

Тогда

$$Z_{\text{вр.}} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta x}{T}} dx = \frac{T}{\theta}. \quad (20.27)$$

Вычислим теплоемкость $C_{\text{вр.}}$, приняв для статистической суммы $Z_{\text{вр.}}$ значение, найденное по формуле (20.27). Используя формулы (20.14), (20.16), (20.27), получаем $C_{\text{вр.}} = Nk$, что совпадает с классическим результатом. Напротив, при низких температурах оба подхода — классический и квантовый — расходятся. При $T \ll \theta$ статистическая сумма $Z_{\text{вр.}}$ находится из (20.26) и теплоемкость $C_{\text{вр.}}$ равна

$$C_{\text{вр.}} = 12Nk \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 e^{-2\frac{\theta}{T}}.$$

При $T \rightarrow 0$ вращательная теплоемкость экспоненциально стремится к нулю.

Результаты применения квантовой статистики к двухатомным газам находятся в полном соответствии с экспериментальными данными (см. § 19.2). При комнатных температурах основной вклад в теплоемкость газа дает поступательное и вращательное движения молекулы. При понижении температуры вращательная теплоемкость заметно убывает. Вместе с ней уменьшается и общая теплоемкость газа. При низких температурах все внутренние степени свободы «вымерзают». Двухатомный газ имеет такую же теплоемкость, как одноатомный с той же массой молекул. Повышение температуры сверх значений ~ 300 К должно приводить к росту теплоемкости за счет колебательных степеней свободы. При еще больших температурах для легких молекул на увеличении теплоемкости может сказаться колебательно-вращательное взаимодействие и отклонение колебаний от гармонического закона, которые мы здесь не учитываем.

При очень низких температурах теплоемкость, связанная с поступательным движением, должна убывать. В пределе $T \rightarrow 0$ $C_{\text{пост}} = 0$. Из данных § 20.3 это не следует. Поступательная теплоемкость остается все время постоянной. Чтобы получить правильный результат, необходимо более последовательно и строго учитывать квантовые особенности поведения частиц: дискретность квантовых состояний, тождественность частиц, для фермионов — еще и действие принципа Паули. Это будет сделано в следующей главе.

Задачи к главе V

5.1. Вычислить термодинамический потенциал одноатомного идеального газа.
Решение.

Воспользуемся выражением (16.8) для свободной энергии газа:

$$F = -NkT \ln \frac{Ve}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Согласно формуле (13.6) химический потенциал равен

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = -kT \ln \frac{V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (1)$$

С помощью уравнения Менделеева — Клапейрона перейдем от переменных T, V и N к переменным T и P .

$$\mu = -kT \ln \frac{kT}{P} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Как было показано ранее [см. (13.11)], $G = \mu N$. Отсюда

$$G = -NkT \ln \frac{kT}{P} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

5.2. В вертикальном цилиндрическом сосуде высотой H находится 1 моль одноатомного идеального газа при температуре T . Найти энергию и теплоемкость, учитывая наличие однородного поля тяготения.

Решение.

Потенциальная энергия одной частицы равна $u = mgz$. Используя распределение Больцмана (17.3), найдем ее среднее значение:

$$dW(z) = \text{const } e^{-\frac{mgz}{kT}} dz.$$

По общим правилам вычисления средних

$$\bar{u} = \frac{\int_0^H mgze^{-\frac{mgz}{kT}} dz}{\int_0^H e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}.$$

Отсюда получаем:

$$\bar{u} = kT - \frac{mgH}{e^{\frac{mgH}{kT}} - 1}.$$

Средняя энергия одной частицы равна $\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_k + \bar{u}$. Первое слагаемое находится с помощью теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы:

$\bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2} \kappa T$. Энергия одного моля газа равна

$$E = \bar{\epsilon} N_A = \frac{5}{2} RT - \frac{mgHN_A}{e^{\frac{mgH}{kT}} - 1},$$

и теплоемкость равна

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{5}{2} R - R \left(\frac{mgH}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{mgH}{kT}}}{\left(e^{\frac{mgH}{kT}} - 1 \right)^2}.$$

5.3. Найти среднюю энергию электрического диполя \vec{p} во внешнем однородном электрическом поле напряженностью \vec{E} .

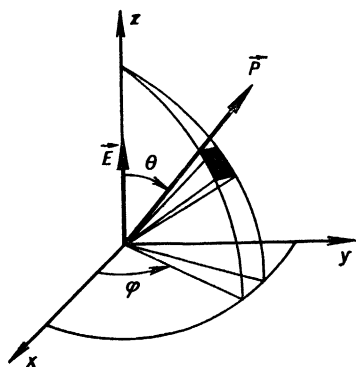


Рис. 26

Решение.

Во внешнем электрическом поле диполь имеет потенциальную энергию $u = -\vec{p}\vec{E} = -pE \cos \theta$, где θ —угол между векторами \vec{p} и \vec{E} . Тепловое движение вынуждает диполь изменять направление в пространстве. Согласно распределению Больцмана (17.3) вероятность того, что вектор \vec{p} будет ориентирован в пределах телесного угла $d\omega$, оказывается равной

$dW = \text{const } e^{\gamma \cos \theta} d\omega$; $\gamma = \frac{pE}{Tk}$; $d\omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ (рис. 26). Поэтому

$$\bar{u} = -\gamma kT \frac{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \cos \theta e^{\gamma \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi}{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} e^{\gamma \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi}.$$

Интегрирование по φ выполняется непосредственно:

$$\bar{u} = -\gamma kT \frac{\int_0^{\pi} e^{\gamma \cos \theta} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} e^{\gamma \cos \theta} \sin \theta d\theta}.$$

Подставляя $x = \gamma \cos \theta$, получаем:

$$\bar{u} = -kT \frac{\int_{\gamma}^{\gamma} x e^x dx}{\int_{-\gamma}^{\gamma} e^x dx}.$$

После простых выкладок находим: $\bar{u} = kT (1 - \gamma \text{th } \gamma)$.

5.4. Уравнение состояния для неидеального газа имеет вид

$$PV = RT \left(1 + \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \dots \right).$$

Величины A , B и т. д. называются вириальными коэффициентами. В общем случае это какие-то функции от температуры и объема. Определить два первых вириальных коэффициента для газа Ван-дер-Ваальса.

Решение.

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса запишем в расчете на 1 моль вещества:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (1)$$

Отсюда

$$PV = RT \left(\frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} \right).$$

Воспользуемся приближенной формулой:

$$(1-x)^{-1} \approx 1 + x + x^2 \quad (|x| \ll 1). \quad (2)$$

Получаем:

$$PV = RT \left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots - \frac{a}{RTV} \right)$$

и

$$A = b - \frac{a}{RT}; \quad B = b^2.$$

5.5. Найти внутреннюю энергию газа Ван-дер-Ваальса.

Решение.

В задаче 4.4 было показано, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}.$$

Интегрируя это равенство, получаем:

$$U = -\frac{a}{V} + f(T).$$

Произвольная функция $f(T)$ легко определяется, если принять во внимание, что в пределе $a \rightarrow 0$ мы должны получить энергию идеального газа.

Отсюда следует:

$$U = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V}.$$

5.6. Найти разность теплоемкостей $C_p - C_V$ для газа Ван-дер-Ваальса с точностью до линейных членов по значениям поправок a и b .

Указание. Использовать результаты решения задач 3.4 и 4.4 а также приближенную формулу (2) из задачи (5.4).

Ответ.

$$C_p - C_V = R \left(1 + \frac{2a}{RTV} \right).$$

5.7. Вычислить коэффициенты α_p , β_T и k_V для газа Ван-дер-Ваальса с точностью до линейных членов по значениям поправок a и b .

Ответ.

$$\alpha_p = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{RTV} \right); \quad \beta_T = \frac{1}{p} \left(1 - \frac{b}{V} + \frac{a}{pV^2} \right);$$

$$k_V = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{a}{RTV} \right).$$

Указание. Воспользоваться данными задачи 3.3.

5.8. Вычислить химический потенциал двухатомного идеального газа.

Решение.

Свободная энергия термодинамической системы определяется соотношением

$$F = -kT \ln Z.$$

Учитывая (20.10), запишем ее в виде

$$F = F_{\text{пост}} + F_{\text{кол}} + F_{\text{вр}},$$

где

$$F_{\text{пост}} = -kT \ln \frac{Z_{\text{пост}}^N}{N!}; \quad F_{\text{кол}} = -NkT \ln Z_{\text{кол}};$$

$$F_{\text{вр}} = -NkT \ln Z_{\text{вр}}.$$

Статистические суммы $Z_{\text{пост}}$, $Z_{\text{кол}}$ и $Z_{\text{вр}}$ для двухатомного газа были уже вычислены в § 20. Используя (20.18) и приближенную формулу (П. 10), имеем:

$$F_{\text{пост}} = -NkT \ln \frac{Ve}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Точно так же из (20.19) следует:

$$F_{\text{кол}} = NkT \ln (1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}) + \frac{N\hbar\omega}{2}.$$

Затем с помощью (20.27) находим:

$$F_{\text{вр}} = -NkT \ln \frac{2MkT}{\hbar^2}.$$

В итоге

$$F = -NkT \left\{ \ln \frac{Ve}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} - \ln (1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}) + \ln \frac{2MkT}{\hbar^2} - \frac{\hbar\omega}{2kT} \right\}.$$

Дифференцируя свободную энергию по числу частиц N , определяем химический потенциал как функцию переменных T , V и N :

$$\mu = -kT \left\{ \ln \frac{V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} - \ln (1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}) + \ln \frac{2MkT}{\hbar^2} - \frac{\hbar\omega}{2kT} \right\}.$$

Производная от свободной энергии по объему дает давление газа:

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

(Обратим внимание, что термическое уравнение состояния такое же, как для одноатомного газа.) В заключение найдем химический потенциал как функцию температуры и давления:

$$\mu = kT \ln P + f(T); \quad (2)$$

$$f(T) = -\frac{7}{2}kT \ln kT + kT \ln (1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}) - kT \ln \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2M}{\hbar^2} + \frac{\hbar\omega}{2}.$$