Поскольку $J = -pV = F - G = F - \mu N$, свободная энергия Гельмгольца как функция переменных N, V, T определяется следующим образом:

$$F = J + N\mu = N\mu \pm kT \sum \ln(1 \mp e^{\beta(\mu - \varepsilon_\tau)}),$$
$$N = \sum \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\tau - \mu)} \mp 1}. \tag{16}$$

ЗАДАЧИ

[А]

1. Объяснить закон Дальтона для смеси идеальных газов на основе элементарной кинетической теории газов.

2. Пусть в идеальном газе имеется некоторый элемент поверхности. Предположив, что благодаря проникновению молекул газа через этот элемент поверхности происходит перенос импульса, найти формулу для определения давления, которое оказывают обе стороны поверхности друг на друга (метод Лоренца). Предполагать, что молекулы газа имеют максвелловское распределение по скоростям.

3. Разреженный газ находится в сосуде объемом V при давлении p. Предполагая, что молекулы газа имеют максвелловское распределение по скоростям, вычислить скорость истечения газа в вакуум из небольшого (площадью A) отверстия в сосуде.

Приняв стенку с отверстием за плоскость $y - z$, найти распределение молекул газа, вылетающих из отверстия, по скоростям в x-направлении.

4. Имеется печь, содержащая газ при высокой температуре. Через маленькое окошко в печи с помощью спектрометра наблюдают спектральные линии молекул газа. Наблюдаемые спектральные линии уширены (допплеровское уширение). Показать, что соотношение между интенсивностью спектральной линии I и длиной волны λ имеет следующий вид:

$$I(\lambda) \sim \exp\left\{-\frac{mc^2(\lambda - \lambda_0)^2}{2\lambda_0^2 kT}\right\}.$$

Здесь T — температура печи, c — скорость света, m — масса молекулы и λ_0 — длина волны спектральной линии покоящейся молекулы.

5. Точечная масса m движется в интервале $0 \leqslant x \leqslant l$ и отражается от стенок при $x = 0$ и $x = l$.

1. Изобразить траекторию точечной массы в фазовом пространстве (x, p).

2. Найти объем фазового пространства $\Gamma_0(E)$, соответствующий энергиям меньше E.

3. Показать, что значение $\Gamma_0(E)$ остается постоянным при медленном движении стенки $x = l$ (адиабатическая инвариантность).

4. Переходя к квантовой механике, найти число квантовых состояний $\Omega_0(E)$ с энергией меньше E и сравнить его с $\Gamma_0(E)$.

6. Найти число квантовых состояний для частицы, находящейся в сосуде в форме куба с ребром длиной l, и сравнить его с объемом классического фазового пространства. Найти также плотность состояний.

7. Какой вид имеет поверхность постоянной энергии в фазовом пространстве для осциллятора с частотой ν? Найти объем фазового пространства $\Gamma_0(E)$, соответствующий энергиям меньше E. Найти далее число квантовых состояний $\Omega_0(E)$ с энергией меньше E для этого осциллятора и показать, что для больших значений энергии E

$$\frac{\Gamma_0(E)}{h} \approx \Omega_0(E).$$

8. 1. Для находящейся в состоянии теплового равновесия системы из N осцилляторов ($N \gg 1$) с полной энергией E найти вероятность того, что один из осцилляторов имеет квантовое состояние n. (*Указание.* Воспользоваться функцией W_M, найденной в примере 3.)

2. Показать, что для идеального газа из N одноатомных молекул с полной энергией E в состоянии теплового равновесия вероятность того, что данная частица имеет энергию $\varepsilon = p^2/2m$, пропорциональна $\exp(-\varepsilon/kT)$. [*Указание.* Использовать функцию $\Omega_0(E, N)$, приведенную в примере 2.]

9. В сосуде объемом V содержится N молекул газа. Пусть n — число молекул в части сосуда, имеющей объем v. Считая, что в состоянии теплового равновесия вероятность обнаружения определенной молекулы в объеме v равна v/V,

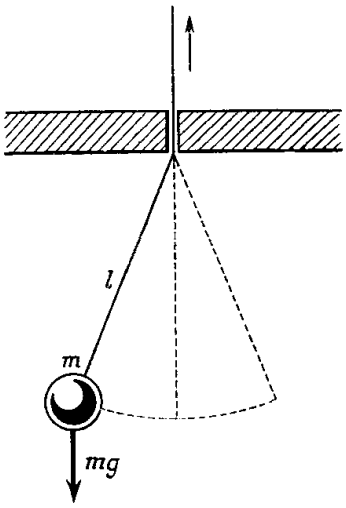
1) найти распределение вероятностей $f(n)$ для числа n;

2) вычислить $\overline{n}$ и $\overline{(n - \overline{n})^2}$;

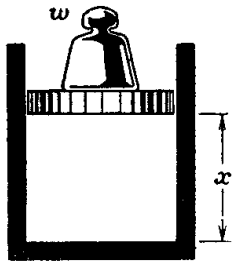
3) показать, пользуясь формулой Стирлинга, что если N и n достаточно велики, то распределение $f(n)$ приближенно является гауссовым;

4) показать, что в пределе $v/V \to 0$ и $V \to \infty$ при $N/V = \text{const}$ распределение $f(n)$ приближается к распределению Пуассона $f(n) = e^{-\bar{n}} (\bar{n})^n / n!$

10. Нить с привязанным к ней свинцовым шариком массой m медленно втягивается вверх через небольшое отверстие (фиг. 14). Определить работу, производимую над системой в течение этого процесса, и найти изменение энергии и частоты маятника в этом «адиабатическом процессе», предполагая, что амплитуда маятника достаточно мала.



Фиг. 14



Фиг. 15

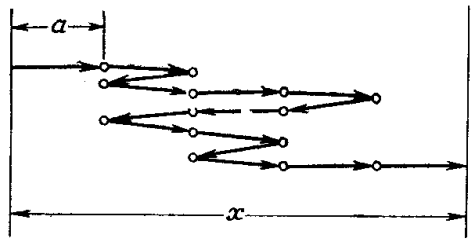
11. Пользуясь принципом возрастания энтропии, доказать, что при чрезвычайно медленном изменении координаты x в квазистатическом адиабатическом процессе [см. (1.35)] энтропия $S(x)$ не меняется. (*Указание.* Рассмотреть dS/dt как функцию dx/dt.)

12. Пусть рассматриваемая система помещена в сосуд с теплонепроницаемыми стенками и закрыта сверху подвижным поршнем, на который помещен груз весом w (фиг. 15). Полагая, что вся система, включая груз, является изолированной, вывести, пользуясь микроканоническим ансамблем, соотношение

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S .$$

Применить эту формулу к идеальному одноатомному газу и доказать уравнение состояния $p = {}^3/_2\,(E/V)$.

13. Имеется одномерная цепочка, состоящая из n ($\gg 1$) элементов (фиг. 16). Пусть длина каждого элемента равна a и расстояние между концами цепочки x. Найти энтропию этой цепочки как функцию x и получить связь между температурой цепочки T



Фиг. 16

и силой (натяжением), которое необходимо, чтобы удержать концы ее на расстоянии x, предполагая, что элементы могут свободно поворачиваться в соединениях.

14. Система состоит из N осцилляторов, частота колебаний которых равна ν. Рассматривая эту систему классически,

1) найти число состояний системы;

2) используя полученный результат, вывести соотношение между энергией и температурой системы.

15. Для осциллятора, имеющего массу m и угловую частоту ω, вычислить статистическую сумму 1) классически и 2) квантово-механически, а также 3) найти температурную зависимость внутренней энергии, энтропии и теплоемкости системы, состоящей из N таких осцилляторов.

16. Показать, что в случае однородного распределения температуры давление газа в однородном гравитационном поле уменьшается с высотой согласно формуле $p(z) = p(0) \exp(-mgz/kT)$, где m — масса молекулы.

17. Рассмотрим идеальный газ, состоящий из N частиц, подчиняющихся классической статистике. Пусть энергия частицы ε пропорциональна импульсу p, $\varepsilon = cp$. Найти термодинамические функции такого идеального газа, не учитывая внутренней структуры частиц.

18. Имеются идеальный газ, состоящий из N одноатомных молекул, и система из N осцилляторов. Предполагая, что эти системы обладают каноническим распределением при темпера-

туре T, найти наиболее вероятное значение E^* полной энергии E рассматриваемых систем и показать, что полученное выражение согласуется со средним значением $\bar{E}$ в каноническом распределении.

19. Показать, что статистическая сумма большого канонического ансамбля классического идеального газа из одноатомных молекул имеет вид

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

Какой смысл имеют величины f и λ?

20. Рассмотрим одноатомный идеальный газ из N молекул, заключенных в объеме V. Пользуясь T — μ-распределением, показать, что число молекул n, находящихся в небольшом элементе объема v, определяется распределением Пуассона

$$P_n = \frac{e^{-\bar{n}}(\bar{n})^n}{n!}.$$

21. Показать, что в T — p-распределении величина

$$G(T,\ p,\ N) = -kT \ln Y,$$

где Y — статистическая сумма, равна свободной энергии Гиббса.

22. Определить, какой статистике, Ферми или Бозе, подчиняются следующие частицы: α-частица, ^{3}He, молекула H_2, позитрон, ион $^6Li^+$ и ион $^7Li^+$.

23. Показать, что если плотность газа, состоящего из частиц с массой m, достаточно низка, а температура достаточно высока, так что средняя длина волны де Бройля много меньше среднего расстояния между частицами, то можно пользоваться статистикой Больцмана с хорошей степенью точности вне зависимости от того, какой статистике подчиняются частицы, Ферми или Бозе.

24. Пусть p_s — вероятность того, что система находится в состоянии s с энергией E_s. Показать, что если энтропия выражается формулой

$$S = -k \sum_s p_s \ln p_s,$$

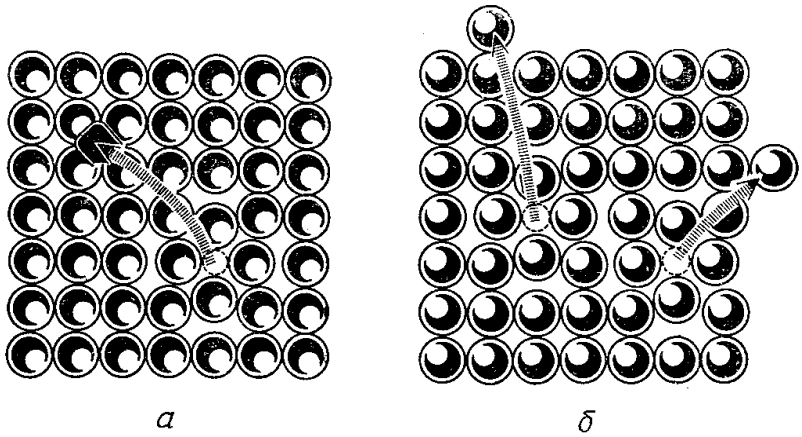
то те значения p_s, при которых S имеет максимальное значение при условии, что средняя энергия системы равна E, подчиняются каноническому распределению.

[Б]

25. Пользуясь элементарной молекулярной кинетической теорией, вывести уравнение Пуассона $pV^{\gamma} = \text{const}$ для квазистатического адиабатического процесса в идеальном газе. (*Указание.* Обратить особое внимание на ту роль, которую играют межмолекулярные столкновения.)

26. Определить число состояний $\Omega_0(E)$ для системы из N осцилляторов и показать, что эта система является нормальной в смысле, указанном в § 6.

27. Пусть N атомов расположены регулярно таким образом, что образуют идеальный кристалл. Если n атомов ($1 \ll n \ll N$) из узлов решетки переместить в междоузлия, то мы получим неидеальный кристалл с n дефектами типа дефектов Френкеля



Фиг. 17

(фиг. 17, *а*). Число N' междоузельных положений, которые может занять атом, имеет тот же порядок величины, что и N. Пусть w — энергия, необходимая для перемещения атома из узла решетки в междоузлие. Показать, что в равновесии при температуре T, при которой $w \gg kT$, справедливо следующее соотношение:

$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = e^{-w/kT},$$

или

$$n \approx \sqrt{NN'}\, e^{-w/2kT}.$$

28. Если n атомов идеального кристалла, состоящего из N атомов ($1 \ll n \ll N$), перемещены из узлов решетки внутри

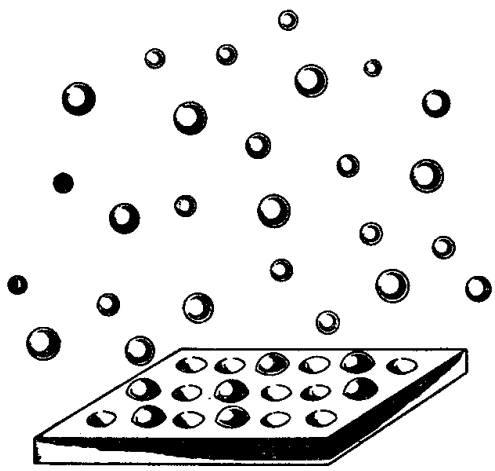
кристалла в узлы, расположенные на поверхности, то кристалл становится неидеальным с дефектами типа дефектов Шоттки (фиг. 17, *б*). Пусть w — энергия, необходимая для перемещения атома из кристалла на его поверхность. Показать, что в равновесии при температуре T, удовлетворяющей условию $w \gg kT$, имеет место соотношение

$$\frac{n}{N+n} = e^{-w/kT},$$

или, если пренебречь эффектами, связанными с изменением объема кристалла,

$$n \approx Ne^{-w/kT}.$$

29. Рассмотрим адсорбирующую поверхность, содержащую N узлов, каждый из которых может адсорбировать одну молекулу газа (фиг. 18). Предположим, что поверхность находится в контакте с идеальным газом, химический потенциал которого равен μ (последний определяется давлением p и температурой T). Предполагая, что адсорбированная молекула имеет энергию $-\varepsilon_0$ (если принять за нуль энергию свободной молекулы), определить коэффициент адсорбции θ, т. е. отношение числа адсорбированных молекул к числу адсорбирующих узлов. (Использовать большой канонический ансамбль.) Найти, в частности, связь между θ и p в случае одноатомных молекул, используя выражение для μ, полученное в примере 8.



Фиг. 18

30. Найти флуктуацию $\overline{(M-\overline{M})^2}$ полного магнитного момента M спиновой системы, рассмотренной в примере 10.

31. Рассмотрим систему, состоящую из N частиц. Разделим все квантовые состояния индивидуальных частиц на группы, каждая из которых содержит состояния с почти одинаковой энергией. Пусть энергия частицы в j-й группе есть ε_j, а число состояний в ней равно C_j (фиг. 19). Тогда состояние всей системы можно описать, задавая совокупность чисел частиц N_j в каждой группе.

1. Показать, что термодинамический вес состояния, заданного совокупностью $\{N_j\}$, равен в зависимости от статистики

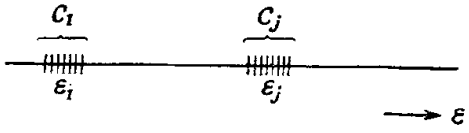
частиц

$$W\{N_j\} = \prod_j \frac{(N_j + C_j - 1)!}{N_j!\,(C_j - 1)!} \qquad \text{(Б.Э.)},$$

или

$$W\{N_j\} = \prod_j \frac{C_j!}{N_j!\,(C_j - N_j)!} \qquad \text{(Ф.Д.)}.$$

2. Предполагая, что вся система находится в контакте с термостатом при температуре T, найти наиболее вероятную совокупность среди $\{N_j\}$ и получить отсюда распределение Бозе (1.91)



Фиг. 19

или Ферми (1.90) как вероятность того, что каждое состояние индивидуальной частицы занято.

3. Предполагая, что энергия всей системы E постоянна (микроканонический ансамбль), получить те же результаты, что и в п. 2.

32. Показать, что для идеального газа вне зависимости от статистики справедливо соотношение

$$p = \frac{2}{3}\frac{E_{\text{кин}}}{V},$$

где $E_{\text{кин}}$ — его полная кинетическая энергия. [*Указание.* Воспользоваться или соотношением (1.94в), или соотношением $p = (\partial E/\partial V)_S$.]

33. Доказать для идеального газа следующие соотношения для большого канонического распределения:

1) $$\overline{(N - \overline{N})^2} = kT\frac{\partial}{\partial\mu}\overline{N},$$

2) $$\overline{(N - \overline{N})^2} = \overline{N} \quad \text{(в классической статистике)},$$

3) $$\overline{(n_\tau - \overline{n}_\tau)^2} = \overline{n}_\tau(1 \pm \overline{n}_\tau) \quad \text{(в квантовой статистике)},$$

где знак «плюс» относится к статистике Бозе, знак «минус» — к статистике Ферми.

[B]

34. Показать, что если среднее по времени от $X = \partial\mathscr{H}(p, q, x)/\partial x$ равно фазовому среднему (1.13) (эргодическая теорема), то величина $\Omega_0(E, x)$ инвариантна при квазистатическом адиабатическом процессе, в котором x меняется очень медленно.

35. Предположим, что система из N частиц, каждая из которых может находиться только в двух квантовых состояниях с энергиями $\pm\varepsilon_0$ (например, система спинов), переведена каким-либо способом в состояние, полная энергия которого E положительна. К какому результату мы придем, если приведем эту систему в контакт с газовым термометром?

36. Пусть пространственное распределение частиц с зарядом e определяется плотностью числа частиц $n(\boldsymbol{r})$. Если внешнее поле характеризуется потенциалом $\varphi_{\text{вн}}$, то полная потенциальная энергия равна

$$U = \frac{1}{2} e^2 \int\int \frac{n(\boldsymbol{r})\, n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\, d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{r}' + e \int n(\boldsymbol{r})\, \varphi_{\text{вн}}\, d\boldsymbol{r}.$$

Предполагая, что энтропия системы определяется выражением

$$S = -k \int n(\boldsymbol{r}) \{\ln n(\boldsymbol{r}) - 1\}\, d\boldsymbol{r},$$

найти уравнения, которым удовлетворяют плотность $n(r)$ и статический потенциал $\varphi(r)$ в равновесном состоянии.

РЕШЕНИЯ

1. Соотношение (1), полученное в решении примера 1, справедливо также и в том случае, когда имеются молекулы нескольких типов:

$$p = \frac{2}{3}\frac{1}{V} \overline{\sum_r \sum_i \frac{p_{ri}^2}{2m_r}}, \tag{1}$$

где m_r — масса молекул r-го типа и p_{ri} — импульс i-й молекулы r-го типа. Далее,

$$p_r = \frac{2}{3}\frac{1}{V} \overline{\sum_i \frac{p_{ri}^2}{2m_r}}$$

есть давление, которое оказывают молекулы r-го типа в объеме V на стенки сосуда и которое имеет то же самое значение, что и в отсутствие молекул других типов; иными словами, p_r представляет собой парциальное давление газа r-го типа. Полное