

Валентин Попов

## ТЕРМОДИНАМИКА

И

## СТАТИСТИЧЕСКА ФИЗИКА

### ЗАДАЧИ

СОФИЯ 2011

Rev. 09.2012

Rev. 09.2013

#### Термодинамика

##### I. Първи принцип на термодинамиката

Общи задачи

Задачи за конкретни системи

##### II. Втори принцип на термодинамиката

Общи задачи

Задачи за конкретни системи

##### III. Термодинамични потенциали и условия за равновесие

Общи задачи

Задачи за конкретни системи

Задачи за условия за равновесие.

#### Статистическа физика

##### I. Класическа статистическа физика

Общи задачи

Задачи за конкретни системи

##### II. Квантова статистическа физика

Задачи за конкретни системи

#### Термодинамика

##### I. Първи принцип на термодинамиката

Ще разглеждаме т.нар. *прости системи* – системи, на които отговаря единствен външен параметър  $a$ . Всички вътрешни параметри зависят от  $a$  и температурата  $T$ . В случая на спрегнатия параметър  $A$  тази зависимост се дава с  $A = A(a, T)$  – т.нар. *термично уравнение на състоянието*. Ето защо такава проста система често наричат *Aa система*. В случая на вътрешната енергия  $U$ , тази зависимост се дава с  $U = U(a, T)$  – т.нар. *калорично уравнение*. Често се използва и енталпията на системата  $H = H(A, T) = U + Aa$ .

Най-често срещан пример за проста система е газ, течност или твърдо

тяло с параметри налягането  $P$  и обемът  $V$ . Ако обемът е външен параметър, то термичното уравнение на състоянието за нея е  $P = P(V, T)$ , а калоричното уравнение е  $U = U(V, T)$ . Такава проста система наричат *PV система*. Работата на външните сили за изменение на обема е  $d'W = -PdV$ . Да разширим системата като включим и средата, която създава налягането. Тогава пълната енергия на разширената система ще включва и потенциалната ѝ енергия  $PV$ . Изменението на пълната енергия  $U + PV$ , при отсъствие на топлообмен, ще се дължи на извършване на работа за изменение на обема  $d'W = -PdV$  и работа за изменение на потенциалната енергия  $d'W = d(PV)$ . Сумата на тези две величини,  $d'W = VdP$ , може да се разглежда като работа върху разширената система. Пример за такава разширена система е вертикален цилиндър с подвижно бутало с маса  $m$ ; потенциалната енергия на разширената система е потенциалната енергия на буталото в полето на тежестта,  $mgh = PSh = PV$ . При изменение на масата на буталото с  $dm$ , то се премества на  $dh$ , като изменението на потенциалната енергия на системата е  $(m + dm)g(h + dh) - mgh \approx dmgh + mgdh = d(mgh) = d(PV)$ .

Втори пример за проста система е диелектрик в електрично поле. Тази система се описва от интензитета на електричното поле  $\mathbf{E}$  и поляризацията на диелектрика  $\mathbf{P}$  (диполен момент на единица обем). Освен тези две величини се въвежда и електричната индукция  $\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon\mathbf{E}$ , където  $\epsilon_0$  е диелектричната проницаемост на вакуума, а  $\epsilon$  е диелектричната проницаемост на средата. Обикновено се предполага линейната връзка  $\mathbf{P} = \epsilon_0\chi\mathbf{E}$ , където  $\chi$  е диелектричната възприемчивост. Тогава  $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi)$ . Термичното уравнение е  $\mathbf{E} = \mathbf{E}(P, T)$ . Работата на външното поле за поляризация на системата е  $d'W = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$ . Да разширим системата, като включим в нея и полето. Тогава работата за преместване на диелектрик в полето,  $d'W = -\mathbf{P} \cdot d\mathbf{E}$ , е сума от работата за изменение на потенциалната му енергия в полето,  $d'W = -d(\mathbf{E} \cdot \mathbf{P})$ , и работата за поляризация в собствения смисъл,  $d'W = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$ . Единици:  $[E] = \text{N/C}$ ,  $[P] = [D] = \text{C/m}^2$ ,  $[W] = \text{N/m}^2 = \text{J/m}^3$ .

Трети пример за проста система е магнетик в магнитно поле. Тази система се описва от интензитет на полето  $\mathbf{H}$  и намагнитването  $\mathbf{M}$  (магнитен момент на единица обем). Освен тези две величини се въвежда и магнитната индукция  $\mathbf{B}$  така:  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu\mathbf{H}$ , където  $\mu_0$  е магнитната проницаемост на вакуума, а  $\mu$  е магнитната проницаемост на средата. Обикновено се предполага линейната връзка  $\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}$ , където  $\chi$  е магнитната възприемчивост. Тогава  $\mu = \mu_0(1 + \chi)$ . В преобладаващите случаи  $|\chi| \ll 1$  и затова магнитната индукция е  $\mathbf{B} \approx \mu_0\mathbf{H}$ . Термичното уравнение е  $\mathbf{H} = \mathbf{H}(M, T)$ . Работата на външното поле за намагнитване на системата е  $d'W = \mu_0\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$ . Да разширим системата, като включим в нея и полето. Тогава работата за преместване на магнетик в полето,  $d'W = -\mathbf{M} \cdot d\mu_0\mathbf{H}$ , е сума от работата за изменение на потенциалната му енергия в полето,  $d'W = -d(\mu_0\mathbf{H} \cdot \mathbf{M})$ , и работата за намагнитване в собствения смисъл,  $d'W = \mu_0\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$ . Единици:  $[B] = \text{N.s/C.m} \equiv \text{T}$ ,  $[M] = [H] = \text{A/m}$ ,  $[W] = \text{N/m}^2 = \text{J/m}^3$ .

За *PV* системи уравнението на първия принцип на термодинамиката може да се запише във вида

$$d'Q = dU + PdV = C_p dT + l_p dV = C_p dT + l_p dP = m_p dV + m_p dP$$

където  $C$  са топлинните капацитети, а  $l$  и  $m$  са скритите топлини. В горните примери на прости системи спрегнатите параметри ( $P, V$ ) трябва за се заменят с

$(-\mathbf{E}, \mathbf{P})$  или  $(-\mu_0 \mathbf{H}, \mathbf{M})$ . За изотропни системи векторите се заместват със скалари. Целта на този раздел е да се намерят връзки между термодинамичните свойства с помощта на термичното и калоричното уравнение и уравнението на първия принцип на термодинамиката.

#### Общи задачи

**Задача 1.** Докажете, че ако всяка от трите променливи  $P$ ,  $V$  и  $T$  е диференцируема функция на другите две, разглеждани като независими, то

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

**Решение.** Нека трите величини  $P$ ,  $V$  и  $T$  са свързани чрез уравнението  $P = P(T, V)$ . Тогава

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

Диференцираме това уравнение по  $T$  при  $P = \text{const}$ :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$$

С това доказахме третото съотношение.

Диференцираме уравнението за  $dP$  по  $V$  при  $P = \text{const}$ :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$$

От последните две уравнения следва

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

С това доказахме второто съотношение.

Накрая, комбинирайки второто и третото съотношение, достигаме до първото съотношение, т.нар. *верижно равенство*.

**Задача 2.** Докажете съотношенията

$$m_v = \frac{l_v c_p}{c_p - c_v}, \quad m_p = -\frac{l_p c_v}{c_p - c_v}, \quad \frac{m_v}{l_v} + \frac{m_p}{l_p} = 1$$

**Решение.** От второто равенство на първия принцип

$$d'Q = dU + PdV = c_v dT + l_v dV = c_p dT + l_p dP = m_v dV + m_p dP \quad \text{определяме } dT$$

$$c_p - c_v dT = l_v dV - l_p dP$$

и заместваме обратно в двете му страни получения израз за  $dT$

$$d'Q = \frac{c_p l_v}{c_p - c_v} dV + \left( l_p - \frac{c_p l_p}{c_p - c_v} \right) dP$$

Сравняваме двете страни на последното равенство и получаване търсения резултат. Последното съотношение се получава с комбинация на първите две.

**Задача 3.** Докажете съотношенията

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_P - C_V}{l_P}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P - C_V}{l_V}$$

**Решение.** От първия принцип  $d'Q = C_V dT + l_V dV = C_P dT + l_P dP$  чрез диференциране по  $T$  при постоянни  $V$  и  $P$  получаваме

$$\left(\frac{d'Q}{dT}\right)_V = C_V = C_P + l_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

$$\left(\frac{d'Q}{dT}\right)_P = C_P = C_V + l_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

От тези две уравнения достигаме до търсените съотношения.

**Задача 4.** Докажете съотношенията (индексът  $S$  означава, че производната е пресметната за адиабатен процес, т.е. при  $d'Q = 0$ )

$$\frac{(\partial P / \partial V)_S}{(\partial P / \partial V)_T} = \gamma, \quad \frac{(\partial V / \partial T)_S}{(\partial V / \partial T)_P} = -\frac{1}{\gamma - 1}, \quad \frac{(\partial P / \partial T)_S}{(\partial P / \partial T)_V} = \frac{\gamma}{\gamma - 1},$$

където  $\gamma = C_P / C_V$ .

**Решение.** За адиабатен процес  $d'Q = 0$ . Тогава от уравнението на първия принцип следва  $C_V dT + l_V dV = 0$  и  $C_P dT + l_P dP = 0$ . От тези две уравнения получаваме

$$(\partial P / \partial V)_S = C_V l_V / C_P l_P.$$

За изотермичен процес  $dT = 0$  и от първия принцип следва  $l_V dV = l_P dP$ , откъдето

$$(\partial P / \partial V)_T = l_V / l_P.$$

От получените изрази за двете частни производни достигаме до първото търсено съотношение. Останалите две съотношения се доказват подобно.

**Задача 5.** Докажете съотношението

$$dP = K_T \left( \alpha_P dT - \frac{dV}{V} \right).$$

**Решение.** Изхождаме от уравнението в диференциали

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

Като използваме определенията на  $K_T$  и  $\beta_V$ , и съотношението  $\alpha_P = P\beta_V / K_T$ , преобразуваме горното уравнение в търсения вид. От полученото уравнение в диференциали може с интегриране при известни  $K_T$  и  $\beta_V$  да се получи термичното уравнение на системата.

**Задача 6.** С помощта на уравнението на първия принцип, разглеждайки  $U = U(V, T)$  или  $U = U(P, T)$ , изведете изрази за  $C_V$ ,  $C_P$  и  $C_P - C_V$ .

**Решение.** Разглеждаме  $U = U(V, T)$ . Тогава първият принцип записваме във вида

$$d'Q = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV$$

Заместваме  $d'Q$  в дефиницията на  $C_V$  и  $C_P$  и получаваме

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Разглеждаме  $U = U(P, T)$ . Тогава първият принцип записваме във вида

$$d'Q = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + PdV$$

Заместваме  $d'Q$  в дефиницията на  $C_V$  и  $C_P$  и получаваме

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad C_P - C_V = P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

**Задача 7.** Изведете диференциалното уравнение на адиабатата и политропата.

**Решение.** За политропен процес ( $C = \text{const}$ ) имаме

$$d'Q = CdT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV$$

където изразът в квадратните скоби определяме от формулата за  $C_P$

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

В резултат получаваме

$$(C - C_V) dT = \frac{C_P - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} dV$$

От термичното уравнение имаме  $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$  и следователно

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + n \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0$$

където  $n = (C_P - C) / (C_V - C)$  е *показателят* на политропата. Това е диференциалното уравнение на политропата. При  $n = \gamma$  ( $\gamma = C_P / C_V$ ) получаваме уравнението на адиабатата в променливи  $P$  и  $V$ .

**Задача 8.** Като използвате диференциалното уравнение на адиабатата, намерете изменението на температурата на система при квазистатично адиабатно разширение.

**Решение.** От уравнението на адиабатата

$$C_V dT = \frac{C_P - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} dV$$

следва

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{-(C_P - C_V) / C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \frac{-(\gamma - 1)}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

Тъй като  $(\partial V / \partial T)_P > 0$ , то при квазистатично адиабатно разширение на произволна система, температурата ѝ се понижава. Този ефект е използван от Капица (1934) за създаване на апаратура за охлаждане до температурата на течния хелий.

**Задача 9.** Докажете, че между адиабатния модул  $K_S = -V(\partial P / \partial V)_S$  и изотермичния модул  $K_T = -V(\partial P / \partial V)_T$  съществува връзката

$$\frac{K_S}{K_T} = \gamma$$

**Решение.** Отношението на двата модула е

$$\frac{K_S}{K_T} = \frac{(\partial P / \partial V)_S}{(\partial P / \partial V)_T}$$

От уравнението на адиабатата

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0$$

намираме

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P / \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

От термичното уравнение за изотермични процеси получаваме

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0$$

откъдето

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P / \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

Използваме получените изрази за частните производни на налягането в отношението на модулите и намираме търсения резултат.

Предвид  $\gamma > 1$  за всяко вещество, имаме  $(\partial P / \partial V)_S \geq (\partial P / \partial V)_T$ , т.е. на  $PV$  диаграма наклонът на адиабатата е по-голям от този на изотермата за всяко вещество и следователно адиабатата не може да пресича изотермата в повече от една точки.

**Задача 10.** Почти всички задачи за  $PV$  система могат да се формулират и за диелектрик с параметри  $EP$ , както и за магнетик с параметри  $HM$ . При това, тъй като поляризацията  $P$  и намагнитването  $M$  са дефинирани за единица обем, тук се въвеждат количество топлина, вътрешна енергия и енталпия на единица обем, съответно,  $q$ ,  $u$  и  $h$ . Уравнението на първия принцип на термодинамиката е

$$\begin{aligned} d'q &= du - EdP = c_p dT + l_p dP, & d'q &= dh + PdE = c_e dT + l_e dE \\ d'q &= du - \mu_1 HdM = c_u dT + l_u dM, & d'q &= dh + Md\mu_1 H = c_h dT + l_h d\mu_1 H \end{aligned}$$

Топлинните капацитети и скритите топлини (на единица обем) се дефинират така

$$c_P = \left( \frac{d'q}{dT} \right)_P, \quad c_K = \left( \frac{d'q}{dT} \right)_K, \quad c_M = \left( \frac{d'q}{dT} \right)_M, \quad c_H = \left( \frac{d'q}{dT} \right)_H,$$

$$l_P = \left( \frac{d'q}{dP} \right)_T, \quad l_K = \left( \frac{d'q}{dE} \right)_T, \quad l_M = \left( \frac{d'q}{dM} \right)_T, \quad l_H = \left( \frac{d'q}{d\mu_H} \right)_T.$$

Задачи за конкретни системи

Получените съотношения могат да се прилагат за конкретни системи с използване на техните уравнения на състоянието и калорични уравнения:

– идеален газ: уравнение на Клапейрон – Менделеев:  $PV = \nu RT$ , където  $\nu = m/M$ ;  $U = C_V T + U_0$ ;

– газ на Ван дер Ваалс: уравнение на Ван дер Ваалс:  $(P + a/V^2)(V - b) = \nu RT$ ;

– идеален парамагнетик:  $M = f(H/T)$ ; при слаби полета/високи температури: закон на Кюри:  $M = CH/T$ ;

– излъчване на черно тяло (черно излъчване):  $P = \sigma T^4/3$ ; закон на Стефан – Болцман:  $U = \sigma VT^4$ .

**Задача 1.** Изведете уравнението на състоянието на идеален газ за адиабатен процес

$$PV^\gamma = \text{const}, \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad P^{-1/\gamma} T = \text{const}.$$

**Решение.** В диференциалното уравнение на политропния процес заместваем с производните на  $T$  по  $P$  и  $V$ , получени от уравнението на Клапейрон-Менделеев ( $\partial T/\partial P = V/\nu R$ ,  $\partial T/\partial V = P/\nu R$ ),

$$VdP + \gamma PdV = 0.$$

Интегрираме това уравнение по метода на разделяне на променливите и достигаме до първото от трите търсени уравнения. Другите две уравнения намираме от първото чрез използване на уравнението на Клапейрон-Менделеев.

Алтернативно можем да изходим от основното уравнение на термодинамиката, което за адиабатен процес има вида  $d'Q = dU + PdV = 0$ . Тук използваме калоричното уравнение  $U = C_V T + U_0$  и уравнението на Клапейрон-Менделеев, за да достигнем отново до уравнението на адиабатата.

**Задача 2.** Намерете температурната зависимост на скоростта на звука  $c$  в идеален газ. Използвайте формулата  $c = \sqrt{\partial P/\partial \rho}$ , където  $\rho$  е плътността на газа. Считайте разпространението на звук в газ за адиабатен процес. Сравнете със скоростта на звука при изотермичен процес.

**Решение.** Предвид  $\rho = m/V$ , където  $m$  е масата на газа, а  $V$  е обемът му, можем да напишем  $\partial P/\partial \rho = -(V/\rho)(\partial P/\partial V)$ . Производната в дясната страна на това съотношение намираме с използване на уравнението на адиабатния процес

$$PV^\gamma = \text{const}$$

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\gamma \frac{const}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{P}{V}$$

Тогава, използвайки уравнението на Клапейрон-Менделеев  $PV = (m/M)RT$ , можем да напишем

$$\frac{\partial P}{\partial \rho} = \gamma \frac{P}{\rho V} = \gamma \frac{P}{m} = \gamma \frac{RT}{M}$$

Следователно

$$c_s = \sqrt{\frac{\partial P}{\partial \rho}} = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}}, \quad c_T = \sqrt{\frac{\partial P}{\partial \rho}} = \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

$$\frac{c_s}{c_T} = \sqrt{\gamma} > 1$$

**Задача 3.** Уравнението на състоянието на газ на Ван дер Ваалс има вида  $(P + a/V^2)(V - b) = \nu RT$ , където величините  $a$  и  $b$  зависят от количеството и природата на реалния газ.

а. На  $PV$  диаграма изотермите на газа имат екстремуми, определени от условието  $(\partial P / \partial V)_T = 0$ . Намерете уравнението на кривата на екстремумите.

б. Намерете максимума ( $P_c, V_c, T_c$ ) на кривата на екстремумите. Тази точка се нарича *критична точка*.

в. Покажете, че уравнението на Ван дер Ваалс може да се запише в приведени параметри  $\pi = P/P_c$ ,  $\varphi = V/V_c$  и  $\tau = T/T_c$ , където  $V_c = 3b$ ,  $P_c = a/27b^2$  и  $T_c = 8a/27bR$ , така

$$(\pi + 3/\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\tau$$

Това уравнение не зависи от конкретния газ. Следователно в приведени параметри всички газове удовлетворяват едно и също уравнение (*закон за съответните състояния*).

г. Намерете *вириалните коефициенти* за газ на Ван дер Ваалс.

д. При изотермични процеси идеалният газ се подчинява на закона на Бойл-Мариот  $PV = const$ . Условието газът на Ван дер Ваалс да се подчинява приблизително на този закон е  $(\partial(PV)/\partial P)_T = 0$  (или алтернативно  $(\partial(PV)/\partial V)_T = 0$ ). Това условие определя за даден обем налягането и температурата,

в околност на които приблизително се изпълнява законът на Бойл-Мариот. При дадена температура това условие определя крива, наречена *крива на Бойл*.

Очевидно, реалните газове могат да се разглеждат като идеални при достатъчно ниско налягане. В граничния случай на нулево налягане, температурата, определена от горното условие, се нарича *температура на Бойл*. Намерете уравнението на кривата на Бойл и температурата на Бойл.

и. Намерете  $\alpha_V$  и  $\alpha_T$  и покажете, че при  $V = V_c$  те са разходящи при  $T = T_c$

**Решение.**



а. Условието за екстремум на изотермите на уравнението на Ван дер Ваалс  $P = \nu RT / (V - b) - a/V^2$  е

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{\nu RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0$$

Оттук получаваме уравнението на кривата на екстремумите ( $P_0, V_0$ ) на изотермите

$$P_0 = \frac{a}{V_0^2} - \frac{2ab}{V_0^3}$$

б. Условието за максимум на кривата от екстремумите е

$$\frac{dP_0}{dV_0} = -\frac{2a}{V_0^3} + \frac{6ab}{V_0^4} = 0$$

Оттук намираме  $V_c = 3b$ ,  $P_c = a/27b^2$ . Замествайки тези стойности в уравнението на Ван дер Ваалс, получаваме  $T_c = 8a/27b\nu R$ . Например, за вода  $T_c = 647.10$  К,  $P_c = 22.07$  МПа,  $V_c = 55.95$  ml.

в. Уравнението на Ван дер Ваалс в приведени параметри се получава с тривиални алгебрични действия.

г. Сравняваме уравнението на Ван дер Ваалс

$$P = \nu RT / V(1 + b/V + b^2/V^2 + \dots - a/\nu RTV)$$

с вириалното разложение

$$P = \nu RT / V(1 + B/V + C/V^2 + \dots)$$

и намираме втория, третия и т.н. вириални коефициенти

$$B = b - a/\nu RT, C = b^2, \dots$$

д. Условието за кривата на Бойл в приведени параметри

$$\left(\frac{\partial(\pi\varphi)}{\partial\varphi}\right)_\tau = \pi + \varphi\left(\frac{\partial\pi}{\partial\varphi}\right)_\tau = 0$$

води до уравнението на Бойл във вида

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

При  $\pi = 0$  и  $\varphi \rightarrow \infty$ , получаваме за температурата на Бойл  $\tau = 27/8$  или  $T_B = a/b\nu R$ . Очевидно това условие съвпада с условието за изчезване на вириалния коефициент  $B$ . Сравнението показва, че  $T_B = (27/8)T_c$ , т.е. реалният газ е приблизително идеален при температури над 3.375 пъти температурата на критичната точка.

и. Диференцираме налягането по обема и полагаме  $V = V_c = 3b$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{\nu RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = -\frac{\nu RT}{4b^2} + \frac{2a}{27b^3}$$

Заместваме в дефиницията на  $\alpha_T$  и получаваме

$$\alpha_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\left(-\frac{3\nu RT}{4b} + \frac{2a}{9b^2}\right)^{-1} = \frac{4b}{3\nu RT - T_c}$$

Аналогично диференцираме температурата по обема

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{\nu R} \left[ -\frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} + \frac{\nu RT}{V-b} \right] = \frac{1}{\nu R} \left[ -\frac{4a}{27b^2} + \frac{\nu RT}{2b} \right]$$

Заместваме в дефиницията на  $\alpha_V$  и получаваме

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{2}{3} \left( -\frac{8a}{27b\nu R} + T \right)^{-1} = \frac{2}{3} \frac{1}{T - T_c}$$

**Задача 4.** Изведете уравнението на адиабатен процес за черното излъчване

$$PV^{4/3} = \text{const}, \quad TV^{3} = \text{const}, \quad PT^{-4} = \text{const},$$

като използвате, че  $U = \sigma VT^4$  и  $P = (\sigma/3)T^4$ .

**Решение.** От уравнението на първия принцип, като положим за адиабатен процес  $d'Q = 0$ , получаваме:

$$d'Q = dU + PdV = 0, \quad \sigma(T^4 dV + 4VT^3 dT) + PdV = 0$$

$$VdT + \frac{1}{3}TdV = 0, \quad \frac{dT}{T} = -\frac{1}{3} \frac{dV}{V}$$

Оттук чрез интегриране намираме търсеното уравнение на адиабатата.

**Задача 5.** Намерете уравнението на адиабатата на електронен газ, за който  $PV = (2/3)U$ .

**Решение.** От уравнението на първия принцип, като положим за адиабатен процес  $d'Q = 0$ , получаваме:

$$d'Q = dU + PdV = 0$$

$$\frac{3}{2} d(PV) + PdV = \frac{3}{2} VdP + \frac{3}{2} PdV + PdV = \frac{3}{2} VdP + \frac{5}{2} PdV = 0$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{5}{3} \frac{dV}{V}$$

Интегрираме последното уравнение и получаваме  $PV^{5/3} = \text{const}$ . Следователно при адиабатни процеси електронният газ се държи като обичайния едноатомен идеален газ с  $\gamma = 5/3$ .

**Задача 6.** За измерване на температурата може да се използва емпирична температурна скала, основана на зависещо от температурата термодинамично свойство. Намерете връзката между дадена емпирична температура  $\tau$  с абсолютната температура  $T$ , като използвате квазистатичен адиабатен процес.

**Решение.** В основното уравнение на термодинамиката  $d'Q = C_V dT + T(\partial P / \partial T)_V dV$  за адиабатен процес полагаме  $d'Q = 0$ . За дадената емпирична температура заместваме

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V \frac{d\tau}{dT} = \tilde{C}_V \frac{d\tau}{dT}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V \frac{d\tau}{dT}$$

в основното уравнение на термодинамиката и получаваме

$$\frac{dT}{T} = -\frac{(\partial P / \partial \tau)_F}{C_V} \left( \frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_S d\tau$$

Интегрираме това уравнение

$$T = T_0 \exp \left[ -\int_{V_0}^V \frac{(\partial P / \partial \tau)_F}{C_V} \left( \frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_S d\tau \right]$$

и намираме връзката  $T = T(\tau)$ .

## II. Втори принцип на термодинамиката

Откритието на втория принцип на термодинамиката е свързан с анализа на действието на топлинните машини. Голяма част от задачите тук е свързана с пресмятане на к.п.д. на топлинни машини, основани на различни цикли, както и на приложението на метода на циклите за пресмятане на различни термодинамични свойства.

*Топлинните машини* се делят на *топлинни двигатели*, *топлинни помпи* и *хладилни машини*. Топлинните двигатели превръщат топлина в работа, топлинните помпи отнемат топлина от средата и нагриват тяло за сметка на извършена работа, хладилните машини отнемат топлина от тяло и я предават на околната среда за сметка на извършване на работа. Топлинните машини извършват цикличен процес с получаване (отдаване) на количество топлина  $Q_1$  от термостат с температура  $T_1$  и отдаване (получаване) на количество топлина  $Q_2$  на термостат с температура  $T_2$ , придружено от извършване на работа  $W$  от (върху) машината. Количеството топлина е положително (отрицателно), ако машината получава (отдава) топлина, а работата е положителна (отрицателна), ако работа се извършва върху (от) машината. Топлинните двигатели (топлинните помпи, хладилните машини) работят по прав (обратен) цикъл. По първия принцип на термодинамиката за един цикъл  $Q_1 + Q_2 + W = 0$ . При топлинните двигатели винаги  $Q_1 > W$ , докато при топлинните помпи и хладилните машини  $Q_1 \geq W$ , защото при тях е възможно изцяло превръщане на работа в топлина.

Ефективността на топлинните двигатели се характеризира с коефициента на полезно действие  $\eta = -W/Q_1 < 1$ . Ефективността на топлинните помпи се характеризира с коефициента на преобразуване  $\varphi = -Q_1/W \geq 1$  ( $\varphi = 1$  в случая на чисто нагриване на тялото за сметка на извършване на работа и машината не е топлинна помпа). Очевидно  $\varphi = 1/\eta$ . Ефективността на хладилната машина се характеризира с хладилния коефициент  $\psi = Q_2/W$ . Тъй като  $\psi = \varphi - 1$ , а  $\varphi \geq 1$ , то  $\psi \geq 0$ .

Друга голяма част от задачите са свързани с използване на първия и втория принципи на термодинамиката и на основното уравнение на термодинамиката, основаващо се на тях. Целта отново е да се намерят връзки между термодинамични свойства. Тъй като по същество основното уравнение се използва за въвеждане на термодинамичните потенциали, които са в основата на мощния метод на термодинамичните потенциали, то свързаните с него задачи се представят в раздела за този метод.

Общи задачи

**Задача 1.** Покажете, че  $d'Q$  не е пълен диференциал.

**Решение.** От уравнението на първия принцип на термодинамиката

$$d'Q = dU + PdV,$$

при  $U = U(V, T)$ , имаме

$$d'Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV.$$

От това уравнение се вижда, че  $d'Q$  е линейна форма в пълни диференциали на  $V$  и  $T$ , т.е.  $d'Q$  е Пфафова форма

$$d'Q = \left( \frac{d'Q}{dT} \right)_V dT + \left( \frac{d'Q}{dV} \right)_T dV.$$

Условието за това  $d'Q$  да е пълен диференциал се изразява с равенството на смесените производни на  $d'Q$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{d'Q}{dT} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{d'Q}{dV} \right)_T.$$

Лесно се проверява, че

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{d'Q}{dT} \right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \neq \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{d'Q}{dV} \right)_T.$$

Следователно Пфафовата форма  $d'Q$  не е пълен диференциал на параметрите на състоянието. Вторият принцип на термодинамиката въвежда абсолютната температура като интегриращ делител на тази Пфафова форма, т.е.  $dS = d'Q/T$  е пълен диференциал на функцията на състоянието  $S$ , наречена *ентропия*.

**Задача 2.** Намерете грешката в следното доказателство: цикъл на Карно между два термостата с температури  $T_1$  и  $T_2 = 0$  е невъзможен, защото това противоречи на втория принцип на термодинамиката. Оттук следва недостижимостта на  $T = 0$  (доказателство на Нернст (1912) на третия принцип на термодинамиката).

**Решение.** С това доказателство третият принцип се извежда от втория, докато всъщност те са два независими принципа. Грешката в разсъжденията е, че адиабатното свиване на системата от състояние с  $T = 0$  не може да се осъществи изотермично при тази температура. Този процес може да се осъществи по адиабата с нарастване на температурата, защото дори при практически малко триене свиването ще се съпровожда с отделяне на топлина и системата ще се нагрива. Следователно, *невъзможно е да се реализира цикъл на Карно с изотерма при  $T = 0$  и да се използва вторият принцип за доказване на третия принцип (Айнщайн)*.

Отбелязваме, че споменатият процес е *необратим* и следователно доказателства на третия принцип с използване на формулата за к.п.д на обратим процес на Карно са погрешни.

**Задача 3.** Като използвате основното уравнение на термодинамиката и равенството на смесените производни на ентропията докажете съотношенията

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

**Решение.** Изхождайки от основното уравнение на термодинамиката  $dU = TdS - PdV$  при  $U = U(V, T)$  и  $U = U(P, T)$ , можем да напишем

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] dV$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dP$$

Използваме равенството на смесените производни на ентропията

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \right\}$$

$$\frac{\partial}{\partial P} \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] \right\} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] \right\}$$

и получаваме търсените съотношения.

**Задача 4.** Като използвате основното уравнение на термодинамиката и равенството на смесените производни на ентропията докажете съотношенията

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

**Решение.** Изхождайки от уравнението за енталпията  $H$  в диференциали  $dH = TdS + VdP$  при  $H = H(P, T)$  и  $H = H(V, T)$ , можем да напишем

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right] dP$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V - V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] dT + \frac{1}{T} \left[ T \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T - V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right] dV$$

Използваме равенството на смесените производни на ентропията

$$\frac{\partial}{\partial P} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right] \right\}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V - V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] \right\} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[ T \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T - V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right] \right\}$$

и получаваме търсените съотношения.

**Задача 5.** Като използвате втория принцип на термодинамиката резултатите от зад. 3 и 4, докажете съотношението

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

**Решение.** С използване на уравнението на първия принцип на термодинамиката получихме

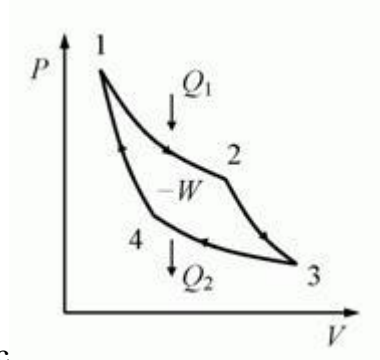
$$C_P = C_V + \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Като използваме резултата от зад. 3 в това съотношение, получаваме търсения

резултат.

### Задачи за конкретни системи

**Задача 1.** Намерете к.п.д. на обратим цикъл на Карно с работно



вещество – идеален газ, работещ между термостати с температури  $T_1$  и  $T_2$ .

**Решение.** Тъй като вътрешната енергия на газа не зависи от обема на газа, то по изотермите обмененото количество топлина е равно на извършената работа:

$$Q_1 = -W_1 = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \nu RT_1 dV = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad Q_2 = -W_2 = \int_{V_3}^{V_4} P dV = \int_{V_3}^{V_4} \nu RT_2 dV = \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}.$$

За адиабатите използваме уравнението на Поасон  $TV^{\gamma-1} = const$

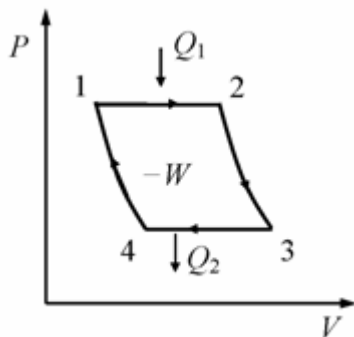
$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad T_2 V_3^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1}, \quad (V_2/V_1)^{\gamma-1} = (V_3/V_4)^{\gamma-1}, \quad V_2/V_1 = V_3/V_4.$$

Оттук следват равенствата

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad \frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Тези равенства показват, че използваната тук температура на газовия термометър съвпада с въведената в лекциите термодинамична температура.

**Задача 2.** Намерете к.п.д. на обратим цикъл на Карно с работно вещество - черно излъчване ( $U = \sigma VT^4$  и  $P = (\sigma/3)T^4$ ), работещ между термостати с температури  $T_1$  и  $T_2$ .



**Решение.** За изотермичен процес

$d'Q = dU + PdV = (4/3)\sigma T^4 dV$ . Количеството топлина и работата по изотермата 12 с температура  $T_1$  и изотермата 34 с температура  $T_2$  са

$$Q_1 = \frac{4}{3} \sigma T_1^4 \int_{V_1}^{V_2} dV = \frac{4}{3} \sigma T_1^4 (V_2 - V_1) \quad Q_2 = \frac{4}{3} \sigma T_2^4 \int_{V_3}^{V_4} dV = \frac{4}{3} \sigma T_2^4 (V_4 - V_3)$$

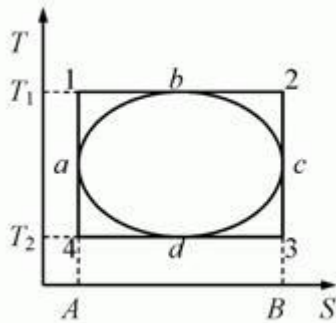
Изменението на пълната енергия за цикъл е нула. Следователно извършената от системата работа е  $W = Q_1 + Q_2$ . Като използваме за адиабатите уравнението  $TV^{1/3} = \text{const}$ :  $T_1 V_2^{1/3} = T_2 V_3^{1/3}$ ,  $T_2 V_4^{1/3} = T_1 V_1^{1/3}$ , получаваме

$$Q_2 = \frac{4}{3} \sigma T_2 T_1^3 (V_1 - V_2) \quad W = \frac{4}{3} \sigma [T_1^4 (V_2 - V_1) + T_2^4 (V_4 - V_3)] = \frac{4}{3} \sigma (T_1 - T_2) T_1^3 (V_2 - V_1)$$

От изразите за  $Q_1$ ,  $Q_2$  и  $W$  следват равенствата

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad \frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

**Задача 3.** Докажете, че обратимият цикъл на Карно има най-голям к.п.д. в сравнение с всички обратими цикли, работещи в същите температурни граници.



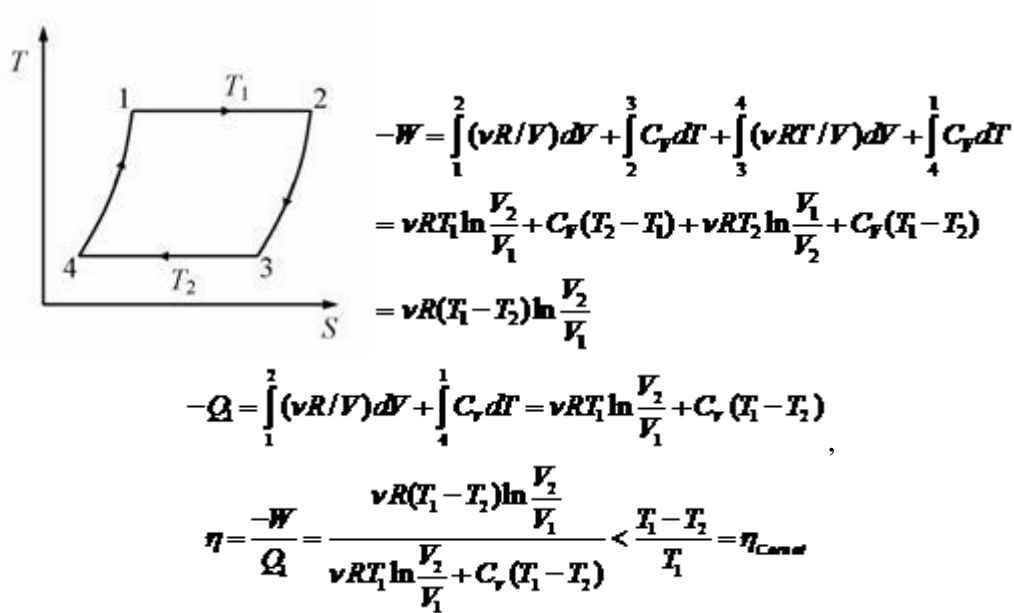
**Решение.** Да разгледаме произволен цикъл  $abcd$  и ограничаващия го цикъл на Карно 1234. К.п.д. на цикъла  $abcd$  е

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{-W}{Q_1} = \frac{A(abcd)}{A(Aabcd)} \\ &= \frac{A(1234) - A(1ba) - A(2cb) - A(3dc) - A(4cd)}{A(A12BA) - A(1ba) - A(2cb)} \\ &< \frac{A(1234)}{A(A12BA)} = \eta_{\text{Carnot}} \end{aligned}$$

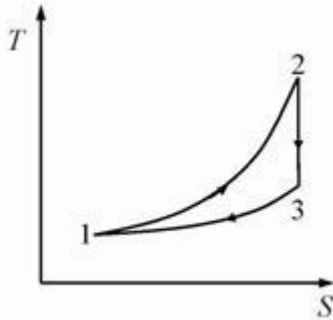
Следователно, цикълът на Карно има най-голям к.п.д. в сравнение с всички други цикли, работещи между същите температурни граници.

**Задача 4.** Пресметнете к.п.д. на цикъл на Стирлинг (изотерми 12 и 34, изохори 41 и 23).

**Решение.** За цикъла на Стирлинг имаме  $-W = \int_{1234} T dS$ ,  $Q_1 = \int_{42} T dS$ ,  
където  $TdS = C_v dT + PdV = C_v dT + (\nu RT/V) dV$ . Следователно



**Задача 5.** Пресметнете к.п.д. на цикъл на Леноар (изохора 12, адиабата 23, изобара 31), параметър  $\delta = P_2/P_1$  (степен на повишение на налягането;  $P_1$  и  $P_2$  са наляганя в т.3 и т.2).



**Решение.** За цикъла на Леноар имаме

$$-W = \int_{12} T dS, \quad Q_1 = \int_{12} T dS, \quad \text{където} \\
 T dS = C_V dT + P dV = C_V dT + (\nu RT/V) dV = C_V dT - (\nu RT/P) dP. \quad \text{Следователно}$$

$$-W = \int_1^2 C_V dT + \int_3^1 C_P dT = C_V (T_2 - T_1) + C_P (T_1 - T_3)$$

$$Q_1 = \int_1^2 C_V dT = C_V (T_2 - T_1) \quad \eta = 1 - \gamma \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}$$

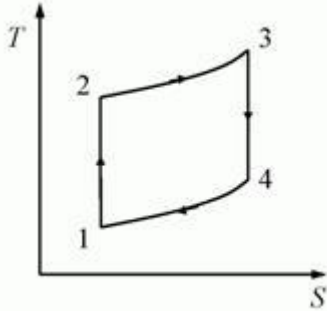
Използваме уравнението на адиабатата  $P_2^{-\gamma} T_2^\gamma = P_1^{-\gamma} T_3^\gamma$  и уравнението на изохората  $P_1/T_1 = P_2/T_2$  и намираме

$$\eta = 1 - \gamma \frac{\delta^{\nu\gamma} - 1}{\delta - 1}$$

**Задача 6.** Пресметнете к.п.д. на цикъл на Ото (адиабати 12 и 34,



изохори 23 и 41) чрез параметра  $\epsilon = V_1/V_2$  (степен на свиване;  $V_2$  и  $V_1$  са обеми за изохори съответно 23 и 41).



Решение. За цикъла на Ото имаме

$$-W = \int_{23} T dS + \int_{41} T dS, \quad Q_1 = \int_{23} T dS, \quad \text{където}$$

$$T dS = C_v dT + P dV = C_v dT + (\nu RT/V) dV$$

Следователно

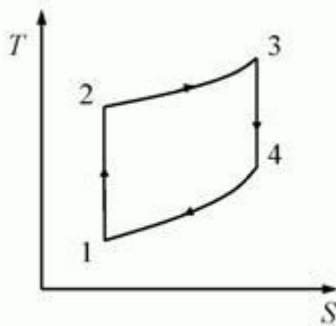
$$-W = \int_2^3 C_v dT + \int_4^1 C_v dT = C_v (T_3 - T_2) + C_v (T_1 - T_4)$$

$$Q_1 = \int_2^3 C_v dT = C_v (T_3 - T_2) \quad \eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

С използване на уравненията на адиабатите 12 и 34,  $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$  и  $T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}$ , получаваме

$$\eta = 1 - \epsilon^{-(\gamma-1)}$$

**Задача 7.** Пресметнете к.п.д. на цикъл на Дизел (адиабата 12, изобара 23, адиабата 34, изохора 41) чрез параметрите  $\epsilon = V_1/V_2$  и  $\rho = V_3/V_2$  (степен на разширение).



Решение. За цикъла на Дизел имаме

$$-W = \int_{12} T dS, \quad Q_1 = \int_{23} T dS, \quad \text{където}$$

$$T dS = C_v dT + P dV = C_v dT + (\nu RT/V) dV = C_p dT - (\nu RT/P) dP. \quad \text{Следователно}$$

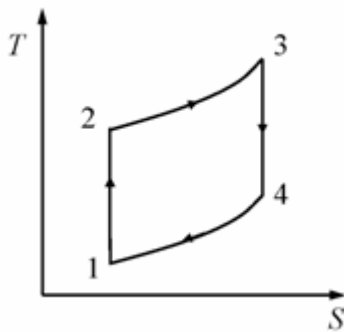
$$-W = \int_1^2 C_p dT + \int_4^1 C_v dT = C_p (T_2 - T_1) + C_v (T_1 - T_4)$$

$$Q_2 = \int_2^3 C_p dT = C_p(T_3 - T_2) \quad \eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

С използване на уравненията на адиабатите 12 и 34,  $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$  и  $T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}$ , и изобарата 23,  $V_2/T_2 = V_3/T_3$ , намираме

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{\rho^{\gamma-1}}{\rho-1}$$

**Задача 8.** Пресметнете к.п.д. на цикъл на Джаул (адиабати 12 и 34, изобари 23 и 41) чрез параметра  $\delta = P_2/P_1$  (степен на повишение на налягането;  $P_2$  и  $P_1$  са налягания за изобари съответно 23 и 41).



**Решение.** За цикъла на Ото имаме

$$-W = \int_B T dS + \int_A T dS, \quad Q_2 = \int_B T dS, \quad \text{където}$$

$$T dS = C_p dT + P dV = C_p dT + (\nu RT/V) dV = C_p dT - (\nu RT/P) dP$$

Следователно

$$-W = \int_2^3 C_p dT + \int_4^1 C_p dT = C_p(T_3 - T_2) + C_p(T_1 - T_4)$$

$$Q_2 = \int_2^3 C_p dT = C_p(T_3 - T_2) \quad \eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

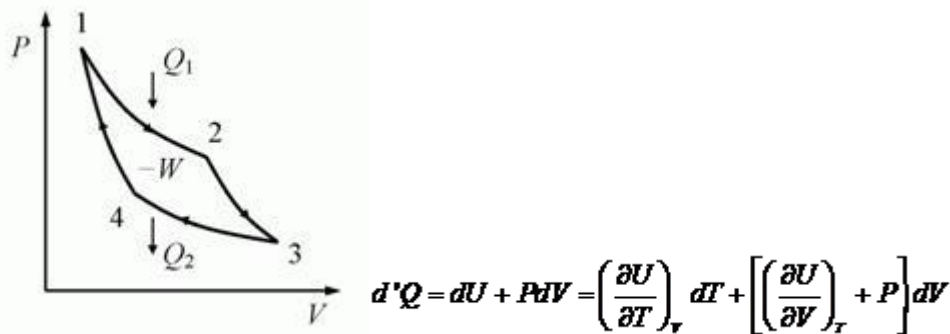
С използване на уравненията на адиабатите 12 и 34,  $P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$  и  $P_2^{1-\gamma} T_3^\gamma = P_1^{1-\gamma} T_4^\gamma$ , получаваме

$$\eta = 1 - \delta^{1-\gamma}$$

**Задача 9.** С помощта на обратим цикъл на Карно между термостати с температура  $T_1 = T$  и  $T_2 = T - dT$  докажете, че

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right]$$

**Решение.** Използваме уравнението на първия принцип на термодинамиката



за да намерим количеството топлина, получено от системата

$$Q_1 = \int_1^2 \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$$

и пълното количество топлина, обменено от системата,

$$Q_1 + Q_2 = -W = \int_1^2 PdV + \int_2^3 PdV + \int_3^4 PdV + \int_4^1 PdV$$

Тъй като двете изотерми на цикъла са безкрайно близо една до друга, то

$$V_2 \approx V_3, \quad V_1 \approx V_4, \quad P(T) - P(T - dT) \approx \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT$$

Следователно

$$Q_1 + Q_2 \approx \int_1^2 P(T) dV + \int_3^4 P(T - dT) dV = \int_1^2 P(T) dV - \int_4^3 P(T - dT) dV = \int_1^2 \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT dV$$

Преобразуваме съотношението  $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$  за конкретния цикъл на Карно

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_2} \left( 1 - \frac{dT}{T_2} \right) + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1 + Q_2}{T_2} - Q_1 \frac{dT}{T_2^2} = 0$$

Заместваме в горното съотношение изразите за  $Q_1 + Q_2$  и  $Q_1$  и получаваме

$$\int_1^2 \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = \frac{1}{T_2} \int_1^2 \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$$

Тъй като точка 2 е произволна точка от изотермата, минаваща през точка 1, то

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right]$$

**Задача 10.** Сграда при температура  $T$  се отоплява с топлинна помпа, работеща по обратим цикъл на Карно и използваща като източник река при температура  $T_0$ . Топлинната помпа има мощност  $W$ , а сградата губи топлина със скорост  $\alpha(T - T_0)$ , където  $\alpha$  е константа. Намерете равновесната температура  $T_e$  на сградата. Сравнете тази температура с температурата, която би се достигнала, ако сградата се нагрива с нагревател с мощност  $W$ .

**Решение.** Да означим с  $Q$  количеството топлина, предавано за единица време от помпата на сградата. Тогава

$$-Q = \varphi W = \frac{W}{1 - T_0/T_s} = \alpha(T_s - T_0), \quad T_s W = \alpha(T_s - T_0)^2$$

Отгук намираме

$$T_s = T_0 + \frac{W}{2\alpha} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{4\alpha T_0}{W}} \right]$$

Ако сградата се отоплява с нагревател с мощност  $W$ , то

$$W = \alpha(T_s' - T_0),$$

откъдето

$$T_s' = T_0 + \frac{W}{\alpha} < T_s$$

**Задача 11.** Климатикът е топлинна машина, която може да работи в два режима. През зимата той работи като топлинна помпа, като отнема за единица време количество топлина  $Q_2$  от околната среда при температура  $T_2$  и предава количество топлина  $Q_1$  на стаята при температура  $T_1 > T_2$ . През лятото той работи като хладилна машина, като отнема за единица време количество топлина  $Q_2$  от стаята при температура  $T_2$  и предава количество топлина  $Q_1$  на околната среда при температура  $T_1 > T_2$ . През зимата (лятото) стаята губи навън (пропуска вътре) топлина със скорост  $\alpha(T_1 - T_2)$ , където  $\alpha$  е константа. Предполагайки, че климатикът работи по обратим цикъл на Карно, намерете коефициента на преобразуване и хладилния коефициент на климатика, както и равновесната температура на стаята.

**Решение.** За обратим цикъл на Карно са в сила равенствата  $\eta = 1 - T_2/T_1$ ,  $\varphi = 1/\eta$  и  $\psi = \varphi - 1$ . С използване на тези равенства, коефициентът на преобразуване на климатика в режим на топлинна помпа може да се напише така

$$\varphi = \frac{-Q_2}{W} = \frac{1}{\eta} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

В равновесие стаята получава за единица време количество топлина  $Q_1$ , което губи със скорост  $\alpha(T_1 - T_2)$ . Следователно

$$-Q_2 = \varphi W = \frac{W}{1 - T_2/T_1} = \alpha(T_s - T_2), \quad T_s = T_2 + \frac{W}{2\alpha} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{4\alpha T_2}{W}} \right]$$

Знакът пред  $\sqrt{\quad}$  отговаря на решение  $T_s > T_2$ .

Хладилният коефициент на климатика в режим на хладилна машина е

$$\psi = \frac{Q_2}{W} = \varphi - 1 = \frac{1}{\eta} - 1 = \frac{T_1}{T_1 - T_2} - 1 = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

В равновесие от стаята се отнема за единица време количество топлина  $Q_2$ , което се пропуска обратно в нея със скорост  $\alpha(T_1 - T_2)$ . Следователно

$$Q_2 = \psi W = \frac{T_2}{T_1 - T_2} W = \alpha(T_1 - T_s), \quad T_s = T_1 + \frac{W}{2\alpha} \left[ 1 - \sqrt{1 + \frac{4\alpha T_1}{W}} \right]$$

Знакът пред  $\sqrt{\quad}$  отговаря на решение  $T_s < T_1$ .

### III. Термодинамични потенциали и условия за равновесие

1. Основното уравнение на термодинамиката е база за въвеждане на термодинамичните потенциали и за получаване на допълнителни връзки между термодинамичните свойства чрез съотношенията на Максвел.

Основните термодинамични потенциали се получават от вътрешната енергия  $U(S,V)$  чрез преобразование на Лежандър:  $H = U + PV$ ,  $F = U - TS$ ,  $G = U + PV - TS$ . Изменението на потенциалите се дава с равенствата:

$dU = TdS - PdV$ ,  $dH = TdS + VdP$ ,  $dF = -SdT - PdV$ ,  $dG = -SdT + VdP$ . Както вече споменахме, работата  $VdP$  е сума от работата за изменение на потенциалната енергия на системата във външното поле и работата  $PdV$  в собствен смисъл.

Аналогично може да се докаже, че количеството топлина  $-SdT$  е сума от количеството топлина, получено от термостата, и количеството топлина  $TdS$ , получено от системата. За да покажем това, да разширим системата като включим и термостата, с която системата обменя топлина. Тогава пълната енергия на разширената система ще включва и вътрешната енергия на термостата. Ако не се извършва работа и системата е топлоизолирана, изменението на тази пълна енергия ще се дължи на получаване от системата на количество топлина  $d'Q = TdS$  и получаване от термостата на количество топлина  $d'Q = -d(TS)$ . Сумата на тези две величини  $d'Q = -SdT$  може да се разглежда като количество топлина, получено от разширената система.

Тъй като  $dU$ ,  $dH$ ,  $dF$  и  $dG$  са пълни диференциали, то смесените производни на потенциалите са равни, откъдето се получават *съотношенията на Максвел*

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

Подобни съотношения се получават и за произволна  $AaT$  система.

2. Термодинамичните потенциали позволяват чрез двукратно диференциране да се получат по три основни термодинамични свойства. Например, в случая на  $PVT$  система и вътрешната енергия  $U(S,V)$ , трите втори производни по  $S$  и  $V$  дават едно калорично и две термични свойства:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{\kappa_S}{V}, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = C_V, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{V\alpha_S}$$

и т.н. Чрез тези три свойства могат да се изразят останалите термодинамични свойства. Обикновено като независими свойства се избират такива, които лесно могат да се измерят експериментално или да се пресметнат. Като такива свойства най-често се избират следните:

$$\kappa_T = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad \alpha_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V.$$

Първите две свойства се пресмятат непосредствено от термичното уравнение. Зависимостта на  $C_V$  от  $V$  може да се определи от термичното уравнение чрез термодинамично съотношение, докато зависимостта от  $T$  може да се намери само с методите на статистическата физика.

Пълната съвкупност от свойства можем да намерим, като отбележим, че свойствата са втори производни на термодинамичните потенциали, или, което е

същото, първи производни на параметрите  $P, V, T, S$  един спрямо друг. Така получените производни можем да представим таблично:

$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$
$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$	$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T$
$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$	$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T$
$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$	$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$

3. От възможните 12 първи частни производни само 3 са независими. Наистина, производните във всеки ред са свързани с верижно равенство, напр.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1$$

Второ, между производните съществуват още четири съотношения от вида

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T$$

Това съотношение е става очевидно, ако се разгледа функцията  $V(P(S,T), T)$  и се диференцира по  $S$  като сложна функция.

Трето, съотношенията на Максвел се свеждат до единствено независимо съотношение, т.нар. термодинамично тъждество

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = 1$$

4. В някои задачи е удобно да се извърши смяна на променливите от  $x, y$  към  $X, Y$ , като се използва якобиана

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} = \frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,y)}$$

Якобианът има следните очевидни свойства

$$(1) \frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(Y,X)}{\partial(x,y)}, (2) \frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,y)} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y, (3) \frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(X,Y)}{\partial(u,v)} \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}$$

Общи задачи

**Задача 1.** Докажете съотношенията от т.3 с използване на якобиана и свойствата му.

**Решение.** Имаме

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} = 1$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \frac{\partial(V,T)}{\partial(S,T)} = \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

и т.н.

**Задача 2.** Като използвате втория принцип  $d'Q = TdS$  и съотношенията на Максвел, докажете съотношенията

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \quad l_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad l_P = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad l_V l_P = -T(C_P - C_V)$$

**Решение.** Изхождаме от представянето  $d'Q = C_V dT + l_V dV = C_P dT + l_P dP$  и втория принцип на термодинамиката  $d'Q = TdS$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

Търсените изрази получаваме, като сравняваме коефициентите на диференциалите в двата израза за  $d'Q$  и използваме съотношенията на Максвел.

Заместваме равенството  $C_P = C_V + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  в последното търсено равенство и получим тъждество. Отбелязваме, че последното съотношение позволява да определим едно от свойствата чрез останалите, например

$$l_P = -\frac{C_P - C_V}{l_V} T$$

**Задача 3.** Като използвате втория принцип на термодинамиката и съотношенията на Максвел, докажете съотношението

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

**Решение.** От втория принцип на термодинамиката и уравнението в диференциали за  $S = S(T, V)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

получаваме

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

От двете равенство намираме, че

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Алтернативно, изхождайки от уравнението в диференциали за  $S(T, P)$ , намираме

$$C_p - C_v = -T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

И в двата случая с помощта на съотношенията на Максвел достигаем до търсеното съотношение.

**Задача 4.** Като използвате втория принцип на термодинамиката и съотношенията на Максвел, докажете съотношението

$$\frac{K_s}{K_T} = \frac{C_p}{C_v}$$

**Решение.** Да разгледаме частното

$$\frac{C_p}{C_v} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P / \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

Преработваме числителя и знаменателя, като използваме верижното равенство и съотношенията на Максвел

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

Следователно

$$\frac{C_p}{C_v} = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S / \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S / \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_V$$

Тук в знаменателя използваме верижното равенство, а в числителя – равенството

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$$

и получаваме

$$\frac{C_p}{C_v} = \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S / \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{K_s}{K_T}$$

Отбелязваме, че доказателството може да се извърши, преобразувайки не дясната, а лявата страна на търсеното равенство.

**Задача 5.** Като използвате втория принцип на термодинамиката и съотношенията на Максвел, докажете съотношенията

$$C_p - C_v = VT \alpha_p^2 K_T, \quad \kappa_T - \kappa_S = VT \frac{\alpha_p^2}{C_p}, \quad K_T - K_S = -VT P^2 \frac{\beta_T^2}{C_v}$$

**Решение.** Като използваме равенството  $C_p = C_v + T \left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  и верижното равенство за променливите  $PVT$ , получаваме

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = VT \left[ \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]^2 \left[ -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right] = VT \alpha_p^2 K_T$$

С използване на  $\kappa_T / \kappa_S = C_p / C_v$  преработваме  $\kappa_T - \kappa_S$  във вида



$$\kappa_r - \kappa_s = \kappa_r \left( 1 - \frac{C_v}{C_p} \right) = -\frac{T}{C_p V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = VT \frac{\alpha_r^2}{C_p}$$

Аналогично с използване на  $K_s/K_r = C_p/C_v$  преработваме  $K_r - K_s$  във вида

$$K_r - K_s = K_r \left( 1 - \frac{C_p}{C_v} \right) = \frac{T}{C_v} V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -VT P^2 \frac{\beta_r^2}{C_v}$$

**Задача 6.** Докажете, че

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = \frac{C_p}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = \frac{C_v}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

**Решение.** Използваме съотношението

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

и определението на  $C_p$  и получаваме първото търсено съотношение.

Използваме съотношението

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

и определението на  $C_v$  и получаваме второто търсено съотношение.

**Задача 7.** Докажете, че

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\frac{T}{C_v} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{T}{C_p} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

**Решение.** С използване верижното равенство и съотношения на Максвел получаваме

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= -\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = -\frac{T}{C_v} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \\ \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S &= -\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \frac{T}{C_p} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \end{aligned}$$

Тези два резултата показват, че при квазистатично адиабатно разширение на системата, напр. газ, температурата се понижава, защото при нагряване при постоянен обем налягането нараства, а при постоянно налягане – обемът се увеличава. Този ефект се използва за охлаждане до температурата на течния хелий (Капица, 1934).

**Задача 8.** Докажете, че

$$\left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V, \quad \left( \frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$$

**Решение.** Използвайки дефиницията на топлинните капацитети и съотношенията на Максвел, получаваме

$$\left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V,$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

Получените равенства позволяват да се определи зависимостта на топлинните капацитети от обема и налягането при известно термично уравнение.

За практически цели дясната страна на горните уравнения може да се изрази чрез термичните свойства  $\alpha_T$ ,  $\kappa_T$  (или  $K_T$ ) и  $\beta_T$ .

**Задача 9.** Докажете, че са в сила съотношенията

$$dU = \frac{C_V}{K_T \alpha_P} dP + \left(\frac{C_P}{V \alpha_P} - P\right) dV \quad dH = \left(\frac{C_V}{K_T \alpha_P} + V\right) dP + \frac{C_P}{V \alpha_P} dV$$

**Решение.** Изхождаме от уравненията в диференциали

$$dU = T dS - P dV = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dP + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - P\right] dV$$

$$dH = T dS + V dP = \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V + V\right] dP + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dV$$

Имаме

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{C_V}{PT \beta_T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{VT \alpha_T}$$

Заместваме получените производни в изразите за  $dU$  и  $dH$  и получаваме търсените съотношения.

**Задача 10.** Покажете, че е възможно определянето на термодинамичните потенциали по известни топлинен капацитет  $C_{Vi}$  термично уравнение.

**Решение.** Разглеждаме  $T$  и  $V$  като независими параметри. Имаме

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT - T^2 \left(\frac{\partial P}{\partial T T}\right)_V dV$$

Интегрираме това уравнение и получаваме

$$U = \int C_V dT - \int T^2 \left(\frac{\partial P}{\partial T T}\right)_V dV + U_0$$

Аналогично

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$S = \int \frac{C_V}{T} dT + \int \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV + S_0$$

Останалите термодинамични потенциали се получават с използване на резултатите за  $U$  и  $S$ .

Подобен извод може да се направи и при избор на  $P$  и  $T$  като независими параметри.

**Задача 10.** Докажете, че изменението на температурата при

изменение на обема на системата при постоянна вътрешна енергия се дава с формулата

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{C_V} \left[ P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right]$$

**Решение.** С използване на верижното равенство за функцията  $U = U(V, T)$ , намираме

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{(\partial U / \partial V)_T}{(\partial U / \partial T)_T} = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{C_V} \left[ P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right]$$

Последното равенство е написано с използване равенството

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

**Задача 11.** Почти всички задачи за система  $PV$  могат да се формулират и за диелектрик с параметри  $EPT$ , както и за магнетик с параметри  $HMT$ , като вътрешната енергия, енталпията и ентропията се вземат на единица обем и се означават със съответни малки букви.

Задачи за конкретни системи

– идеален газ: уравнение на Клапейрон – Менделеев:  $PV = \nu RT$ , където  $\nu = m/M$ ;  $U = C_V T + U_0$ ;

– газ на Ван дер Ваалс: уравнение на Ван дер Ваалс:  $(P + a/V^2)(V - b) = \nu RT$ ;

– идеален парамагнетик:  $M = f(H/T)$  ( $f(0) = 0$ ); при слаби полета/високи температури – закон на Кюри:  $M = CH/T$ ;

– излъчване на черно тяло (черно излъчване):  $P = \sigma T^4/3$ ; закон на Стефан – Болцман:  $U = \sigma VT^4$ .

**Задача 1.** Намерете топлинния капацитет  $C_P$  за идеалния газ, като използвате израза за ентропията  $S = C_V \ln T + \nu R \ln V + S_0$ .

**Решение.** В израза за ентропията заместваем  $V = \nu RT/P$ , диференцираме го по  $T$  и намираме

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_V + \nu R$$

Този резултат се нарича *съотношение на Майер*.

**Задача 2.** Намерете термодинамичните потенциали за идеалния газ, като използвате израза за ентропията  $S = C_V \ln T + \nu R \ln V + S_0$ .

**Решение.** Изхождайки от равенствата  $H = U + PV$ ,  $F = U - TS$ ,  $G = U - TS + PV$  и израза за ентропията  $S = C_V \ln T + \nu R \ln V + S_0$ , намираме

$$H(S, P) = U + PV = (C_V T + U_0) + \nu RT = C_P T + U_0,$$

$$F(T, V) = U - TS = (C_V T + U_0) - T(C_V \ln T + \nu R \ln V + S_0) = C_V T(1 - \ln T) - \nu RT \ln V - TS_0 + U_0,$$

$$G(T, P) = U - TS + PV = (C_v T + U_0) - T(C_v \ln T + \nu R \ln V + S_0) + PV = \\ = (C_v T + U_0) - T(C_v \ln T + \nu R \ln(T/P) + S_0) + \nu RT = C_v T(1 - \ln T) + \nu RT \ln P - TS_0 + U_0$$

Тук е използвано съотношението  $C_p = C_v + \nu R$ ; величините, пропорционални на  $\nu$ , са прибавени към  $U_0$ , а тези, пропорционални на  $\nu T$ , са прибавени към  $TS_0$ .

**Задача 3.** Докажете, че ако  $(\partial U / \partial V)_T = 0$ , то  $(\partial U / \partial P)_T = 0$ .

**Решение.** При  $U = U(V(P, T), T)$  намираме

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0$$

Алтернативно

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial(U, T)}{\partial(P, T)} = \frac{\partial(U, T) / \partial(V, T)}{\partial(P, T) / \partial(V, T)} = \frac{(\partial U / \partial V)_T}{(\partial P / \partial V)_T} = 0$$

**Задача 4.** Докажете, че ако налягането на система се дава с функцията  $P = f(V)T$ , то вътрешната ѝ енергия не зависи от обема при постоянна температура.

**Решение.** Вече доказахме, че

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Замествайки с  $P = f(V)T$ , получаваме

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

**Задача 5.** Докажете, че ако обемът на система се дава с функцията  $V = f(P/T)$ , то вътрешната ѝ енергия не зависи от налягането при постоянна температура.

**Решение.** Вече доказахме, че

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Замествайки с  $V = f(P/T)$ , получаваме

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$$

**Задача 6.** Докажете, че ако обемът на система се дава с функцията  $V = f(P/T)$ , то вътрешната ѝ енергия и топлинният капацитет  $C_v$  не зависят от обема при постоянна температура.

**Решение.** Вече доказахме, че

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -T^2 \left(\frac{\partial(P/T)}{\partial T}\right)_V$$

Оттук следва

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

защото от  $V = \text{const}$  имаме също  $P/T = \text{const}$ .

Диференцираме формулата за  $C_V$  по обема при постоянна температура и използваме горното равенство:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = 0$$

**Задача 7.** За една система е установено експериментално, че термичното уравнение има вида  $PV = f(T)$ , а вътрешната ѝ енергия се дава с  $U = U(T)$ . Намерете функцията  $f(T)$ .

**Решение.** Заместваем  $P$  и  $U$  във вече доказаното съотношение

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

и получаваме

$$T \frac{df}{dT} = f$$

Интегрираме това уравнение и получаваме  $f(T) = \text{const} \cdot T$ .

**Задача 8.** Докажете, че ако за дадено вещество  $U$  не зависи от обема, то  $C_V$  зависи само от  $T$ ,  $V$  зависи само от  $P/T$  и  $C_P - C_V$  зависи само от  $P/T$ .

**Решение.** Първо, от  $U = U(T)$  получаваме

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \equiv g(T) dT \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \equiv g(T)$$

Второ, от основното уравнение на термодинамиката получаваме

$$TdS = dU + PdV = g(T)dT + PdV \quad dV = -\frac{g(T)}{P} dT + \frac{T}{P} dS$$

Оттук, с използване на съотношение на Максвел, намираме

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{T}{P} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{T}{P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Да разгледаме  $V = V(P/T, T) \equiv V(x, T)$  и да намерим частните производни на  $V$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x = -\frac{P}{T^2} \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_T$$

Предвид получената по-горе връзка между производните в левите страни, достигаме до

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x = 0$$

т.е.  $V$  не зависи от  $P$  и  $T$  поотделно, а само от  $P/T$ .

Накрая, от определения на  $C_p$  и  $C_v$  намираме

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \equiv g(T) \quad C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + g(T)$$

$$C_p - C_v = P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{P^2}{T^2} \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_T \equiv -x^2 \frac{dV}{dx}$$

т.е.  $C_p - C_v$  зависи само от  $P/T$ .

**Задача 9.** Покажете, че  $C_v$  за газ на Ван дер Ваалс не зависи от обема при постоянна температура.

**Решение.** Диференцираме по температурата съотношението

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

и получаваме

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v$$

или

$$\left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v$$

За газ на Ван дер Ваалс производната в дясната страна е нула, откъдето следва търсеният резултат.

**Задача 10.** Пресметнете ентропията на газ на Ван дер Ваалс като считате  $C_v$  за слабозависещ от температурата.

**Решение.** Имаме

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dV = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV$$

Интегрирайки този израз, намираме

$$U = \int C_v dT - \frac{a}{V} + U_0 = C_v T - \frac{a}{V} + U_0$$

Заместваме вътрешната енергия в израза за ентропията

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV = \frac{1}{T} C_v dT + \frac{1}{T} \left( P + \frac{a}{V^2} \right) dV = \frac{1}{T} C_v dT + \frac{\nu R}{V-b} dV$$

откъдето

$$S = \int \frac{1}{T} C_v dT + \int \frac{\nu R}{V-b} dV + S_0 = C_v \ln T + \nu R \ln(V-b) + S_0$$

За адиабатен процес  $S = \text{const}$  и следователно  $T(V-b)^{\nu R/C_v} = \text{const}$

**Задача 11.** Пресметнете  $C_p - C_v$  за газ на Ван дер Ваалс.

**Решение.** Заместваме в съотношението

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

с частните производни и получаваме

$$C_p - C_v = \frac{\nu R}{1 - 2a(V-b)^2 / (\nu RTV^3)}$$

При малки плътности задържаме първия член в разложението по  $a$  и  $b$

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

**Задача 12.** Намерете коефициента на диференциалния ефект на Джаул-Томсън за газ на Ван дер Ваалс.

**Решение.** За газ на Ван дер Ваалс  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  се намира от  $(P + a/V^2)(V - b) = \nu RT$ . Имаме

$$-\frac{2a}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (V - b) + \left(P + \frac{a}{V^2}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \nu R$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\nu R}{P + a/V^2 - 2a(V-b)/V^3} = \frac{\nu R(V-b)}{\nu RT - 2a(V-b)^2/V^3}$$

За не много плътен газ  $a$  и  $b$  могат да се считат малки и

$$\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \approx \frac{1 - b/V}{1 - 2a/(\nu RTV)} = \left(1 - \frac{b}{V}\right) \left(1 + \frac{2a}{\nu RTV}\right) \approx 1 + \frac{2a}{\nu RTV} - \frac{b}{V}$$

Заместваме във формулата за  $\mu$  и получаваме

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_n = \frac{V}{C_p} (T\alpha_p - 1) = \frac{2a/(\nu RT) - b}{C_p}$$

От този израз се вижда, че изменението на температурата при процеса се дължи на отклонението му от идеалност. При не много плътен газ ефектът зависи от съотношението на величините  $a$  и  $b$ ; ако силите на взаимодействие между молекулите на газа е силно, то ще преобладава поправката към налягането и  $dT/dP > 0$ , и газът ще се охлажда; ако силите на взаимодействие между молекулите са малки и преобладава поправката към обема и  $dT/dP < 0$ , и газът ще се нагрива. При някаква температура на реалния газ  $\mu = 0$ . Това ще се изпълнява при  $T(\partial V/\partial T)_p - V = 0$ , а за газа на Ван дер Ваалс - при  $2a/(\nu RT) - b = 0$  или  $T_i = 2a/(\nu Rb)$  - т.нар. температура на инверсия  $T_i$ . За  $T < T_i$  газът ще се охлажда, а за  $T > T_i$  газът ще се нагрива. Температурата  $T_i$  за всички газове лежи значително над критичната. Съвкупността от решенията на горното уравнение за  $T_i$  на дадено вещество се нарича *инверсна крива*. Пример: за водород  $T_i = -57$  °C; за хелий  $T_i = -249.4$  °C и затова той първо се довежда до тази температура напр. чрез кипещ водород.

**Задача 13.** За газ с термично уравнение  $PV = \nu RT + B(T)P$  намерете израз за коефициента на Джаул – Томсън. Направете анализ на резултата.

**Решение.** От формулата за коефициента на Джаул – Томсън намираме

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{1}{C_P} \left( T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right) = \frac{1}{C_P} \left( T \frac{dB}{dT} - B \right)$$

Коефициентът сменя знак при температура, за която

$$\frac{dB}{dT} = \frac{B}{T},$$

т.е., за която правата през началото на координатната система е допирателна към кривата  $B = B(T)$ .

**Задача 14.** Докажете, че вътрешната енергия и топлинния капацитет  $c_M$  на идеален парамагнетик не зависят от  $M$  при постоянна температура.

**Решение.** От съотношението

$$\left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_T - \mu_0 H = -T \left( \frac{\partial \mu_0 H}{\partial T} \right)_M$$

следва

$$\left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_T = -T^2 \left( \frac{\partial (\mu_0 H / T)}{\partial T} \right)_M = 0,$$

защото от  $M = \text{const}$  имаме също  $H/T = \text{const}$ . Като следствие получаваме  $u = c_M T + u_0$ .

Диференцираме горното съотношение по температурата и използваме горното равенство:

$$\left( \frac{\partial c_M}{\partial M} \right)_T = \frac{\partial^2 u}{\partial M \partial T} = \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial M} = 0$$

**Вариант:** Докажете, че вътрешната енергия и топлинния капацитет  $c_M$  на парамагнетик, следващ закона на Кюри  $M = CH/T$ , не зависят от  $M$ .

**Задача 15.** За парамагнетик с термично уравнение  $M = CH/T$ , намерете  $c_H - c_M$ .

**Решение.** От съотношението

$$c_H - c_M = \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_T - \mu_0 H \right] \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$$

и независимостта на  $u$  от  $M$  следва

$$c_H - c_M = -\mu_0 H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \frac{\mu_0 C H^2}{T^2}$$

**Задача 16.** Намерете свободната енергия, вътрешната енергия и ентропията на парамагнетик с намагнитеност  $M = \chi(T)H$ .

**Решение.** От основното уравнение на термодинамиката за единица обем на парамагнетик  $du = Tds + \mu_0 H dM$  имаме  $df = -s dT + \mu_0 H dM$ ,  $u = -T^2 \partial(f/T) / \partial T$ ,  $s = -(\partial f / \partial T)_M$  и  $\mu_0 H = (\partial f / \partial M)_T$ . Заместваме с  $M = \chi H$  в израза  $(\partial f / \partial M)_T = \mu_0 H$  и го интегрирането от нула до  $M$



$$f(T, M) = f(T, 0) + \frac{\mu_0}{2\chi} M^2$$

Ентропията и вътрешната енергия намираме чрез диференциране на  $f$

$$s(T, M) = s(T, 0) - \frac{1}{2} \left( \frac{d}{dT} \frac{\mu_0}{\chi} \right) M^2, \quad s(T, 0) = -f'(T, 0),$$

$$u(T, M) = u(T, 0) + \frac{1}{2} \left( \frac{\mu_0}{\chi} - T \frac{d}{dT} \frac{\mu_0}{\chi} \right) M^2, \quad u(T, 0) = f(T, 0) - T f'(T, 0)$$

**Задача 17.** Намерете ентропията на идеален парамагнетик с намагнитеност  $M = f(H/T)$ .

**Решение.** Ентропията намираме с използване на основното уравнение на термодинамиката

$$ds = \frac{1}{T} du - \frac{\mu_0 H}{T} dM = \frac{1}{T} du - \frac{\mu_0 H}{T} f' \left( \frac{H}{T} \right) d \frac{H}{T}$$

Отгук

$$s = \int \frac{1}{T} du - \int \frac{\mu_0 H}{T} f' \left( \frac{H}{T} \right) d \frac{H}{T} + s_0$$

**Задача 18.** Намерете вътрешната енергия и ентропията на парамагнетик, следващ закона на Кюри  $M = CH/T$ .

**Решение.** Имаме  $du = (\partial u / \partial T)_M dT + (\partial u / \partial M)_T dM = c_M dT + \theta = c_M dT$  и следователно

$$u = \int c_M dT + u_0, \quad s = \int c_M \frac{dT}{T} - \frac{\mu_0 M^2}{2C} + s_0$$

**Задача 19.** Намерете вътрешната енергия и ентропията на парамагнетик, подчиняващ се на закона на Кюри-Вайс  $M = CH/(T - T_c)$ , където  $T > T_c$ .

**Решение.** Имаме  $du = (\partial u / \partial T)_M dT + (\partial u / \partial M)_T dM$ , където  $(\partial u / \partial M)_T = -T^2 (\partial(\mu_0 H / T) / \partial T)_M$ . В последното равенство заместваме  $H = M(T - T_c) / C$  и извършваме диференцирането:  $(\partial u / \partial M)_T = -T_c M / C$ . Тогава

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_M dT + \left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_T dM = c_M dT - \frac{\mu_0 T_c M}{C} dM$$

и след интегриране

$$u = \int c_M dT - \frac{\mu_0 T_c M^2}{2C} + u_0$$

Аналогично имаме за ентропията

$$ds = \frac{1}{T} du - \frac{\mu_0 H}{T} dM = \frac{1}{T} \left( c_M dT - \frac{\mu_0 T_c M}{C} dM \right) - \frac{\mu_0 H}{T} dM = c_M \frac{dT}{T} - \frac{\mu_0 M}{C} dM$$

и след интегриране

$$s = \int c_m \frac{dT}{T} - \frac{\mu_m M^2}{2C} + s_0$$

**Задача 20** Докажете, че ако вътрешната енергия на една система се дава с израз  $U = Vf(T)$ , а уравнението на състоянието ѝ има вида  $PV = U/3$ , то функцията  $f(T)$  е пропорционална на  $T^4$ .

**Решение.** Изхождаме от вече доказаното съотношение

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Замествайки с  $U = Vf(T)$  и  $PV = U/3$ , получаваме

$$T \frac{df}{dT} - 4f = 0$$

Интегрираме това уравнение по  $T$  и получаваме  $f = \text{const.} T^4$ .

**Задача 21.** Намерете ентропията и термодинамичните потенциали за черното излъчване ( $P = \sigma T^4/3$ ,  $U = \sigma VT^4$ ).

**Решение.** Ентропията извеждаме от основното уравнение на термодинамиката

$$T dS = dU + PdV = \sigma T^4 dV + 4\sigma VT^3 dT + \frac{1}{3} \sigma T^4 dV$$

$$dS = 4\sigma VT^2 dT + \frac{1}{3} \sigma T^3 dV = d\left(\frac{4}{3} \sigma T^3 V\right), \quad S = \frac{4}{3} \sigma T^3 V$$

Термодинамичните потенциали можем да намерим, изхождайки от равенствата  $H = U + PV$ ,  $F = U - TS$ ,  $G = U - TS + PV$  и израз за ентропията.

**Задача 22.** Еластично тяло има термично уравнение  $\sigma = \sigma(T, \varepsilon)$ , където  $\sigma$  е тензорът на механичното напрежение, а  $\varepsilon$  е тензорът на механичната деформация. Разгледайте частния случай на изотропно тяло, когато  $\sigma$  и  $\varepsilon$  са скалари, и докажете съотношението за разликата на топлинните капацитети на единица обем

$$c_\sigma - c_\varepsilon = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\varepsilon \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_\sigma$$

**Решение.** Доказателството е аналогично на това за  $PV$  система, като двойката  $(P, V)$  се замести с  $(-\sigma, \varepsilon)$ .

**Задача 23.** Напрежението на гумена нишка зависи от температурата по закона  $\sigma = AT\{1 + \varepsilon - [1 + \alpha(T - T_0)](1 + \varepsilon)^2\}$ , където  $A > 0$ , а  $\varepsilon = \Delta l/l$  е относителното удължение на нишката. Намерете изменението на температурата на нишката на единица относително удължение при бързо разтягане на нишката (ефект на Гоф-Джаул).

**Решение.** Избираме като независими параметри  $T$  и  $\varepsilon$ . Тогава ентропията на единица дължина на нишката е  $s = s(T, \varepsilon)$ . Верижното равенство за тази функция дава търсената производна

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon}\right)_s = -\frac{(\partial s / \partial \varepsilon)_T}{(\partial s / \partial T)_s} = \frac{T}{c_s} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_s$$

Диференцираме израза за напрежението и полагаме  $T = T_0$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_s = A(1 + \varepsilon - (1 + \varepsilon)^2) - \alpha A T_0 (1 + \varepsilon)^2$$

Тогава

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon}\right)_s = \frac{T_0}{c_s} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_s = A \frac{T_0}{c_s} (1 + \varepsilon - (1 + \alpha T_0)(1 + \varepsilon)^2)$$

Изследването на това уравнение показва, че  $(\partial T / \partial \varepsilon)_s < 0$  при  $3\varepsilon - \alpha T_0 < 0$ . За гума  $\alpha T_0 \approx 0.21$  при  $T_0 = 300\text{K}$  и следователно при малки удължения до  $\varepsilon < 0.07$  гумената лента се охлажда. При по-големи удължения тя се загарява, както е при повечето материали.

**Задача 24.** Напрежението на гумена нишка зависи от температурата по закона  $\sigma = AT$ , където  $A > 0$  зависи само от относителното удължение на нишката  $\varepsilon = \Delta/l$ . Покажете, че вътрешната енергия на нишката зависи само от температурата, а ентропията ѝ намалява при удължение на нишката.

**Решение.** Избираме като независими параметри  $T$  и  $\varepsilon$ . Уравнението на Гибс-Хелмхолц свързва свободната енергия  $f(T, \varepsilon)$  и вътрешната енергия  $u$

$$u = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_\varepsilon$$

Диференцираме това уравнение по  $\varepsilon$ . Предвид  $\sigma = (\partial f / \partial \varepsilon)_T$  получаваме

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \varepsilon}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)_T - T \frac{\partial^2 f}{\partial \varepsilon \partial T} = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\varepsilon$$

Заместваме  $\sigma = AT$  и достигаем до

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \varepsilon}\right)_T = 0$$

Също така, предвид  $(\partial s / \partial \varepsilon)_T = -(\partial \sigma / \partial T)_\varepsilon$ , намираме

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \varepsilon}\right)_T = -A < 0$$

**Задача 25.** Напрежението на гумена нишка зависи от температурата по закона  $\sigma = AT$ , където  $A > 0$  зависи само от относителното удължение на нишката  $\varepsilon = \Delta/l$ . Покажете, че при адиабатно удължение на нишката тя се загарява. Покажете също, че нишката ще се свива, ако я нагриваме при постоянно напрежение.

**Решение.** При адиабатно удължение на гумена нишка имаме (вж. задачата по-горе)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon}\right)_s = -\frac{(\partial s / \partial \varepsilon)_T}{(\partial s / \partial T)_s} = -\frac{T}{c_s} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}\right)_T = \frac{TA}{c_s} > 0$$

т.е. при адиабатно удължаване нишката се нагрива.

При нагриване на гумена нишка при постоянно напрежение имаме

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_\sigma = -\frac{(\partial \sigma / \partial T)_\varepsilon}{(\partial \sigma / \partial \varepsilon)_T} = -\frac{A}{(\partial \sigma / \partial \varepsilon)_T}$$

Предвид условието за термодинамична стабилност  $(\partial \sigma / \partial \varepsilon)_T > 0$  имаме

$(\partial \varepsilon / \partial T)_\sigma < 0$ . Следователно при нагриване на нишката при постоянно напрежение тя се свива.

**Задача 26.** Докажете, че изменението на вътрешната енергия на газ при адиабатно разширение във вакуум е нула.

**Решение.** При разширение във вакуум  $P = 0$  и следователно не се извършва работа ( $d'W = 0$ ). При адиабатен процес не се обменя топлина ( $d'Q = 0$ ). Тогава от първия принцип,  $dU = d'Q + d'W$ , следва  $dU = 0$  или  $U = \text{const}$ .

**Задача 27.** Намерете изменението на температурата на идеален газ при адиабатно разширение във вакуум.

**Решение.** Съгласно резултата на предишната задача, при адиабатно разширение на газ във вакуум  $dU = 0$ . Тъй като вътрешната енергия на идеален газ зависи само от температурата:  $U = U(T)$ , оттук следва, че  $dT = 0$ .

**Задача 28** Докажете, че адиабатното разширение на идеален газ във вакуум е необратим процес.

**Решение.** За да намерим изменението на ентропията при изобщо казано необратим процес, трябва да намерим квазистатичен процес между началното и крайното състояния. Тъй като при адиабатно разширение на идеален газ във вакуум  $dT = 0$ , то можем да свържем двете състояния с изотермичен процес. От израза за ентропията  $S = C_V \ln T + \nu R \ln V$  следва  $\Delta S = \nu R \ln(V + \Delta V)/V > 0$ , т.е. адиабатното разширение на идеален газ във вакуум е необратимо.

**Задача 29.** Докажете неравенствата

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H < 0 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_H > 0$$

**Решение.** При изоенталпиен процес  $dH = TdS + VdP = 0$ . Оттук получаваме

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H = -\frac{V}{T} < 0$$

При процес със запазване на вътрешната енергия  $dU = TdS - PdV = 0$ . Оттук получаваме

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} > 0$$

**Задача 30.** Докажете, че следните два процеса са необратими:

свободно адиабатно разширение на газ от обем  $V$  до  $V + dV$  и процесът на Джаул – Томсън, т.е. адиабатно разширение на газ от състояние с налягане  $P$  до  $P + dP$  ( $dP < 0$ ).

**Решение.** В първия случай  $U = \text{const}$ , а по-горе доказахме, че  $(\partial S / \partial V)_U > 0$ . Оттук следва, че ентропията нараства, т.е. процесът е необратим. Във втория случай  $H = \text{const}$ , а по-горе доказахме, че  $(\partial S / \partial P)_H < 0$ , т.е. ентропията нараства и този процес също е необратим.

Задачи за условия за равновесие.

**Задача 1.** Получете условията за равновесие на  $PV$  система  $C_V > 0$  и  $(\partial P / \partial V)_T < 0$  като използвате условията за положителност на квадратичната форма

$$\delta^2 U = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \delta V^2 > 0$$

**Решение.** Условията за положителност на една квадратична форма са положителност на главните ѝ минори, съдържащи горния ляв елемент на матрицата от коефициентите ѝ. В случая това са двете неравенства

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0 \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0$$

Първото неравенство дава

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0$$

От приемането, че температурата на системите нараства при получаване на топлина при условие на постоянство на останалите параметри следва, че температурата е положителна. Тогава от горното неравенство следва  $C_V > 0$ .

Второто условие преобразуваме така

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 &= - \frac{\partial P}{\partial V} \frac{\partial T}{\partial S} + \frac{\partial T}{\partial V} \frac{\partial P}{\partial S} = \\ &= - \frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = - \frac{\partial(T, P) / \partial(T, V)}{\partial(S, V) / \partial(T, V)} = - \frac{(\partial P / \partial V)_T}{(\partial S / \partial T)_V} = - \frac{T}{C_V} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0 \end{aligned}$$

Тъй като  $C_V > 0$ , то от горното неравенство следва  $(\partial P / \partial V)_T < 0$ .

**Задача 2.** Докажете, че  $C_P > C_V$ .

**Решение.** Изхождаме от равенството  $C_P - C_V = T (\partial P / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_P$ . С използване на верижното уравнение можем да го запишем във вида

$$C_P - C_V = -T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 / \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

От това равенство и от неравенството за  $C_V$  следва, че винаги е изпълнено и  $C_P > C_V > 0$ .

**Задача 3.** Аналогични неравенства могат да се докажат и за други прости системи, напр.  $HMT$ ,  $EPT$  и т.н.

**Задача 4.** Докажете, че за  $PV$  система с променлив брой на частиците условието за стабилност на равновесието при дадени  $T$  и  $V$  има вида

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} > 0$$

**Решение.** За система с променлив брой  $N$  на частиците основното уравнение на термодинамиката има вида  $dU = TdS - PdV + \mu dN$ , където  $\mu$  е химичният потенциал. Условието за стабилност на равновесието е положителност на втората вариация на  $U$

$$\delta T \delta S - \delta P \delta V + \delta \mu \delta N > 0$$

Разделяйки това неравенство на  $\delta N$ , при  $T = \text{const}$  и  $V = \text{const}$  намираме търсеното неравенство.

То показва, че химичният потенциал нараства с увеличение на броя на частиците.

**Задача 5.** Докажете, че за  $PV$  система с променлив брой  $N$  на частиците е в сила неравенството  $C_{T,N} < C_{T,P}$ .

**Решение.** За система с променлив брой  $N$  на частиците изхождаме от основното уравнение на термодинамиката  $dU = TdS - PdV + \mu dN$ , където  $\mu$  е химичният потенциал. Тъй като  $C_{T,N} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T,N}$  и  $C_{T,P} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T,P}$ , то връзката между тях ще намерим чрез смяна на променливите. Имаме

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T,N} &= \frac{\partial(S,N,V)}{\partial(T,N,V)} = \frac{\partial(S,N,V)/\partial(T,\mu,V)}{\partial(T,N,V)/\partial(T,\mu,V)} = \frac{1}{(\partial N/\partial \mu)_{T,V}} \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mu,V} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} - \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} \right] \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mu,V} - \frac{1}{(\partial N/\partial \mu)_{T,V}} \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} \end{aligned}$$

От диференциала на големия термодинамичен потенциал  $d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$  следва съотношението

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V}$$

Следователно

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mu,V} - \frac{1}{(\partial N/\partial \mu)_{T,V}} \left[ \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} \right]^2$$

Тъй като  $(\partial N/\partial \mu)_{T,V} > 0$ , то оттук следва, след умножаване на  $T$ , търсеното неравенство  $C_{T,N} < C_{T,P}$ .

Полученият резултат има следния физичен смисъл. Ако системата получи количество топлина  $\Delta Q$  и в резултат увеличи температурата си с  $\Delta T$ , то системата ще реагира по такъв начин, че да намали  $\Delta T$ . Наистина, от

$C_{T,N} = (\Delta Q/\Delta T)_{T,N}$  и  $C_{T,P} = (\Delta Q/\Delta T)_{T,P}$ , и от неравенството между топлините

капацитети следва

$$(\Delta T)_{T,P} < (\Delta T)_{T,N}$$

С други думи, увеличението на температурата ще е по-малко, ако се позволи на частици да преминават през границите на системата.

**Задача 6.** Покажете, че налягането на една равновесна система може да бъде само положително.

**Решение.** От основното уравнение на термодинамиката  $TdS = dU + PdV$  следва

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{P}{T}$$

При  $P > 0$  имаме  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T > 0$  и ентропията би могла да се увеличава само при разширение на системата, на което противодейства околната среда. Обратно, при  $P < 0$  бихме имали  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T < 0$  и нарастването на ентропията ще е свързано със самопроизволно свиване на системата. Отбелязваме, че в природата могат да съществуват неравновесни състояния с отрицателно налягане.

## Статистическа физика

### I. Класическа статистическа физика

#### Общи задачи

**Задача 1.** Дадена е хомогенна система с обем  $V$ , състояща се от  $N$  частици, и нека  $v$  е обемът на малка част от нея. Намерете разпределението  $w(n)$  на броя на частиците в обема  $v$ . Разгледайте границата на  $w(n)$  при  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ , но  $\bar{n} = Nv/V = \text{const}$ . Разгледайте частния случай на тази граница при  $n$ ,  $\bar{n}$  и  $|n - \bar{n}|$  – големи числа, но  $|n - \bar{n}|/\bar{n} \ll 1$ .

**Решение.** (1) Вероятността за намиране на частица в обема  $v$  е  $w = v/V$ . Вероятността за намиране на  $n$  частици в обема  $v$ , а  $N - n$  частици в обема  $V - v$ , следва *биномиалното разпределение на Бернули*

$$w(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}$$

Множителят пред степенните функции е въведен, защото търсим вероятността за намиране на произволни частици в обема  $v$ .

Лесно се доказва, че  $w$  удовлетворява условието за нормировка

$$\sum_{n=0}^N w(n) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n} = \left(\frac{v}{V} + 1 - \frac{v}{V}\right)^N = 1$$

Тук е използвано равенството

$$\sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} x^n = (1+x)^N$$

Да пресметнем средния брой на частиците в обема  $v$

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N n w(n) = N \frac{v}{V} \sum_{l=0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{l!(N-1-l)!} \left(\frac{v}{V}\right)^l \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-1-l} = N \frac{v}{V}$$

където  $l = n - 1$ , а последното равенство следва от условието за нормировка. Тогава можем да напишем

$$w(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n}$$

(2) Да разгледаме границата на това съотношение при  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ , но  $\bar{n} = Nv/V = \text{const}$

$$w(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} \left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right) \dots \left(1 - \frac{n-1}{N}\right) \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} \rightarrow \frac{\bar{n}^n}{n!} \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^N = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}$$

Така в тази граница получаваме *разпределението на Пуасон*

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

Лесно се проверява, че тя удовлетворява условието за нормировка

$$\sum_{n=0}^N w(n) = e^{-\bar{n}} \sum_{n=0}^N \frac{\bar{n}^n}{n!} = 1$$



(3) Накрая да разгледаме разпределението на Поасон при  $|\Delta n|/\bar{n} \equiv |n - \bar{n}|/\bar{n} \ll 1$ . Имаме

$$\ln w(n) = n \ln \bar{n} - \bar{n} - \ln n!$$

или, с използване на формулата на Стирлинг  $\ln n! \approx (n+1/2) \ln n - n + (1/2) \ln(2\pi)$ ,

$$\ln w(n) = n \ln \bar{n} - \bar{n} - (n+1/2) \ln n + n - (1/2) \ln(2\pi) = -(\bar{n} + \Delta n + 1/2) \ln(1 + \Delta n/\bar{n}) + \Delta n - (1/2) \ln(2\pi \bar{n})$$

Предвид  $\ln(1+x) \approx x - x^2/2$  при  $x \ll 1$  можем да напишем

$$\ln w(n) = -(\Delta n)^2/2\bar{n} - (1/2) \ln(2\pi \bar{n})$$

или

$$w(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \bar{n}}} e^{-\frac{(\Delta n)^2}{2\bar{n}}}$$

Това е *разпределението на Гаус*. Очевидно то удовлетворява условието за нормировка

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(n) dn = \frac{1}{\sqrt{2\pi \bar{n}}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(\Delta n)^2}{2\bar{n}}} d\Delta n = 1$$

Дисперсията е

$$\overline{(\Delta n)^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta n)^2 w(n) dn = \frac{1}{\sqrt{2\pi \bar{n}}} \int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta n)^2 e^{-\frac{(\Delta n)^2}{2\bar{n}}} d(\Delta n) = \bar{n}$$

Средноквадратичното отклонение (флуктуацията) на  $n$  е  $\sqrt{\overline{(\Delta n)^2}} = \sqrt{\bar{n}}$ , а относителната флуктуация –

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta n)^2}}}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}}$$

Следователно последната намалява с увеличаване на  $\bar{n}$ .

**Задача 2.** Дадена е хомогенна система с обем  $V$ , състояща се от  $N$  частици, и нека  $v$  е обемът на малка част от нея (система) с  $n$  частици. Нека обемът  $v$  е в топлинен контакт с останалата част на системата (околната среда), но не може да обменя частици с нея. Намерете разпределението  $w(E)$  на енергията на частиците в обема  $v$ .

**Решение.** При топлинен контакт на системата с околната среда между тях може да се извършва топлообмен. За намиране на търсеното разпределение можем да приложим резултатите от предишната задача, като приемем, че енергията на системата и околната среда е пропорционална на броя на частиците в тях. Освен това ще приемем, че топлообменът между тях се извършва на малки равни количества (кванти) енергия  $\varepsilon$ . Разпределението на броя на квантите на системата намираме както по-горе, като накрая заместваме  $n$  с  $E/\varepsilon$ , а средният брой и дисперсията – съответно с  $\bar{E}/\varepsilon$  и въведем означението  $\Delta^2 = \varepsilon \bar{E}$

$$W(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \Delta^2}} e^{-\frac{(E - \bar{E})^2}{2\Delta^2}}$$

Да преминем към непрекъснато разпределение на енергията

$$dW(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta^2}} e^{-\frac{(E-\bar{E})^2}{2\Delta^2}} dE$$

Да намерим разпределението на частиците не по енергии, а във фазовото пространство на подсистемата. За целта фазовия обем записваме чрез плътността на състоянията  $g$ :  $dX = g(E)dE$

$$dW(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta^2} g(E)} e^{-\frac{(E-\bar{E})^2}{2\Delta^2}} dX$$

Да представим дясната страна във вида

$$dW(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta^2}} e^{-\frac{(E-\bar{E})^2}{2\Delta^2} - \ln g(E)} dX$$

Слабоизменящия се член  $\ln g$  развиваме в ред по  $E - \bar{E}$

$$\ln g(E) \approx \ln g(\bar{E}) + (E - \bar{E})[\ln g(\bar{E})]' + (1/2)(E - \bar{E})^2[\ln g(\bar{E})]''$$

Последният член в дясната страна, както и първият член в показателя на експонентата нарастват квадратично с отклонението от средната енергия. Ролята на тези два члена е да ограничат енергията на системата  $E$  в някакъв интервал около средната ѝ стойност и затова можем да не ги разглеждаме. Като въведем

абсолютната температура  $1/kT = [\ln g(\bar{E})]'$ , получаваме *разпределението на Гибс*

$$w(x) \sim e^{-E/kT}$$

Тук  $w(X) = dW(X)/dX$ . Ентропията на системата е  $dS/d\bar{E} = 1/kT$  или

$$S = k \ln g(\bar{E})$$

Следователно ентропията се определя от броя на състоянията на системата на

единица енергетичен интервал  $g = d\Gamma/d\bar{E}$ , където  $\Gamma$  е фазовият обем на системата. Величините  $\ln g$  и  $\ln \Gamma$  се отличават с  $\ln n$ . Наистина, в случая на идеален газ  $\Gamma \sim \bar{E}^{3n/2}$ ,

$$\ln g = \ln(d\Gamma/d\bar{E}) = \ln[(3n/2)\bar{E}^{3n/2-1}] = \ln[(3n/2)\bar{E}\Gamma] \approx \ln \Gamma + \ln(3n/2)$$

Следователно можем да заключим, че

$$S = k \ln \Gamma(\bar{E})$$

### Задачи за конкретни системи

**Задача 1.** Изведете термодинамичните свойства на класическия идеален газ с помощта на микроканоничния ансамбъл.

**Решение.** Хамилтонианът на газ от  $N$  частици с маси  $m$  има вид

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2$$

където  $p_i$  са компонентите на импулсите на частиците. Да пресметнем първо обема  $\Gamma(E)$  на фазовото пространство на точките с  $H \leq E$

$$\Gamma(E) = \frac{1}{N!} \int_{\text{phase space}} dp_1 dq_1 \dots dp_N dq_N$$

където множителят  $N!$  е въведен от Гибс за отстраняване на известния парадокс на Гибс и осигуряване на екстензивността на ентропията. Интегрирането по  $q$  се извършва непосредствено и дава множител  $V^N$ . Интегрирането по  $p$  дава обема на

$3N$ -мерна сфера  $\Gamma(R)$  с радиус  $R = \sqrt{2mE}$ , който при  $n \equiv 3N$  се дава с

$$\Gamma(R) = \int_{\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2 + \dots + \vec{p}_n^2 < R^2} dp_1 dp_2 \dots dp_n = C_n R^n$$

За да намерим константата  $C_n$  използваме тъждеството

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \int_{-\infty}^{\infty} dp_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dp_n e^{-(p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2)} = \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2} dp \right)^n = \pi^{n/2}$$

Лявата част на това тъждество може да бъде преобразувана така: нека  $\Omega(R) = d\Gamma(R)/dR$  е площта на повърхността на  $n$ -мерната сфера с радиус  $R$ . Тогава

$$I = \int_0^{\infty} dR \Omega(R) e^{-R^2} = \pi C_n \int_0^{\infty} dR R^{n-1} e^{-R^2} = \frac{1}{2} \pi C_n \int_0^{\infty} dt t^{n/2-1} e^{-t} = \frac{1}{2} \pi C_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)$$

където  $\Gamma(n/2)$  е гама-функцията. При  $n \rightarrow \infty$ ,  $\Gamma(n/2) \rightarrow (n/2 - 1)!$  Сравнението на двете предходни равенства дава

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!}$$

Следователно

$$\Gamma(E) = \frac{1}{N!} V^N \left[ \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{(3N/2)!} \right]$$

При намиране на ентропията  $S = k \ln \Gamma$ , използваме формулата на Стирлинг  $\ln N! \approx N \ln(N/e)$ , валидна за големи  $N$ ,

$$S(E, V) = k \ln \Gamma(E) = k \left[ \ln \frac{V^N}{N!} + \ln \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{(3N/2)!} \right] = k \left[ N \ln \frac{eV}{N} + \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi mE}{3N/2} \right]$$

Решаваме това уравнение спрямо енергията  $E$

$$E = N \frac{3k^2}{4\pi m} \left( \frac{N}{eV} \right)^{2/3} \exp\left( \frac{2S}{3Nk} \right)$$

Температурата е

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = \frac{2E}{3Nk} \quad \text{или} \quad E = \frac{3}{2} NkT$$

Оттук получаваме топлинния капацитет

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk$$

Налягането е

$$P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = \frac{2E}{3V} = \frac{NkT}{V}$$

Това е уравнението на състоянието на класическия идеален газ.

Тези пресмятания показват, че микроканоничният ансамбъл е неудобен за приложение. По-нататък ще въведем каноничния ансамбъл, който дава еквивалентни резултати, но е по-удобен за практически приложения.

**Задача 2.** Като използвате каноничното разпределение докажете обобщената теорема за равномерното разпределение:

$$\overline{X_i \frac{\partial H}{\partial X_i}} = kT \delta_i$$

**Решение.** За доказателство на това съотношение преобразуваме лявата му страна така

$$\overline{X_i \frac{\partial H}{\partial X_i}} = \int X_i \frac{\partial H}{\partial X_i} e^{A(F-H)} dX = -\frac{1}{\beta} \int X_i \frac{\partial H}{\partial X_i} \frac{\partial}{\partial H} e^{A(F-H)} dX = -\frac{1}{\beta} \int X_i \frac{\partial}{\partial X_i} e^{A(F-H)} dX$$

Да разгледаме само интеграла по  $X_i$  и да го интегрираме по части

$$\int X_i \frac{\partial}{\partial X_i} e^{A(F-H)} dX_i = X_i e^{A(F-H)} \Big|_{X_i=-\infty}^{X_i=+\infty} - \delta_i \int e^{A(F-H)} dX_i$$

Първият член в дясната страна на горното равенство е нула, защото в статистическата физика се разглеждат само системи, за които  $H \rightarrow +\infty$  при  $X_i \rightarrow \pm\infty$ . Наистина кинетичната енергия е пропорционална на квадрата на импулса, а потенциалната енергия нараства до безкрайност на границите на обема, в който се намира системата. Следователно експонентата изчезва в тези граници.

Вторият интеграл в дясната страна на горното равенство замества в интеграла в дясната страна на изходното равенство, с което той се свежда до условието за нормировка с точност до множител  $kT \delta_i$ . С това доказателството на теоремата е завършено.

**Задача 3.** Пресметнете топлинния капацитет на многоатомните газове, като използвате теоремата за равномерното разпределение.

**Решение.** Топлинният капацитет се дължи предимно на постъпателните, вибрационните и ротационните степени на свобода. Хамилтонианът на постъпателното и ротационното движение е чисто кинетичен, а този на вибрационното движение се състои от квадратична по обобщените импулси  $p$  кинетична енергия  $K$  и квадратична по обобщените координати  $q$  потенциална енергия  $U$ . От теоремата за равномерното разпределение и теоремата на Ойлер за хомогенните функции, получаваме

$$q \frac{\partial H}{\partial q} = q \frac{\partial U}{\partial q} = U_i = \frac{1}{2} kT, \quad p \frac{\partial H}{\partial p} = p \frac{\partial K}{\partial p} = K_i = \frac{1}{2} kT$$

където  $K_0$  е кинетичната енергия на кое да е от трите вида движения, а  $U_0$  е потенциалната енергия на вибрационното движение. И двете енергии са за една степен на свобода.

Да разгледаме многоатомен газ с молекули от  $s$  атома. Всяка молекула има три постъпателни,  $n_r$  ротационни и  $n_v$  вибрационни степени на свобода, като сумата им е равна на  $3s$ :  $3 + n_r + n_v = 3s$ . Следователно средната енергия на една молекула е

$$\varepsilon = 3 \frac{1}{2} kT + n_r \frac{1}{2} kT + n_v kT = \left[ 3 + n_r + 2(3s - 3 - n_r) \right] \frac{1}{2} kT = (6s - 3 - n_r) \frac{1}{2} kT$$

Оттук можем да намерим топлинните капацитети  $C_V$  и  $C_P$

$$C_V = (6s - 3 - n_r) \frac{1}{2} Nk \quad C_P = C_V + Nk = (6s - 1 - n_r) \frac{1}{2} Nk$$

$$\gamma = C_P / C_V = (6s - 1 - n_r) / (6s - 3 - n_r)$$

За линейни молекули  $n_r = 2$  и

$$\varepsilon = (6s - 5) \frac{1}{2} kT \quad C_V = (6s - 5) \frac{1}{2} Nk \quad C_P = 3(2s - 1) \frac{1}{2} Nk \quad \gamma = C_P / C_V = 3(2s - 1) / (6s - 5)$$

За нелинейни молекули  $n_r = 3$  и

$$\varepsilon = 3(s - 1) kT \quad C_V = 3(s - 1) Nk \quad C_P = (3s - 2) Nk \quad \gamma = C_P / C_V = (3s - 2) / (3s - 3)$$

Предсказанията на тези формули се потвърждават експериментално само за едноатомните газове. При многоатомните газове тези формули дават по-големи стойности в сравнение с експеримента. Това отклонение може да се обясни задоволително в квантовата статистическа физика.

**Задача 4.** Пресметнете приноса на ротационните и вибрационната степени на свобода към топлинния капацитет на двуатомни идеални газове в случая на молекули от различни атоми, като използвате класическото канонично разпределение. Броят на молекулите на газа е  $N$ , инерчният им момент е  $I$ , а честотата на собствените вибрации е  $\omega$ .

Забележка: В приближението на отсъствие на взаимодействие между трансляционните, ротационните, вибрационните и електронните степени на свобода, интегрирането в статистическия интеграл по променливите на различните степени на свобода може да се извърши независимо. Тогава статистическият интеграл може да се разбие на произведение от членове, отнасящи се до различните степени на свобода:  $Z = (1/N!) (Z_t Z_r Z_v Z_e)^N$ , където  $Z_t$ ,  $Z_r$ ,  $Z_v$  и  $Z_e$  са трансляционният, ротационният, вибрационният и електронният принос (на 1 молекула) към статистическия интеграл.

**Решение.** Ротационният принос към статистическия интеграл е

$$Z_r = \int e^{-H_r/kT} dX$$

Хамилтонианът на ротационното движение  $H_r$  е равен на кинетичната енергия на това движение

$$H_r = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right)$$

където  $\theta$  и  $\varphi$  са сферичните ъгли, а  $p_\theta$  и  $p_\varphi$  са обобщените импулси, спрегнати на тези ъгли. Тогава

$$Z_r = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi \exp \left[ -\frac{1}{2IkT} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) \right]$$

Интегрирането по  $\varphi$  дава  $2\pi$ . Интегрирането по  $p_\theta$  дава  $(2\pi IkT)^{1/2}$ . Интегрирането по  $p_\varphi$  дава  $(2\pi IkT)^{1/2} \sin \theta$ . Оставащият интеграл по  $\theta$  дава 2. Следователно

$$Z_v = 8\pi^2 kT$$

Тогава ротационният принос към свободната енергия, вътрешната енергия и топлинния капацитет е

$$F = -NkT \ln Z_v = -NkT \ln(8\pi^2 kT), \quad U = -T^2 \frac{\partial F}{\partial T} = NkT, \quad C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk$$

Този резултат получихме по-горе с използване на теоремата за равномерното разпределение.

Вибрационният принос към статистическия интеграл е

$$Z_v = \int e^{-H_v/kT} dX$$

Хамилтонианът на вибрационното движение  $H_v$  е равен на сумата от кинетичната и потенциалната енергия на това движение

$$H_v = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2}$$

където  $p$  и  $q$  са съответно обобщеният импулс и координата на вибрационното движение. Имаме

$$Z_v = \int e^{-\frac{1}{kT} \left( \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} \right)} dp dq$$

Интегрирането по  $p$  дава  $(2\pi mkT)^{1/2}$ , а интегрирането по  $q$  дава  $(2\pi kT/m\omega^2)^{1/2}$ .  
Следователно

$$Z_v = 2\pi kT/\omega$$

Тогава вибрационният принос към свободната енергия, вътрешната енергия и топлинния капацитет е

$$F = -NkT \ln Z_v = -NkT \ln(2\pi kT/\omega), \quad U = -T^2 \frac{\partial F}{\partial T} = NkT, \quad C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk$$

Този резултат получихме по-горе с използване на теоремата за равномерното разпределение.

**Задача 5.** Изведете електричните свойства на идеален газ, чиито молекули имат постоянни електрични диполни моменти, като използвате каноничното разпределение. Броят на молекулите в газа е  $N$ , а диполният момент на молекулите е  $\mu$ .

Забележка: Електричните явления в диелектрици са свързани главно с поява или изменение на поляризацията им  $\mathbf{P}$  в електрично поле  $\mathbf{E}$ . За изотропни диелектрици в слаби полета съществува линейната връзка  $\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}$ , където скаларното свойство  $\chi$  е диелектричната възприемчивост. Тези явления се дължат на диполния момент на частиците или, при отсъствие на такъв, на изменение на електронната плътност и възникване на диполен момент под действие на електрично поле (параелектричество). В редица вещества е възможно съществуване на  $\mathbf{P} \neq 0$  в отсъствие на електрично поле (феро- и антифероелектричество).

**Решение.** В случая на идеален газ от молекули с постоянни диполни моменти  $\mu$ , хамилтонианът  $H_1$  на един дипол се състои от кинетичната енергия на ротационното му движение и потенциалната му енергия в електричното поле:

$$H_1 = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) - \mu E \cos \theta$$

където  $\theta$  е ъгълът между  $\mu$  и  $E$ . Статистическият интеграл  $Z_1$  на една частица е

$$Z_1 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi \exp \left[ -\frac{1}{2IkT} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) + \alpha \cos \theta \right]$$

където  $\alpha = \mu E / kT$ . Интегрираме по  $p_\theta$ ,  $p_\varphi$  и  $\varphi$  и получаваме

$$Z_1 = 4\pi^2 kT \int_{-1}^1 e^{\alpha x} \sin \theta d\theta$$

Полагаме  $x = \cos \theta$  и получаваме

$$Z_1 = 4\pi^2 kT \int_{-1}^1 e^{\alpha x} dx = 4\pi^2 kT \frac{1}{\alpha} (e^\alpha - e^{-\alpha}) = 8\pi^2 kT \frac{\text{sh} \alpha}{\alpha}$$

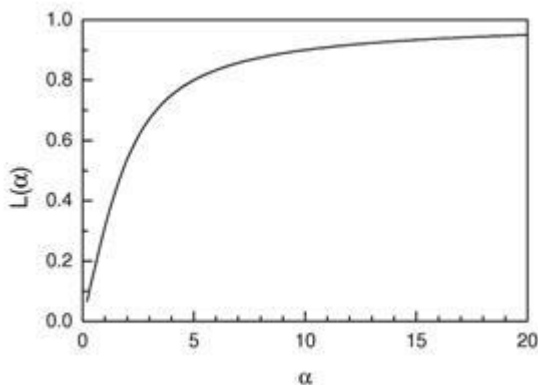
Свободната енергия на единица обем намираме от статистическия интеграл на единица обем  $z = Z_1^n$

$$f = -kT \ln z = -nkT \ln Z_1 = -nkT \left[ \ln \left( kT \frac{\text{sh} \alpha}{\alpha} \right) + \text{const} \right]$$

Оттук пресмятаме поляризацията

$$P = - \left( \frac{\partial f}{\partial E} \right)_T = n\mu \left( \text{cth} \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) \equiv n\mu L(\alpha)$$

където  $L(\alpha) = \text{cth} \alpha - 1/\alpha$  е функцията на Ланжевен.



В частния случай на слаби полета

( $\mu E \ll kT$ , т.е.  $\alpha \ll 1$ ) използваме разложението  $\text{cth}(\alpha) = 1/\alpha + \alpha/3 - \alpha^3/45 + \dots$ ,  $L(\alpha) = \alpha/3 - \alpha^3/45 + \dots$  и получаваме ( $P = n\bar{\mu}$ )

$$P = \frac{n\mu^2}{3kT} E, \quad \bar{\mu} = \frac{\mu^2}{3kT} E, \quad \chi = \frac{P}{E} = \frac{n\mu^2}{3kT} \propto \frac{1}{T}$$

Диелектричната проникваемост на диелектрика е

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi) = \varepsilon_0 \left( 1 + \frac{n\mu^2}{3kT} \right)$$

Да пресметнем ентропията, свързана с поляризацията на диелектрика. От уравнението за диференциала на свободната енергия на единица обем от диелектрика  $df = -s dT - P dE$  следва

$$s = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_E = nk \ln \frac{2 \operatorname{sh} \alpha}{\alpha} - nkT \left( \frac{\partial \ln(2 \operatorname{sh} \alpha / \alpha)}{\partial \alpha} \right) \frac{d\alpha}{dT} = nk \ln \frac{2 \operatorname{sh} \alpha}{\alpha} - nk \alpha L(\alpha)$$

В случая на слаби полета ( $\mu E \ll kT$ , т.е.  $\alpha \ll 1$ ) използваме, че  $L(\alpha) \approx \alpha/3$ ,  $\operatorname{sh} \alpha \approx \alpha + \alpha^3/6$ ,  $\ln(1 + \alpha^2/6) \approx \alpha^2/6$ , и получаваме

$$s = s_0(T) - \frac{nk}{6} \left( \frac{\mu E}{kT} \right)^2$$

Следователно ориентирането на диполните моменти по полето води до намаляване на ентропията на системата.

Поляризацията може да се получи и по друг начин. В отсъствие на електрично поле всички направления на дипола са равновероятни. Така, вероятността той да има направление в телесен ъгъл  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$  е пропорционална на този ъгъл. Естествено е да приемем, че в електрично поле вероятността за ориентация на дипола в телесен ъгъл  $d\Omega$  ще се определя от болцмановото разпределение:

$$w(\theta) d\Omega = A e^{\alpha \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi$$

Множителят  $A$  се определя от нормировката

$$\int w(\theta) d\Omega = A \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{\alpha \cos \theta} \sin \theta d\theta = 1$$

откъдето

$$A = \frac{1}{4\pi} \frac{\alpha}{\operatorname{sh} \alpha}$$

Поляризацията е  $P = n\bar{\mu}$ , където

$$\bar{\mu} = \int \mu \cos \theta w(\theta) d\Omega = \frac{\mu \alpha}{2 \operatorname{sh} \alpha} \int_0^\pi \cos \theta e^{\alpha \cos \theta} \sin \theta d\theta = \frac{\mu \alpha}{2 \operatorname{sh} \alpha} \frac{d}{d\alpha} \left( \int_{-1}^1 e^{\alpha x} dx \right) = \mu L(\alpha)$$

Ако частиците нямат собствен диполен момент, то той може да възникне в електрично поле в резултат на деформация на електронната им плътност. В случая поляризацията и диелектричната възприемчивост практически не зависят от температурата.

**Задача 6.** Докажете, че в чисто класическите системи не може да има диа-, пара- или колективен магнетизъм, т.е. магнетизмът е чисто квантово явление (теорема на Бор - Ван Леевен).

Забележка: Магнетизмът на веществата е поява или изменение на намагнитването им  $\mathbf{M}$  в магнитно поле  $\mathbf{H}$ . За изотропни вещества в слаби полета съществува линейната връзка  $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$ , където скаларното свойство  $\chi$  е магнитната възприемчивост. Магнетизмът се дължи на спина на частиците (парамагнетизъм) или, при отсъствие на такъв, на изменение на орбиталния им момент под действие на магнитно поле (диамагнетизъм). В редица вещества е възможно съществуване на  $\mathbf{M} \neq 0$  в отсъствие на магнитно поле (феро-,



фери-, антиферо- и т.н. магнетизъм). Възможен е магнетизъм, дължащ се на магнитния момент на ядрата на атомите; той е сравнително слаб и обикновено не се разглежда.

**Решение.** За да докажем, че магнетизмът е чисто квантово явление, изхождаме от класическия хамилтониан  $H_1$  на магнитен момент  $\mu$  в магнитно поле  $\mathbf{H}$ :  $H_1 = -\mu \cdot \mathbf{B}$ . Средната стойност на  $\mu$  е

$$\bar{\mu} = \frac{1}{Z_1} \int \mu e^{-\beta H_1} dX = -\frac{1}{Z_1} \int \frac{\partial H_1}{\partial \mathbf{B}} e^{-\beta H_1} dX = -\frac{1}{\beta Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \mathbf{B}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \mathbf{B}},$$

където  $Z_1$  е статистическият интеграл на една частица. Хамилтонианът на частицата в магнитно поле е  $H_1 = (1/2m)(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2$ , където  $\mathbf{A}$  е векторният потенциал на магнитното поле.

Да пресметнем частта от статистическия интеграл, в която влиза магнитното поле,

$$\int e^{-(\beta/2m)(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2} d\mathbf{p}$$

Интегрирането по компонентите на импулса се извършва от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Ако извършим смяна на променливите  $\mathbf{p}' = \mathbf{p} + e\mathbf{A}$ , границите на интегриране остават същите, но интегралът престава да зависи от магнитното поле. Следователно средният магнитен момент е нула.

**Задача 7.** Изведете магнитните свойства на идеален газ, чиито молекули имат постоянни магнитни диполни моменти, като използвате каноничното разпределение. Броят на молекулите в газа е  $N$ , а диполният момент на молекулите е  $\mu$ .

**Решение.** Тази задача е аналогична на задачата за електричните свойства на идеален газ.

## III. Квантова статистическа физика

### Задачи за конкретни системи

**Задача 1.** Направете оценка на характерните енергии на електронното, вибрационното и ротационното движение на двуатомна молекула.

**Решение.** Преди всичко предполагаме, че постъпателното движение на молекулата е изключено чрез преминаване към движение спрямо центъра на масата и нека  $m_0$  е приведената маса на молекулата. Тогава разликите между първото възбудено и основното енергетично ниво за вибрационното и ротационното движение на молекулата е равна на

$$\Delta\varepsilon_v = \hbar\omega_v = \hbar\sqrt{\frac{\kappa}{m_0}}, \quad \Delta\varepsilon_r = \frac{\hbar^2}{I} = \frac{\hbar^2}{m_0 a^2},$$

където  $\kappa$  е коефициентът на еластичната възвръщаща сила,  $a$  е равновесното разстояние между атомите на молекулата, а  $I = m_0 a^2$  е инерчният момент на молекулата спрямо ос през центъра на масите перпендикулярно на оста  $y$ .

Енергията на основното електронно възбуждение на молекулата е равна на

$$\Delta\varepsilon_e \approx \frac{\hbar^2}{m_e a^2},$$

където  $m_e$  е масата на електрона;  $\Delta\varepsilon_e \sim 10$  eV.

За да свържем трите енергии една с друга забелязваме, че енергията на дисоциация на молекулата е от порядъка на  $\kappa a^2$ . От друга страна енергията на йонизация е от порядъка на  $\Delta\varepsilon_e$ . Тъй като двете енергии са свързани с разрушаването на молекулата, то те са от един и същ порядък:

$$\kappa a^2 \approx \frac{\hbar^2}{m_e a^2}.$$

Изключвайки коефициента  $\kappa$  от формулата за  $\Delta\varepsilon_e$ , получаваме

$$\Delta\varepsilon_e : \Delta\varepsilon_v : \Delta\varepsilon_r = 1 : \left(\frac{m_e}{m_0}\right)^{1/2} : \frac{m_e}{m_0} \approx 1 : 10^{-2} : 10^{-4},$$

където е положено  $m_e/m_0 \sim 10^{-4}$ . Характерните температури, отговарящи на тези енергии за съответно  $10^5$ ,  $10^3$  и  $10$  K.

**Задача 2.** Намерете ротационния принос към топлинния капацитет на двуатомен идеален газ, състоящ се от еднакви атоми.

**Решение.** В случая на някои двуатомни газове от молекули от еднакви атоми, напр. молекулния водород  $H_2$ , измерената температурна зависимост на  $C_V$  не отговаря на тази, изведена за двуатомни молекули, състоящи се от различни атоми. Обяснението на това несъответствие е, че за двуатомни молекули от еднакви атоми трябва да се отчете тъждествеността на атомите. Пълната вълнова функция на молекулата на водорода може приближено да се представи като произведение на няколко вълнови функции – електронна, трансляционна, вибрационна, ротационна и на ядрените спинове. От тях електронната, трансляционната и вибрационната

вълнови функции са симетрични спрямо пермутация на ядрата. Тогава пълната вълнова функция антисиметрична, когато произведението на ротационната вълнова функция и тази на ядрените спинове е антисиметрично. Тъй като ядрата на  $H_2$  имат спин  $1/2$ , то сумарният спин може да е  $0$  (синглетно състояние) или  $1$  (триплетно състояние). На синглетното състояние отговаря антисиметрична вълнова функция на ядрените спинове, а на триплетното – три симетрични такива вълнови функции. Ако ядрата на  $H_2$  са в синглетно състояние, той се нарича *параводород*, а ако са в триплетно състояние – *ортоводород*. Може да се покаже, че ротационната вълнова функция, която се характеризира с квантови числа  $l$  и  $m$ , при пермутацията на ядрата е симетрична за четни  $l$  и антисиметрична за нечетни  $l$ . Следователно пълната вълнова функция е антисиметрична в параводорода при ротационни състояния с четно  $l$ , а в ортоводорода – само с нечетни  $l$ . Тогава ротационната статистическа сума е

$$Z_r = g_{\text{par}} Z_r^{\text{par}} + g_{\text{or}} Z_r^{\text{or}}$$

$$Z_r^{\text{par}} = \sum_{K=0,2,4,\dots} (2K+1) \exp\left[-\beta \frac{\hbar^2}{2I} K(K+1)\right], \quad Z_r^{\text{or}} = \sum_{K=1,3,5,\dots} (2K+1) \exp\left[-\beta \frac{\hbar^2}{2I} K(K+1)\right]$$

където  $g_{\text{par}} = 1$  и  $g_{\text{or}} = 3$ . Оттук може да се пресметне ротационният топлинен капацитет

$$C_r = k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta^2} \ln(g_{\text{par}} Z_r^{\text{par}} + g_{\text{or}} Z_r^{\text{or}})$$

Отношението на броя на орто- и парамолекули на водорода можем да намерим, като отчетем, че броят на молекулите на ротационно ниво  $K$  се дава от разпределението на Болцман:  $N(K) = (g/K) \exp(-\beta \epsilon(K))$ . Тогава  $N_{\text{par}} = g_{\text{par}} Z_r^{\text{par}} / Z$ ,  $N_{\text{or}} = g_{\text{or}} Z_r^{\text{or}} / Z$  и следователно

$$x = \frac{N_{\text{or}}}{N_{\text{par}}} = \frac{g_{\text{or}} Z_r^{\text{or}}}{g_{\text{par}} Z_r^{\text{par}}}$$

При  $T \rightarrow 0$  имаме  $x \rightarrow 9 \exp(-\hbar^2 / IkT) \rightarrow 0$  и целият водород преминава в парасъстояние. При  $T \rightarrow \infty$   $x \rightarrow 3$ ; тази граница се постига още при  $T \gg T_r = \hbar^2 / 2kI \sim 10-100$  К. Експериментално измереното  $x$  запазва стойност  $3$  при много ниски температури, поради малката вероятност за изменение на сумарния ядрен спин при удари на молекули. Тогава, вместо от горната формула, топлинният капацитет ще се описва от формулата

$$C_r = g_{\text{par}} k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta^2} \ln Z_r^{\text{par}} + g_{\text{or}} k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta^2} \ln Z_r^{\text{or}}$$

Тъй като при  $T \rightarrow 0$  имаме  $Z_r^{\text{par}} \rightarrow 9 \exp(-\beta \hbar^2 / I)$ ,  $Z_r^{\text{or}} \rightarrow 1$  то  $C_r = 0$  и газът ще се държи като едноатомен. Този резултат отговаря на експериментално наблюдавания нискотемпературен  $C_r$ , много по-малък от този, пресметнат от формулата по-горе.

**Задача 3.** Намерете електронния принос към топлинния капацитет на идеален газ от двуатомни молекули, в които има възбудено електронно ниво  $\epsilon_1$ , което е разположено на  $\Delta \epsilon \sim kT$  над основното ниво  $\epsilon_0$ , но е достатъчно изолирано

от по-горните нива. Кратността на израждането на двете нива е  $g_0$  и  $g_1$ , а броят на молекулите на газа е  $N$ . Забележка: пример за такава молекула е NO с  $\Delta\varepsilon \approx 15$  meV.

**Решение.** Електронният принос към статистическата сума на една молекула, свободната енергия, вътрешната енергия е

$$Z_1 = g_0 \exp(-\beta\varepsilon_0) + g_1 \exp(-\beta\varepsilon_1) = \exp(-\beta\varepsilon_0) [g_0 + g_1 \exp(-\beta\Delta\varepsilon)],$$

$$F_1 = -N(1/\beta) \ln Z_1 = N\varepsilon_0 - N(1/\beta) \ln [g_0 + g_1 \exp(-\beta\Delta\varepsilon)],$$

$$U_1 = \partial(\beta F_1) / \partial \beta = N\varepsilon_0 + N g_1 \Delta\varepsilon / [g_0 + g_1 \exp(-\beta\Delta\varepsilon)].$$

Топлинният капацитет е  $C_v = \partial U_1 / \partial T = -k\beta^2 \partial U_1 / \partial \beta$  или

$$C_v = \frac{(\Delta\varepsilon / kT)^2}{[1 + (g_0 / g_1) \exp(\beta\Delta\varepsilon)] [1 + (g_1 / g_0) \exp(-\beta\Delta\varepsilon)]}.$$

При  $T \rightarrow \infty$  и  $T \rightarrow 0$  топлинният капацитет  $C_v \rightarrow 0$ , като има максимум при  $\Delta\varepsilon \approx kT$ .

Средният брой на молекулите на ниво 0 и 1 е

$$N_0 / N = g_0 / (g_0 + g_1 \exp(-\beta\Delta\varepsilon)),$$

$$N_1 / N = g_1 \exp(-\beta\Delta\varepsilon) / (g_0 + g_1 \exp(-\beta\Delta\varepsilon)).$$

**Задача 4.** Намерете средният магнитен момент на система от невзаимодействащи магнитни моменти  $\mu$  на частици, дължащи се на спина на електроните им. Ще предположиме пълен спин на частиците  $s = 1/2$ . Намерете средните числа на заселеност на двете нива.

**Решение.** Хамилтонианът на един спин в магнитно поле е  $H_1 = -\mu \cdot B$ . В магнитно поле се сваля двукратното израждане на едночастичното ниво по проекцията на спина и то се разцепва на две нива с енергия  $E = \pm \mu_B B$ , където  $\mu_B = e\hbar / 2m$  е магнетонът на Бор. Статистическата сума на един спин е

$$Z_1 = e^{\beta\mu_B B} + e^{-\beta\mu_B B} = 2 \operatorname{ch}(\beta\mu_B B).$$

Свободната енергия на единица обем е

$$f = -(n/\beta) \ln Z_1 = -(n/\beta) \ln [2 \operatorname{ch}(\beta\mu_B B)],$$

където  $n = N/V$  е броят на моментите в единица обем. Намагнитването и средният магнитен момент са

$$M = -\left(\frac{\partial f}{\partial B}\right)_T = (n/\beta) \frac{\partial}{\partial B} \ln [2 \operatorname{ch}(\beta\mu_B B)] = n\mu_B \operatorname{th}\left(\frac{\mu_B B}{kT}\right), \quad \bar{\mu} = \mu_B \operatorname{th}\left(\frac{\mu_B B}{kT}\right).$$

При слаби полета  $\mu_B B \ll kT$ ,  $\operatorname{th}(\mu_B B / kT) \approx \mu_B B / kT$  и следователно

$$M = n\mu_B^2 B / kT \equiv C/T \quad (\text{закон на Кюри}).$$

Нека  $N = N_1 + N_2$ , където  $N_1$  и  $N_2$  са заселеностите съответно на долното и горното ниво. Имаме  $N_1 \sim e^{\beta\mu_B B}$  и  $N_2 \sim e^{-\beta\mu_B B}$ , откъдето следва

$$N_1 / N = e^{\beta\mu_B B} / (e^{\beta\mu_B B} + e^{-\beta\mu_B B}), \quad N_2 / N = e^{-\beta\mu_B B} / (e^{\beta\mu_B B} + e^{-\beta\mu_B B}).$$

**Задача 5.** Намерете температурната зависимост на намагнитването и магнитната възприемчивост на феромагнетик, чиито магнитни свойства се дължат на взаимодействащи си локализирани магнитни моменти. Използвайте приближението на ефективното поле.

**Решение.** В термодинамиката магнитната възприемчивост може да се намери чрез метода на средното поле.

В парамагнитната фаза локализираните магнитни моменти си взаимодействат с обменни сили, които могат да се опишат с помощта на някакво *ефективно магнитно поле* (*самосъгласувано поле, средно поле, молекулно поле, поле на Вайс* (1907))  $\mathbf{H}_M = \lambda \mathbf{M}$ . Това поле се добавя към външното магнитно поле  $\mathbf{H}$  в закона на Кюри  $\mathbf{M} = \chi_p (\mathbf{H} + \mathbf{H}_M)$ ,  $\chi_p = C/T$ . Имаме

$$\mathbf{M} = \chi_p (\mathbf{H} + \lambda \mathbf{M}), \quad \chi = M/H = C/(T - C\lambda), \quad \chi = \frac{C}{T - T_c},$$

където  $T_c = C\lambda$ . Последната формула е *законът на Кюри-Вайс*, в който  $T_c$  се нарича *температура на Кюри*. Този закон отговаря на експеримента при  $T \gg T_c$ . Близко до  $T_c$

$$\chi = \frac{C}{(T - T_c)^\nu}, \quad \nu \approx 1.33.$$

При квантовото разглеждане на феромагнетизма изхождаме от хамилтониана на системата от взаимодействащи електрони на даден атом, молекула или йон и преобразуваме обменното взаимодействие във вид на взаимодействие между спинове, т.нар. *хамилтониан на Хайзенберг* (Дирак, Хайзенберг, 1926):

$$H = - \sum_{i,j=1}^N J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B \mathbf{B} \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i$$

Тук  $N$  е броят на частиците на системата,  $\mathbf{S}_i$  е спинът на  $i$ -тата частица,  $J_{ij}$  е обменният интеграл (за феромагнетици  $J_{ij} > 0$ , а за антиферомагнетици  $J_{ij} < 0$ ),  $g$  е факторът на Ланде, а  $\mathbf{B} \approx \mu_0 \mathbf{H}$ . Решаването на уравнението на Шрьодингер с такъв нелинеен хамилтониан е трудна задача. Тя може да се опрости чрез *линеаризация*, състояща се в замяна на единия от спиновете в квадратичния член с неговото средно и приемане на един и същ обменен интеграл  $J$  с  $\nu$  най-близки съседи на даден спин (напр.  $\nu = 6$  за спинове в кубична решетка)

$$H \approx - \sum_{i,j=1}^N J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \bar{\mathbf{S}}_j - g\mu_0 \mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i = -g\mu_0 \mu_B (\mathbf{H} + \mathbf{H}_M) \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i \equiv -g\mu_0 \mu_B \mathbf{H}_{eff} \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i,$$

където

$$\mathbf{H}_M = \frac{\nu J}{g\mu_0 \mu_B} \bar{\mathbf{S}}_j$$

е *молекулното поле* (*поле на Вайс*). Ясно е, че

$$\mathbf{H}_M = \lambda \mathbf{M}, \quad \lambda = \frac{\nu J}{g^2 \mu_0^2 \mu_B^2 n},$$

където  $\lambda$  е константата на Вайс, а  $n$  е броят на частиците в единица обем. Оттук можем да получим и закона на Кюри-Вайс, описващ  $\chi(T)$  в околност на  $T_c$ .

В статистическата физика за изследване на магнитните свойства на системата изхождаме от вече получения израз за намагнитеността на парамагнетик (вж. лекциите), в който замества пълния момент  $J$  със спина  $S$ , а магнитното поле - с ефективното магнитно поле

$$M = n g \mu_B S B \left( \frac{g \mu_0 \mu_B S}{kT} (H + \lambda M) \right)$$

При  $T \gg T_c$  имаме  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $\text{cth} \alpha \approx 1/\alpha + \alpha/3$ ,  $B(\alpha) \approx ((S+1)/S)(\alpha/3)$  и

$$M = n g \mu_B S \left( \frac{S+1}{S} \frac{g \mu_0 \mu_B S}{3kT} (H + \lambda M) \right)$$

Въвеждаме  $T_c = n g^2 \mu_0^2 \mu_B^2 S(S+1) \lambda / 3k$  и преобразуваме горния израз до вида

$$M = \frac{C}{T - T_c} H$$

откъдето достигаме отново до закона на Кюри-Вайс ( $T_c = C/\lambda$ )

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}$$

При  $T < T_c$  магнитната възприемчивост е безкрайност, което отговаря на възникване на спонтанна намагнитеност на системата. Да намерим температурната зависимост на намагнитеността в този температурен диапазон. За целта полагаме  $H = 0$  в израза за  $M$

$$M = n g \mu_B S B \left( \frac{g \mu_0 \mu_B S}{kT} \lambda M \right)$$

Оттук можем да намерим  $M$  в явен вид само в два частни случая.

Частен случай на  $T = 0$ :  $\alpha \rightarrow \infty$ ,  $\text{cth} \alpha \rightarrow 1$ ,

$$B(\alpha) = \frac{2S+1}{2S} \text{cth} \frac{2S+1}{2S} \alpha - \frac{1}{2S} \text{cth} \frac{\alpha}{2S} \rightarrow \frac{2S+1}{2S} - \frac{1}{2S} = 1$$

и

$$M_1 = n g \mu_B S$$

Частен случай на  $T \rightarrow 0$ :  $\alpha \rightarrow \infty$ ,

$$\text{cth} \alpha = (e^\alpha + e^{-\alpha}) / (e^\alpha - e^{-\alpha}) = (1 + e^{-2\alpha}) / (1 - e^{-2\alpha}) \approx (1 + e^{-2\alpha})^2 \approx 1 + 2e^{-2\alpha}$$

$$B(\alpha) = \frac{2S+1}{2S} \text{cth} \frac{2S+1}{2S} \alpha - \frac{1}{2S} \text{cth} \frac{\alpha}{2S} \rightarrow \frac{2S+1}{2S} \left( 1 + 2e^{-\frac{2S+1}{S}\alpha} \right) - \frac{1}{2S} \left( 1 + 2e^{-\frac{\alpha}{S}} \right) \approx 1 - \frac{1}{S} e^{-\frac{\alpha}{S}}$$

и

$$M \approx M_0 \left( 1 - \frac{1}{S} e^{-\frac{E_0 \mu_B S M_0}{kT}} \right)$$

Този резултат противоречи на експерименталните данни, съгласно които

$M - M_0 \sim T^{3/2}$  (закон на Блох).

Частен случай  $T \rightarrow T_c$ :  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $\text{cth} \alpha \approx 1/\alpha + \alpha/3 - \alpha^3/45$ ,

$$B(\alpha) = \frac{2S+1}{2S} \left[ \frac{1}{\frac{2S+1}{2S} \alpha} + \frac{2S+1}{2S} \frac{\alpha}{3} - \left( \frac{2S+1}{2S} \right)^3 \frac{\alpha^3}{45} \right] - \frac{1}{2S} \left[ \frac{1}{\frac{1}{2S} \alpha} + \frac{1}{2S} \frac{\alpha}{3} - \left( \frac{1}{2S} \right)^3 \frac{\alpha^3}{45} \right]$$

$$= \frac{S+1}{S} \frac{\alpha}{3} - \frac{(2S+1)^4 - 1}{(2S)^4} \frac{\alpha^3}{45}$$

и

$$M = n g \mu_B S \left[ \frac{S+1}{S} \frac{g \mu_B \mu_B S \lambda M}{3kT} - \frac{(2S+1)^4 - 1}{(2S)^4} \frac{(g \mu_B \mu_B S \lambda M)^5}{45kT} \right]$$

Въвеждаме  $T_c = n g^2 \mu_B^2 S(S+1) \lambda / 3k$  и получаваме

$$\frac{M}{M_s} = \frac{T_c}{T} \frac{M}{M_s} - \left( \frac{T_c}{T} \right)^5 \left( \frac{M}{M_s} \right)^5,$$

откъдето

$$M = \sqrt{T_c - T}$$

в околност на  $T_c$ , което отговаря добре на експерименталните данни.

**Задача 6.** Намерете температурната зависимост на намагнитването и топлинния капацитет на феромагнетик, чиито магнитни свойства се дължат на взаимодействащи си локализиращи магнитни моменти във възлите на решетка. Използвайте приближението на ефективното поле.

**Решение.** Метод на Брег-Уилямс (1934). Изхождаме от микроскопичен модел на спинове  $1/2$ , разположени по възлите на правилна кристална решетка (модел на Изинг). Да разгледаме състояние с  $N_+$  броя спинове "нагоре" и  $N_-$  броя спинове "надолу", като  $N_+ + N_- = N$  е пълният брой на възлите на решетката. Броят на начините за реализация на такова състояние е

$$\Gamma = \frac{N!}{N_+! N_-!}$$

Да използваме приближението на средното поле. Тогава спиновете могат да се разглеждат като невзаимодействащи един с друг и ентропията на системата може да се запише с използване на формулата на Стирлинг така

$$S = k \ln \Gamma = k \ln \frac{N!}{N_+! N_-!} = -k \left( N_+ \ln \frac{N_+}{N} + N_- \ln \frac{N_-}{N} \right)$$

Да въведем параметър на далечния порядък  $\eta$  за феромагнетика, дефиниран с  $\eta = M / M_s$ , където  $M = \mu_B (N_+ - N_-) / V$ ,  $M_s = \mu_B N / V$ ; в подредено състояние  $\eta = 1$ , а в статистичен безпорядък  $\eta = 0$ . Тогава

$$\eta = \frac{N_+ - N_-}{N}, \quad \frac{N_+}{N} = \frac{1 + \eta}{2}, \quad \frac{N_-}{N} = \frac{1 - \eta}{2}$$

и

$$S = -kN \left( \frac{1 + \eta}{2} \ln \frac{1 + \eta}{2} + \frac{1 - \eta}{2} \ln \frac{1 - \eta}{2} \right)$$

Да пресметнем енергията на спиновата система в случая на кубична решетка. Нека  $N_{++}$ ,  $N_{--}$  и  $N_{+-}$  е средният брой на двойките спинове, насочени "нагоре", "надолу" и антипаралелно. Тогава енергията на спиновете е

$$E = -J(N_{++} + N_{--} - N_{+-})$$

Ако с  $z$  означим броят на най-близките съседи на всеки спин, то

$$N_{++} + N_{--} + N_{+-} = \frac{1}{2} zN$$

Ако считаме, че вероятността на съседния възел да има спин с дадена посока не зависи от посоката на спина на дадения възел, то

$$N_{++} = \frac{1}{2} z N_+ \frac{N_+}{N} = \frac{1}{8} z N (1+\eta)^2, \quad N_{--} = \frac{1}{2} z N_- \frac{N_-}{N} = \frac{1}{8} z N (1-\eta)^2,$$

$$N_{+-} = \frac{1}{2} z N_+ \frac{N_-}{N} = \frac{1}{8} z N (1-\eta^2),$$

тъй като  $N_+/N$  и  $N_-/N$  са вероятностите на някакъв възел да има спин "нагоре" или "надолу".

Отбелязваме, че бихме могли да въведем параметър на близкия порядък  $\eta' = N_{++} / (1/2)zN$ , но в случая очевидно  $\eta' = (N_+/N)^2 = \eta^2$ , т.е. той се определя от параметъра на далечния порядък. С други думи, в метода на Брег-Уилямс се пренебрегват близките (локалните) корелации.

За енергията на системата спинове получаваме

$$E = -\frac{1}{2} z N J \eta^2,$$

а за свободната енергия –

$$F = E - TS = -\frac{1}{2} z N J \eta^2 + Nk \left( \frac{1+\eta}{2} \ln \frac{1+\eta}{2} + \frac{1-\eta}{2} \ln \frac{1-\eta}{2} \right).$$

В състояние на равновесие  $(\partial F / \partial \eta)_T = 0$  и следователно

$$\frac{zJ}{kT} \eta = \frac{1}{2} \ln \frac{1+\eta}{1-\eta},$$

откъдето

$$\eta = \text{th} \left( \frac{zJ}{kT} \eta \right).$$

Това уравнение дава намагнитеността в отсъствие на магнитно поле  $M = \eta \mu_B N / V$ . От него може да се определи и температурата  $T_c$ , при която възниква спонтанна намагнитеност, като използваме разложението  $\text{th} x \approx x$  при  $x \ll 1$ :

$$T_c = \frac{zJ}{k}.$$

Тогава уравнението за  $\eta$  можем да препишем във вида

$$\eta = \text{th} \left( \frac{T_c}{T} \eta \right),$$

откъдето определяме универсалната зависимост  $\eta = \eta(T/T_c)$ .

Отбелязваме, че уравнението за  $\eta$  има и решение  $\eta = 0$ , но това решение е нестабилно, т.е.  $(\partial^2 F / \partial \eta^2)_T < 0$  при  $T < T_c$ .

При  $T \rightarrow 0$  получаваме  $\eta \rightarrow 1$ ; при  $T \rightarrow T_c - 0$  използваме разложението  $\text{th} x \approx x - x^3/3$  и получаваме  $\eta \approx \sqrt{T_c - T}$ .

Да намерим топлинния капацитет на системата от спинове. Имаме

$$C = \frac{dE}{dT} = -zN J \eta \frac{d\eta}{dT} = -Nk T_c \eta \frac{d\eta}{dT}.$$

За намиране на производната в дясната страна, диференцираме уравнението за  $\eta$  по



$T$

$$\frac{d\eta}{dT} = -\frac{T_c}{T^2} \eta \frac{1}{\operatorname{ch}^2(T_c/T)\eta - T_c/T}$$

Следователно

$$C = \frac{dE}{dT} = Nk(T_c\eta/T)^2 \frac{1}{\operatorname{ch}^2(T_c\eta/T) - T_c/T} \equiv Nkx^2 \frac{1}{\operatorname{ch}^2 x - x/\operatorname{th} x}$$

където  $x = T_c\eta/T$ .

При  $T \ll T_c$  получаваме

$$C = 4Nkx^2 \exp(-2x)$$

т.е.  $C$  намалява експоненциално при  $T \rightarrow 0$ .

При  $T \rightarrow T_c - 0$ , разлагаме дясната страна на  $C$  в ред по  $x$

$$C = \frac{Nkx^2}{(1+x^2/2+\dots)^2 - x/(x-x^3/3+\dots)} \approx \frac{Nkx^2}{(1+x^2+\dots) - (1-x^2/3+\dots)} = \frac{3}{2} Nk$$

При  $T > T_c$   $\eta = 0$  и  $E = 0$ ,  $C = 0$ . Следователно, докато при  $T = T_c$  ентропията остава непрекъсната, топлинният капацитет изпитва краен скок  $\Delta C = 3Nk/2$ , което е характеристика на фазовите преходи от втори род.

Експериментално измерваният топлинен капацитет не показва краен скок, а има характерен пик, наречен *лямбда-точка*. За предсказването на този пик методът на Брег-Уилямс е усъвършенстван с *приближено отчитане на локалните корелации от Бете-Пайерлс* (1935). Точното решение на двумерния модел на Изинг е предложено от Онзагер (1944). Според него, топлинният капацитет в околност на  $T_c$  се изменя като  $\ln|T - T_c|$ , т.е. отсъства скок.

Отбелязваме, че в рамките на модела на Изинг не можем да изследваме поведението на коефициентите на топлинно разширение и свиваемост, защото в него решетката е фиксирана.

**Задача 7.** Намерете температурната зависимост на намагнитването и магнитната възприемчивост на феромагнетик, чиито магнитни свойства се дължат на взаимодействащи си делокализирани магнитни моменти на примера на електронен газ.

Забележка: Магнетизмът на електронния газ в слаби магнитни полета се състои от две независими части - парамагнетизъм, свързан със собствения (спинов) магнитен момент на електроните (парамагнетизъм на Паули, 1927) и диамагнетизъм, свързан с квантуването на орбиталното движение на електроните в магнитно поле (диамагнетизъм на Ландау, 1930). Ще пресметнем съответните магнитни възприемчивости, предполагайки, че газът е *изроден* ( $kT \ll \epsilon_F$ ), а магнитното поле - слабо ( $\mu_B H \ll kT$ ). (В случая на неизроден газ,  $kT \gg \epsilon_F$ , възприемчивостта се свежда до вече получения израз  $\chi = \mu_B^2 \mu_0 \mu_B^2 J(J+1)/3kT$  с  $g = 2$  и  $J = 1/2$ ). Да намерим първо големия термодинамичен потенциал  $\Omega$ , а после от него - намагнитването  $M = -\partial\Omega/\partial B$  и магнитната възприемчивост  $\chi = M/H$ . При това се използва вече получения израз за  $\Omega$  на напълно изроден електронен газ без магнитно поле.

**Решение.**

**А. Парамагнетизъм** на електронен газ (Паули).

Включването на магнитното поле добавя енергия  $\pm\mu_B B$  към енергията на електрона, където знаците  $\pm$  отговарят на проекция  $m_s = \pm 1/2$  на спина на електрона ( $\Delta E = -\mu_B B = g\mu_B m_s B = \pm\mu_B B$ ). Статистическото разпределение на електроните в магнитно поле се получава от това без поле чрез замяна на енергията  $\varepsilon = p^2/2m$  с  $\varepsilon = p^2/2m \pm \mu_B B$ . Тъй като  $\varepsilon$  влиза в разпределението в комбинацията  $\varepsilon - \varepsilon_F$ , то тази замяна е еквивалентна на замяна на  $\varepsilon_F$  с  $\varepsilon_F \mp \mu_B B$ . Затова потенциалът  $\Omega$  на електронния газ в магнитно поле се изразява чрез потенциала  $\Omega_0$  на газа без магнитно поле така

$$\Omega = \frac{1}{2} \Omega_0(\varepsilon_F + \mu_B B) + \frac{1}{2} \Omega_0(\varepsilon_F - \mu_B B)$$

При  $\mu_B B \ll \varepsilon_F$  можем да запишем

$$\Omega = \frac{1}{2} \left[ \Omega_0 + \mu_B B \frac{\partial \Omega_0}{\partial \varepsilon_F} + \frac{1}{2} (\mu_B B)^2 \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \varepsilon_F^2} \right] + \frac{1}{2} \left[ \Omega_0 - \mu_B B \frac{\partial \Omega_0}{\partial \varepsilon_F} + \frac{1}{2} (\mu_B B)^2 \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \varepsilon_F^2} \right] = \Omega_0 + \frac{1}{2} (\mu_B B)^2 \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \varepsilon_F^2}$$

$$M = -\frac{\partial \Omega}{\partial B} = -\mu_B^2 B \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \varepsilon_F^2}, \quad \chi_{para} = -\mu_0 \mu_B^2 \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \varepsilon_F^2} = \mu_0 \mu_B^2 \frac{\partial N_0}{\partial \varepsilon_F}$$

Използваме връзката между  $N_0$  и  $\varepsilon_F$  за напълно изроден електронен газ

$$N_0 = V p_F^3 / 3\pi^2 \hbar^3$$

$$\chi_{para} = \mu_0 \mu_B^2 \frac{(2m)^{3/2} \varepsilon_F^{1/2}}{2\pi^2 \hbar^3} = \mu_0 \mu_B^2 \frac{m p_F}{\pi^2 \hbar^3}$$

За напълно изроден газ е възможен извод с използване на изходната формула

$$M = \mu_B (N_- - N_+)$$

където знаците  $\pm$  отговарят на спин по/срещу полето. Предвид изразите за граничните импулси на Ферми  $p_{\pm}^2/2m = \varepsilon_F \pm \mu_B B$ , можем да напишем

$$N_- = V [2m(\varepsilon_F + \mu_B B)]^{3/2} / 6\pi^2 \hbar^3, \quad N_+ = V [2m(\varepsilon_F - \mu_B B)]^{3/2} / 6\pi^2 \hbar^3$$

$$\frac{M}{V} = \frac{\mu_B}{6\pi^2 \hbar^3} \left\{ [2m(\varepsilon_F + \mu_B B)]^{3/2} - [2m(\varepsilon_F - \mu_B B)]^{3/2} \right\} \approx \frac{\mu_B (2m\varepsilon_F)^{3/2}}{6\pi^2 \hbar^3} \frac{3\mu_B B}{\varepsilon_F} = \frac{\mu_B^2 (2m)^{3/2} \varepsilon_F^{1/2}}{2\pi^2 \hbar^3} B$$

**Б. Диамагнетизъм** на електронен газ (Ландау)

Включването на магнитното поле води до квантуване на орбиталното движение на електрона. В резултат енергията му се квантува  $\varepsilon = p_z^2/2m + (2n+1)\mu_B B$ . Броят на състоянията в интервал  $dp_z$  е равен на  $[2VeB/(2\pi\hbar)^2] dp_z$  (множителят 2 идва от спина). Статистическото разпределение на електроните в магнитно поле се получава от това без поле чрез замяна на енергията  $\varepsilon = p^2/2m$  с квантуваната енергия. Имаме

$$\Omega = 2\mu_B B \sum_{n=1}^{\infty} f[\varepsilon_F - (2n+1)\mu_B B]$$

където

$$f(\varepsilon_F) = -\frac{1}{\beta} \frac{mV}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \ln\left(1 + e^{-(\varepsilon_F - \varepsilon^2/2m)}\right) d\varepsilon$$

За сумирането използваме формулата на Ойлер-Маклорен

$$\frac{1}{2} F\left(\frac{1}{2}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} F\left(n + \frac{1}{2}\right) \approx \int_{1/2}^{\infty} F(x) dx - \frac{1}{12} F'\left(\frac{1}{2}\right)$$

Апроксимираме  $F(x)$  в интервала  $0 \leq x \leq 1/2$  като  $F(x) \approx F(1/2) + (x - 1/2)F'(1/2)$  и преобразуваме горната формула във вида

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} F\left(n + \frac{1}{2}\right) &\approx \int_0^{\infty} F(x) dx - \int_0^{1/2} F(x) dx + \frac{1}{2} F\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{12} F'\left(\frac{1}{2}\right) \\ &= \int_0^{\infty} F(x) dx - \frac{1}{2} F\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{8} F'\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} F\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{12} F'\left(\frac{1}{2}\right) \\ &= \int_0^{\infty} F(x) dx + \frac{1}{24} F'\left(\frac{1}{2}\right) \approx \int_0^{\infty} F(x) dx + \frac{1}{24} F'(0) \end{aligned}$$

Тогава

$$\begin{aligned} \Omega &= 2\mu_B B \int_0^{\infty} f(\varepsilon_F - 2\mu_B Bx) dx + \frac{2\mu_B B}{24} \frac{\partial}{\partial n} f(\varepsilon_F - 2n\mu_B B) \Big|_{n=0} \\ &= \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} f(x) dx + \frac{(2\mu_B B)^2}{24} \frac{\partial f(\varepsilon_F)}{\partial \varepsilon_F} = \Omega_0(\varepsilon_F) - \frac{(\mu_B B)^2}{6} \frac{\partial^2 \Omega(\varepsilon_F)}{\partial \varepsilon_F^2} \end{aligned}$$

Отгук

$$M = -\frac{\partial \Omega}{\partial B} = -\frac{\mu_B^2 B}{3} \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \varepsilon_F^2}, \quad \chi_{dia} = \frac{\mu_0 \mu_B^2}{3} \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \varepsilon_F^2} = -\frac{\chi_{para}}{3}$$

Пълната магнитна възприемчивост на електронния газ в слаби магнитни полета е

$$\chi = \chi_{para} + \chi_{dia} = \chi_{para} - \frac{\chi_{para}}{3} = \frac{2}{3} \chi_{para}$$

**Задача 8.** Параметърът на Грюнайзен определя изменението на честотата на даден вибрационен мод една изотропна среда при изменение на обема на системата

$$\gamma_G = -\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V}$$

(Минусът изразява обичайната ситуация честотите да намаляват при обемно разширение.) Намерете термодинамична формула за този параметър като използвате модела на Дебай.

**Решение.** Параметърът на Грюнайзен се появява в теорията на топлинното разширение на телата, основана на модела на Дебай. В този модел термодинамичните свойства на тялото се определят от еластичните вълни в тялото с линейна дисперсия до честота  $\omega_D$ . Предполагаме, че всички вибрационни модове се характеризират с един и същ константен параметър на Грюнайзен

$$\gamma_G = -\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} = \text{const}$$

Вътрешната енергия на вълните може да се запише във вида  $\theta_D g(\theta_D/T)$ , където  $\theta_D = \hbar \omega_D / k$  е температурата на Дебай. Свободната енергия  $F$  ще има същия вид:  $F = \theta_D f(\theta_D/T)$ . Използваме съотношението на Гибс-Хелмхолц, в което преминаваме от производна по  $T$  към производна по  $\theta_D$

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\theta_D}{T} f \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \right) = T^2 \frac{\theta_D}{T} \frac{\partial}{\partial \theta_D} \left( \frac{\theta_D}{T} f \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \right) = \theta_D \frac{\partial F}{\partial \theta_D}$$

От друга страна налягането се определя чрез свободната енергия така

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial F}{\partial \theta_D} \right)_T \left( \frac{\partial \theta_D}{\partial V} \right)_T$$

Комбинирането на двете съотношения дава

$$P = \frac{\gamma_G}{V} E$$

Диференцираме това равенство по  $T$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\gamma_G}{V} C_V$$

Използваме верижното уравнение

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\alpha_P}{\kappa_T}$$

за да препишем по-горното уравнение във вида

$$\gamma_G = \alpha_P V / \kappa_T C_V$$

**Задача 9.** Изведете разпределенията на Болцман, Бозе и Ферми чрез *N-теоремата на Болцман*, съгласно която ентропията на изолиран идеален газ е максимална в равновесното състояние. За ентропията използвайте формулата  $S = k \ln \Gamma$ , където  $\Gamma$  е броят на микроскопичните състояния, отговарящи на дадено термодинамично състояние;  $\Gamma$  се нарича *термодинамична вероятност*.

**Решение.** Разглеждаме система от  $N$  невзаимодействащи частици (идеален газ) в обем  $V$ .

**А. Разпределение на Болцман.** Състоянието на газа можем да характеризираме, като разделим състоянията на отделната частица на групи с близки енергии. Нека групите са номерирани с индекс  $l$  ( $l = 1, 2, \dots$ ), като група  $l$  съдържа  $m_l$  състояния, в които се намират  $n_l$  частици, а числата  $m_l$  и  $n_l$  са много големи. Наборът от числата  $n_l$  характеризира напълно микроскопичното състояние на газа.

Задачата за намирането на ентропията се свежда до пресмятане на фазовия обем  $\Gamma$  на даденото състояние, т.е. броя на начините за осъществяването му. Разглеждайки групите от  $n_l$  частици като независими, можем да напишем

$$\Gamma = \prod_l \Gamma_l$$

В статистиката на Болцман  $1 \ll n_i \ll m_i$ , което означава, че частиците заемат състояния независимо една от друга. Разпределянето на  $n_i$  частици в  $m_i$  състояния може да стане по  $\binom{m_i}{n_i}$  начина. От тях  $n_i!$  състояния са тъждествени поради неразличимостта на частиците. Следователно

$$\Gamma_i = \binom{m_i}{n_i} / n_i!, \quad \Gamma = \prod_i \binom{m_i}{n_i} / n_i!$$

Ентропията на системата е

$$S = k \ln \Gamma = k \ln \prod_i \binom{m_i}{n_i} / n_i! = k \sum_i (n_i \ln m_i - \ln n_i!)$$

С използване на Стирлинг  $\ln n! \approx n \ln n - n = n \ln(n/e)$  за големи  $n$ , получаваме

$$S = k \sum_i n_i \ln \frac{e m_i}{n_i}$$

Да препишем тази формула за средните числа  $\bar{n}_i$  във всяка от групите състояния:  
 $\bar{n}_i = n_i / m_i$

$$S = k \sum_i m_i \bar{n}_i \ln \frac{e}{\bar{n}_i}$$

Да приложим  $H$ -теоремата на Болцман за намиране на числата  $\bar{n}_i$ , именно, максималност на ентропията при постоянен пълен брой на частиците на газа,  $N = \sum_i n_i = \sum_i m_i \bar{n}_i$ , и постоянна пълна енергия на газа,  $E = \sum_i \epsilon_i n_i = \sum_i \epsilon_i m_i \bar{n}_i$ . Следвайки метода на неопределените множители на Лагранж, приравняваме на нула производните

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_i} (S + \alpha N + \beta E) = 0$$

където  $\alpha$  и  $\beta$  са някакви константи. Извършвайки диференцирането, намираме

$$-\ln \bar{n}_i + \alpha + \beta \epsilon_i = 0$$

откъдето

$$\bar{n}_i = \exp(\alpha + \beta \epsilon_i)$$

Това е разпределението на Болцман като  $\alpha = \mu / kT$  и  $\beta = -1 / kT$ . Изразите за  $\alpha$  и  $\beta$  следват и директно от съпоставянето на уравнението  $dS + \alpha dN + \beta dE = 0$  с диференциала на вътрешната енергия  $dU = TdS + \mu dN$  при даден обем.

**Б. Разпределения на Бозе и на Ферми.** Нека отново частиците на газа за разпределени по състояния. В случая на Ферми-газ на всяко състояние има не повече от една частица, но числата  $1 \ll n_i \sim m_i$ . Броят на начините на разполагане на  $n_i$  частици в  $m_i$  състояния е

$$\Gamma_i = m_i! / n_i! (m_i - n_i)!$$

Ентропията на газа е

$$S = k \ln \Gamma = k \ln \prod_i \frac{m_i!}{n_i! (m_i - n_i)!} \quad \text{или}$$

$$S = k \sum_i [m_i \ln m_i - n_i \ln n_i - (m_i - n_i) \ln (m_i - n_i)] = -k \sum_i m_i [\bar{n}_i \ln \bar{n}_i + (1 - \bar{n}_i) \ln (1 - \bar{n}_i)]$$

От условието за максималност на ентропията получаваме разпределението на Ферми.

В случая на Бозе-газ няма ограничение за броя на частиците в дадено състояние, но отново  $1 \ll n_l \sim m_l$ . За намиране на броя на начините на разполагане на  $n_l$  частици в  $m_l$  състояния разсъждаваме както за Ферми-газ, като при повече от една частица в състояние в група  $l$  създаваме  $n_l - 1$  допълнителни състояния, т.е. заместяваме  $m_l \rightarrow m_l + n_l - 1$ . Следователно

$$\Gamma_l = (m_l + n_l - 1)! / n_l! (m_l - 1)!$$

Ентропията на газа е  $S = k \ln \Gamma = k \ln \prod_l (m_l + n_l - 1)! / n_l! (m_l - 1)!$  или

$$S \approx k \sum_l [(m_l + n_l) \ln(m_l + n_l) - n_l \ln n_l - m_l \ln m_l] = k \sum_l m_l [(1 + \bar{n}_l) \ln(1 + \bar{n}_l) - \bar{n}_l \ln \bar{n}_l]$$

От условието за максималност на ентропията получаваме разпределението на Бозе.

В граничния случай  $n_l \ll m_l$  двете формули за ентропията преминават в тази за разпределението на Болцман

$$S = k \sum_l [m_l \ln m_l - n_l \ln n_l - (m_l - n_l) \ln(m_l - n_l)] \approx k \sum_l [m_l \ln m_l - n_l \ln n_l - (m_l - n_l) \ln m_l] = k \sum_l n_l \ln \frac{m_l}{n_l}$$

$$S = k \sum_l [(m_l + n_l) \ln(m_l + n_l) - n_l \ln n_l - m_l \ln m_l] \approx k \sum_l [(m_l + n_l) \ln m_l - n_l \ln n_l - m_l \ln m_l] = k \sum_l n_l \ln \frac{m_l}{n_l}$$