\alpha = \text{const}).$$

Лишь при этом соотношении будут удовлетворяться условия "мультипликативности" функции распределения при условии "аддитивности" ее аргумента.

Следовательно,

$$f(\mathbf{p}) = C e^{\alpha \frac{p^2}{2m}}.$$

В принципе, это и есть искомое соотношение. Согласовывая его с известными распределениями (например, с распределением Гиббса), выберем

$$\alpha = -\frac{1}{kT}.$$

Из условия нормировки

$$\int f(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = C \iiint_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right) dp_x dp_y dp_z = 1$$

следует, что

$$f(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT}\right).$$

12.3. Обобщая формулу (1.14) из 1 части Пособия, запишем выражение для энтропии в виде

$$\sigma = - \int f(\mathbf{p}, t) \ln f(\mathbf{p}, t) d\mathbf{p}.$$

Будем полагать, что функция распределения однородна (то есть не зависит от координат), но равновесие еще не наступило и f зависит от времени.

Докажем, что с приближением к равновесному состоянию энтропия только возрастает, и становится постоянной величиной при наступлении равновесия.

Вычислим производную

$$\frac{d\sigma}{dt} = - \frac{d}{dt} \int f \ln f d\mathbf{p} = - \int \frac{\partial f}{\partial t} [1 + \ln f] d\mathbf{p}.$$

Воспользуемся кинетическим уравнением Больцмана

$$\frac{\partial f}{\partial t} = I_{st} = - \iint v_{отн} (ff_1 - f_2 f_3) \sigma d\Omega dp_1.$$

Следовательно,

$$\frac{d\sigma}{dt} = \iint [1 + \ln f] (ff_1 - f_2 f_3) v_{отн} \sigma d\Omega dp dp_1.$$

Преобразуем подынтегральное выражение. Сначала произведем замену

$$\mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}.$$

(Это можно сделать, принимая во внимание, что $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}_1$ — независимые переменные и их можно переобозначать.)

Затем воспользуемся "обратимостью" парного столкновения. В процессе

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p} = \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3$$

первичной парой можно считать не p, p_1 а p_2, p_3 . При этом $dp dp_1 = dp_2 dp_3$.

Переходя в интегрировании к паре $dp_2 dp_3$, а затем переобозначая, $p_2 p_3 \Rightarrow p p_1$ получим, что

$$\frac{d\sigma}{dt} = 1/4 \iint \ln \frac{f_2 f_3}{f f_1} (f_2 f_3 - f f_1) v_{\text{отн}} \sigma d\Omega dp dp_1.$$

Комбинация $\left[\ln \left(\frac{ab}{cd} \right) \right] (ab - cd)$ всегда положительна, за исключением случая $ab = cd$, когда она равна нулю. Следовательно, $\frac{d\sigma}{dt} \geq 0$, что и доказывает закон возрастания энтропии при приближении системы к равновесному состоянию.

Приведенное доказательство называется Н-теоремой Больцмана.

12.4. Будем полагать, что плотность диффундирующей примеси зависит только от одной координаты x , и функция $n(x)$ известна. Через плоскость $x = x_0$, не испытывая промежуточных столкновений, пролетают частицы из плоскостей $x = x - \lambda$ и $x = x + \lambda$, где λ — заданная длина свободного пробега — параметр задачи. Плотность частиц в плоскости $x = x_0 \pm \lambda$ равна $n(x) = n(x_0) \pm \frac{\partial n}{\partial x} \lambda$.

Если температура всюду постоянна, то средняя тепловая скорость частиц в любой точке газа одинакова. Обозначим ее v_T .

Сделаем грубое предположение, что в заданную сторону (в частности вдоль оси x в сторону плоскости x_0) летят $1/6$ часть всех частиц. В таком случае полный поток через плоскость $x = x_0$ будет равен

$$J_x = -\frac{v_T}{6} \left[\left(n(x_0) - \lambda \frac{\partial n}{\partial x} \right) - \left(n(x_0) + \lambda \frac{\partial n}{\partial x} \right) \right].$$

(Здесь учтено, что потоки частиц, летящих в противоположных направлениях, вычитаются).

Следовательно

$$j_x = -1/3 v_T \lambda \frac{\partial n}{\partial x} = -D \frac{\partial n}{\partial x}.$$

Множитель D называется коэффициентом диффузии:

$$D = 1/3 \lambda v_T.$$

Проведенный расчет привел к тем же результатам, что и в задаче (12.1) — "задаче Лоренца". Однако при оценочных расчетах надеяться на правильность полученных коэффициентов нельзя. Предположения о $1/6$ частиц, летящих в заданном направлении представляются слишком грубыми. При корректном расчете требуется интегрирование по телесным углам. То обстоятельство, что в данной задаче и в задаче Лоренца получен один и тот же коэффициент $1/3$, можно считать случайностью.

12.5. Воспользуемся решением задачи (12.1):

$$D = 1/3 \langle \lambda_{ir} v_T \rangle, \quad \lambda_{ir} = \frac{1}{N \sigma_{ir}}, \quad \sigma_{ir} = \pi (r_1 + r_2)^2.$$

Полагая, что давление газа полностью определяется тяжелой компонентой, так как плотность примеси мала, получим:

$$P = NkT, \quad \lambda_{ir} = \frac{kT}{P \pi (r_1 + r_2)^2}.$$

Средняя скорость частицы определяется из соотношения

$$\langle v \rangle = \int v dw = \frac{4 \pi m^{3/2}}{(2 \pi kT)^{3/2}} \int v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

Окончательно

$$D = \frac{kT \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}}{P \pi (r_1 + r_2)^2}.$$

12.6. Запишем уравнение Фоккера — Планка для $\rho(x)$ -плотности броуновской частицы, полагая, что задача одномерна и содержит один параметр — координату x :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[\langle v \rangle \rho - D \frac{\partial \rho}{\partial x} \right].$$

Пусть на частицу действуют внешние силы (например, сила тяжести, центробежная сила). Под действием внешней силы

частица начинает ускоряться, но, непрерывно сталкиваясь с другими частицами, тормозится и, в конечном счете, движется с постоянной равновесной скоростью.

Средняя скорость частицы связана с величиной внешней силы соотношением $\langle v \rangle = b F$, где b — "коэффициент подвижности" или просто "подвижность".

Рассмотрим установившееся состояние, при котором плотность броуновских частиц от времени не зависит:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad D \frac{\partial \rho}{\partial x} - b F \rho = 0.$$

Будем полагать, что силы, действующие на частицы, потенциальны

$$F = - \frac{\partial U}{\partial x},$$

где $U(x)$ — потенциал, или потенциальная энергия.

Интегрируя уравнение

$$D \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho b \frac{\partial U}{\partial x} = 0,$$

получим

$$\rho(x) = \exp\left(-\frac{U b}{D} x\right).$$

Это соотношение является одновременно и распределением Больцмана во внешнем поле:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{U}{k T} x\right).$$

Сравнивая коэффициенты в экспоненте, получим

$$D = b k T.$$

Это выражение отражает универсальную связь между коэффициентом диффузии, температурой и подвижностью и называется соотношением Эйнштейна.

12.7. Воспользуемся решением задачи (12.6):

$$D = b k T.$$

В вязкой среде зависимость между силой F и скоростью u перемещения тела определяется формулой Стокса:

$$F = C \eta u,$$

где C — коэффициент сопротивления, зависящий от формы и размера тела, а η — коэффициент вязкости (точнее, коэффициент динамической вязкости) среды.

Для частиц сферической формы радиусом R :

$$F = 6\pi R \eta u \quad \text{и} \quad C = 6\pi R.$$

В соответствии с определением коэффициента подвижности

$$u = bF, \quad b = \frac{1}{6\pi\eta R}.$$

Окончательно, искомый коэффициент сферической броуновской частицы радиуса R равен

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R}.$$

12.8. Запишем уравнение Фоккера–Планка в одномерном случае для заданных значений средней скорости и коэффициента диффузии:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -v \frac{\partial \rho}{\partial x} + D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}.$$

Решение этого уравнения, нормированное на единицу, записывается в виде:

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - vt)^2}{4Dt}\right).$$

Справедливость этого решения легко проверить непосредственной подстановкой в исходное уравнение.

Рассмотрим основные свойства решения. Максимум плотности осуществляется при

$$0 = x_0 - vt_0 = x - vt \rightarrow x = x_0 + v(t - t_0).$$

Максимум сдвигается со скоростью v .

Выражение в знаменателе показателя экспоненты, как известно, характеризует дисперсию распределения.

В нашем случае $4Dt = 2\Delta^2$, $\Delta = \sqrt{2Dt}$.

12.9. Пусть средняя скорость броуновской частицы равна нулю, а частица находится в точке с координатой x_0 . Вследствие симметрии задачи, среднее смещение частицы равно нулю.

Введем среднеквадратичную дисперсию

$$\Delta = \sqrt{\langle (x - x_0)^2 \rangle}.$$

Эта величина зависит от времени t . Оценим ее значение, связав с коэффициентом диффузии.

Рассмотрим поток частиц через плоскость $x = x_0$ за время t . За это время через заданную плоскость пролетят все частицы, которые находились от нее на расстоянии Δ .

Поток состоит из двух частей, соответствующих диффузии слева направо и справа налево.

Будем полагать, что плотность частиц слева определяется средним значением на плоскостях $x = x_0 \pm \Delta$:

$$C_d = 1/2 [C(x) + C(x - \Delta)].$$

Аналогично $C_{np} = 1/2 [C(x) + C(x + \Delta)].$

Учтем, что в заданном направлении (к плоскости x_0) движутся, в среднем, половина частиц.

Разлагая $C(x)$ по малому параметру Δ , получим

$$j = -\frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{t} \frac{\partial C}{\partial x}.$$

Вводя коэффициент диффузии D , свяжем его с среднеквадратичным смещением $\Delta = \sqrt{2Dt}$.

Это соотношение полностью согласуется с решением задачи (12.8).

12.10. Рассмотрим газ, ограниченный плоской поверхностью $y = 0$, перемещающийся, в среднем, вдоль поверхности по оси x . Пусть скорость на поверхности равна нулю, и $v_x = \beta u$. При этих условиях равновесная функция распределения газа имеет вид

$$f_0(v_x, v_y, v_z) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{m[(v_x - \beta y)^2 + v_y^2 + v_z^2]}{2kT} \right).$$

Кинетическое уравнение Больцмана

$$v_y \frac{\partial f}{\partial y} = I_{st}(f).$$

Известно, что равновесная функция распределения обращает в нуль интеграл столкновения. Следовательно, это кинетическое уравнение функцией f_0 не может быть удовлетворено.

Запишем решение кинетического уравнения в виде

$$f = f_0[1 + \varphi(v_x - \beta y, v_y, v_z)],$$

где φ — функция, подлежащая дальнейшему определению.

Запишем интеграл столкновения в "релаксационном" приближении:

$$I_{st}(f) = \frac{f_0 - f}{\tau},$$

здесь τ — параметр, имеющий смысл времени установления равновесия — "время релаксации".

Время релаксации может зависеть от скорости, что, в свою очередь, приводит к дополнительной зависимости кинетических коэффициентов от температуры.

Предположим, что система близка к равновесию, и $\varphi < 1$.

При этом условии левая часть уравнения упрощается:

$$v_y \frac{\partial f}{\partial y} = v_y \frac{\partial f_0}{\partial y}.$$

Продифференцируем f_0 :

$$\frac{\partial f_0}{\partial y} = \frac{m\beta}{kT} (v_x - \beta y) f_0.$$

Подставим в уравнение Больцмана

$$v_y \frac{m\beta}{kT} (v_x - \beta y) f_0 = -f_0 \varphi \cdot (1/\tau).$$

После сокращения на f_0 получим значение неизвестной функции φ :

$$\varphi(v_x, v_y, v_z) = -\frac{\beta m v_y \tau}{k T} (v_x - \beta y).$$

Как видно из условий задачи, газ имеет отличную от нуля горизонтальную (вдоль оси x) составляющую средней скорости, причем на поверхности стенки эта скорость равна нулю. Газ тормозится стенкой, следовательно он вязкий.

По определению коэффициент динамической вязкости η , определяется как коэффициент пропорциональности между потоком x -компоненты переносимого импульса газа и градиентом x -компоненты средней скорости.

Очевидно, что в данном случае поток импульса переносится в y -направлении:

$$\sigma_{xy} = \int m v_x v_y f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z.$$

Первый индекс у σ_{xy} означает x -компоненту переносимого импульса, а второй индекс — направлению переноса потока.

Вычислим σ_{xy} у стенки, то-есть при $y=0$.

Первое слагаемой в функции распределения — равновесная функция — не может привести к отличному от нуля потоку импульса. В этом можно легко убедиться, вычисляя интеграл. Поток определяется поправкой φf_0 :

$$\sigma_{xy} = -\frac{\beta m^2 \tau n}{k T} \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{m v_x^2}{2kT}} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m v_z^2}{2kT}} dv_z \int_0^{\infty} v_y^2 e^{-\frac{m v_y^2}{2kT}} dv_y.$$

Будем полагать, что время релаксации не зависит от относительной скорости взаимодействующих частиц газа. В этом случае τ выносится из интеграла, который разбивается на три сомножителя, каждый из которых сводится к интегралу Пуассона, или его производным (см. задачу 1.3).

В результате вычислений получим

$$\sigma_{xy} = -m n \beta \tau \left(\frac{2kT}{m} \right) = -\frac{\pi}{4} \rho \langle v \rangle \langle v \rangle \tau \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial y},$$

где обозначено $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad \rho = mn.$

По определению $\sigma_{xy} = -\eta \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial y}.$

Следовательно, коэффициент вязкости газа равен:

$$\eta = \frac{\pi}{4} \rho \langle v \rangle \tau.$$

Нетрудно видеть, что

$$\eta \approx \rho \lambda \langle v \rangle.$$

12.11. Воспользуемся решением задачи (12.10). По условию данной задачи время релаксации зависит от относительной скорости, поэтому в выражении σ_{xy} его нельзя выносить из-под интеграла.

Так как зависимость $\tau(v)$ можно определить только качественно из размерных соображений, то не имеет смысла при последующих вычислениях производить строгое интегрирование по компонентам скоростей. Достаточно перейти к сферической по скоростям системе координат и записать σ_{xy} в виде

$$\sigma_{xy} = K n m \left(\frac{m}{kT} \right)^{5/2} \int_0^{\infty} v^6 \tau(v) e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv,$$

где K — численный коэффициент, уточнять который не имеет смысла.

Оценим из размерных соображений $\tau(v)$. Пусть потенциал взаимодействия между частицами равен $U = \alpha/r^n$ (напомним, что потенциал взаимодействия между заряженными частицами $u = \alpha/r$). Введем L — "характерный размер" взаимодействия из соотношения

$$\frac{\alpha}{L^n} \leftrightarrow mv^2.$$

Следовательно $L \leftrightarrow 1/v^{2/n}$; $L \leftrightarrow (kT)^{-1/n}$ и $\sigma \approx L \leftrightarrow (kT)^{-2/n}$. Воспользуемся определением длины свободного пробега (пусть $v \approx \langle v \rangle$):

$$\lambda = \langle v \rangle \tau \quad n \lambda \sigma = 1.$$

Очевидно, что $\tau \approx v^{4/n-1}$, откуда $\tau \approx (kT)^{2/n-1/2}$.

С учетом этой зависимости вычислим интеграл

$$\int_0^{\infty} v^6 v^{4/n-1} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \approx \left(\frac{kT}{m} \right)^{2/n+1/2}.$$

Отсюда получается температурная зависимость $\eta \approx (kT)^{2/n+1/2}$. Если τ постоянна, то $\eta \approx (kT)$.

Это справедливо при $U = \alpha/r^4$.

12.12. Будем полагать, что температура газа зависит от координаты x по закону

$$T = T_0 + \beta x \quad \left(\beta = \frac{\partial T}{\partial x} \right).$$

Если считать давление постоянным и принять во внимание, что $P = nkT = n_0 kT_0 = kn(x)[T_0 + \beta x]$, то локально равновесную функцию распределения следует записывать в виде:

$$f_0 = n_0 T_0 \left[\frac{m}{2\pi k(T_0 + \beta x)} \right]^{3/2} \frac{1}{(T_0 + \beta x)} e^{-\frac{mv^2}{2k(T_0 + \beta x)}}.$$

Только при таком предэкспоненциальном множителе будет сохраняться условие постоянства давления.

Равновесная функция не может удовлетворить уравнение Больцмана, так как

$$\frac{\partial f_0}{\partial y} \neq 0, \quad \text{но} \quad I_{st}(f_0) = 0.$$

Поэтому будем искать функцию распределения в виде

$$f = f_0[1 + g(v, x)],$$

где $g(v, x)$ — неизвестная функция.

Воспользуемся релаксационным приближением

$$I_{st} = \frac{f - f_0}{\tau}.$$

После подстановки в уравнение Больцмана получим $g(v)$, при $x = 0$:

$$g(v) = -\frac{k\beta\tau v_x}{kT_0} \left(\frac{mv^2}{2kT_0} - \frac{5}{2} \right).$$

Определим тепловой поток вдоль оси x :

$$q_x = \int \frac{mv^2}{2} v_x f dp.$$

Интегрируя по углам, получим:

$$q_x = -\frac{4\pi n\beta}{3T_0} \frac{m}{(2\pi kT_0)^{3/2}} \int_0^\infty v^4 \tau(v) \frac{mv^2}{2} \left(\frac{mv^2}{2kT_0} - \frac{5}{2} \right) e^{-\frac{mv^2}{2kT_0}} dv.$$

Если τ не зависит от скорости, то

$$q_x = -\frac{5}{2} \frac{k^2 n T \tau}{m} \beta = -\gamma \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Следовательно, коэффициент теплопроводности равен

$$\chi = \frac{5}{2} k n \frac{\pi}{8} \langle v \rangle^2 \tau.$$

Как и следовало ожидать, $\chi \approx c_p n \langle v \rangle \lambda$, где $c_p = 5/2 k$ и $\lambda = \langle v \rangle \tau$. Это подтверждает "диффузионную основу" коэффициента.

12.13. Коэффициент электропроводности (проводимость) σ определяется соотношением

$$j = \rho u = \sigma E.$$

Здесь ρ — плотность заряда, E — напряженность электрического поля, а u — средняя направленная скорость дрейфа электронов. Эта скорость значительно меньше тепловой скорости носителей тока. Пусть время свободного пробега равно заданной постоянной величине τ . За время между двумя столкновениями электрон приобретает, в среднем, скорость, направленную вдоль электрического поля:

$$u = \frac{e E}{m} \frac{\tau}{2}.$$

После столкновения с узлом решетки электрон меняет направление своего движения, и направленная составляющая вновь накапливается до следующего столкновения. В результате

$$J = \rho u = e n u = \frac{n e^2}{2m} \tau E, \quad \text{откуда} \quad \sigma = \frac{n e^2}{2m} \tau.$$

Оценим время свободного пробега. Будем считать, что взаимодействие заряженных частиц — электрона и атома узла решетки — осуществляется по закону Кулона. (Это не совсем так вследствие коллективных эффектов.)

$$\text{В этом случае } U = \frac{e^2}{r}; \quad \frac{e^2}{r} \leftrightarrow m \langle v \rangle^2; \quad L \approx \frac{e^2}{m \langle v \rangle^2}; \quad \sigma \approx \left(\frac{e^2}{m \langle v \rangle^2} \right)^2.$$

Здесь L — характерная длина взаимодействия, и σ — сечение взаимодействия. Введем длину свободного пробега:

$$\lambda \approx \frac{1}{n \sigma} \approx \langle v \rangle^4.$$

Следовательно, время свободного пробега $\tau \approx \lambda / \langle v \rangle \approx \langle v \rangle^3$. Так как электроны в металле не подчиняются классическим закономерностям, из соотношения

$$\sigma \approx \langle v \rangle^3$$

нельзя сделать вывод о температурной зависимости $\sigma(T)$.

12.14. В соответствии с условиями задачи запишем кинетическое уравнение Больцмана в релаксационном приближении:

$$v_x \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{e E}{m} \frac{\partial f}{\partial v_x} = \frac{f_0 - f}{\tau}.$$

Будем полагать, что система близка к равновесной f_0 , где

$$f_0 = n \left(\frac{m}{2 \pi k T(x)} \right)^{3/2} e^{-\frac{m v^2}{2 k T(x)}}.$$

Подставляя в левую часть уравнения Больцмана функцию f_0 , получим:

$$v_x \frac{\partial f_0}{\partial x} + \frac{e E}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} = \frac{f_0 - f}{\tau},$$

откуда

$$f = f_0 - \tau \left(\frac{e E}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} + v_x \frac{\partial f_0}{\partial x} \right).$$

Запишем выражение для плотности электрического тока, полагая, что электрическое поле направлено по оси x :

$$j_e = \int e v_x f d p.$$

Выражение для теплового потока определяется интегралом

$$j_q = \int \frac{m v^2}{2} v_x f d p.$$

Вычислим производные по x от функции f_0 и подставим в выражение для f .

Коэффициент электротеплопроводности K_e будет определяться интегралом

$$K_e = \int e v_x \frac{\tau v_x}{k T^2} \left[\frac{m v^2}{2} - \frac{3}{2} k T \right] f_0 d p,$$

а коэффициент теплоэлектропроводности K_q выражением

$$K_q = \int \frac{m v^2}{2} v_x^2 \frac{\tau e f}{k T} d p.$$

Вычисление интегралов предлагается провести самостоятельно.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1, Т. 5. М.: Наука, 1976.
2. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
3. Левич В. Г. Введение в статистическую физику. М.: Гостехтеоретиздат, 1954.
4. Левич В. Г., Вдовин Ю. А., Мямлин В. А. Курс теоретической физики. Т. II. М.: Наука, 1971.
5. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977.
6. Компанеец А. С. Курс теоретической физики. Т. II. М.: Просвещение, 1975.
7. Задачи по термодинамике и статистической физике / Под ред. П. Ландсберга. М.: Мир, 1974.
8. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967.
9. Кронин Дж., Гринберг Д., Телегди В. Сборник задач по физике с решениями. М.: Атомиздат, 1971.
10. Варикаш В. М., Болсун А. И., Аксенов В. В. Сборник задач по статистической физике. Минск: Вышэйш. шк., 1979.
11. Гречко и др. Сборник задач по теоретической физике / Л. Г. Гречко, В. И. Сугаков, О. Ф. Томасевич, А. М. Федорченко. М.: Высш. шк., 1984.
12. Леонтович М. А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983.
13. Фейнман Р. и др. Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1967.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 7. НЕИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ.....	4
Глава 8. ТВЕРДЫЕ ТЕЛА	7
Глава 9. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.....	10
Глава 10. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ.....	16
Глава 11. ТЕОРИЯ ФЛУКТУАЦИЙ.....	22
Глава 12. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ	27
ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ.....	36

Иванов Юрий Борисович
Фетисов Евгений Петрович
Фивейский Юрий Дмитриевич

ПРАКТИКУМ ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Часть 2

Редактор *Н.В. Шумакова*
Оригинал-макет изготовлен *С.В. Тяпиной*

Подписано в печать 29.10.2008 Формат 60х84 1/16 Уч.-изд. л. 7,0
Печ. л. 6,5 Тираж 150 экз. Изд. № 047-1 Заказ № 331