Термодинамика

Основные понятия

fnodorov.github.io

$PV = const \xleftrightarrow{df} T \to$ ид. газ

$PV^\gamma = const \xleftrightarrow{df} S \to$ соверш. газ

Основное термод. тождество

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1.$$

Экспериментальный факт:

$$PV = A(T-\theta)$$

$$S = S_0 + \frac{A}{\gamma-1}\ln\frac{PV^\gamma}{P_0V_0^\gamma} = S_0 + \frac{A}{\gamma-1}\ln\frac{(T-\theta)V^{\gamma-1}}{(T_0-\theta)V_0^{\gamma-1}}$$

где $A = R = 8{,}3\ \frac{Дж}{моль\cdot K}$

ν-кол-во вещ-ва

! Естеств. единица для T – это ~~кельв.~~ энергия (Дж)

$$\Rightarrow A = \frac{R}{k} = N_A$$

$$\Rightarrow PV = N(T-\theta)$$

число частиц в системе

в Джоулях

Экстенсивные величины

E, V, N, S

Интенсивные величины

T, P, μ

! Равновесие ~ Постоянство интенсивн. величин

ЗСЭ или I начало термодин.

$$dE = \delta Q - \delta A$$

$$\delta Q \le T dS$$

Теплоемкость

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

∃ разные теплоемкости $c_V, c_p \dots$

$$c_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{NT}{(\gamma-1)(T-\theta)}$$

$$c_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{N\gamma T}{(\gamma-1)(T-\theta)}$$

! Из эксперимента $c_V = const$

$$\Rightarrow \theta = 0$$

$$\Rightarrow c_V = \frac{N}{\gamma-1},\quad c_p = N\cdot\frac{\gamma}{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow \gamma = c_p/c_V$$

Политропический процесс

$c = const$ или $pV^n = const.$

где n – показатель политропы

$$dE_S = -p\,dV$$

$$dF_T = -p\,dV$$

$$dF = \beta dT - p\,dV \Rightarrow \frac{\partial^2 F}{\partial V\partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V}$$

$$\left(\frac{\partial\beta}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \frac{\partial(\beta T)}{\partial(VT)} = -\frac{\partial(pV)}{\partial(TV)}$$

$$dF = -S\,dT - p\,dV$$

свободная энергия Гельмгольца

связь с внутр. энергией через преобразование Лежандра

$$dE = TdS - pdV = d(TS) - SdT - pdV$$

$$d(E-TS) = -S\,dT - p\,dV$$

$$\Rightarrow F = E - TS,\quad \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T$$

$$\Rightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

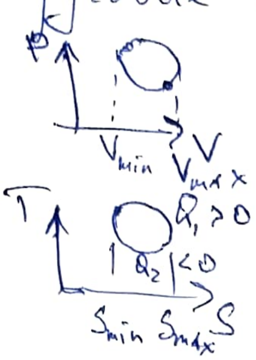
Энергия ид. г.

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

$$E = c_V T = \frac{N}{\gamma-1}T$$

! Не зависит от объема

Круговые процессы | циклы



$$A = \oint P\,dV$$

$$Q = \oint T\,dS$$

Это тепло. система куда-то дела

КПД

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_2 - |Q_1|}{Q_1}$$

$\boxed{\text{НАГР}} \xrightarrow{Q_1} \boxed{\text{ГАЗ}} \xrightarrow{Q_2} \boxed{\text{ХОЛ}}$ схема работы „паровоза“

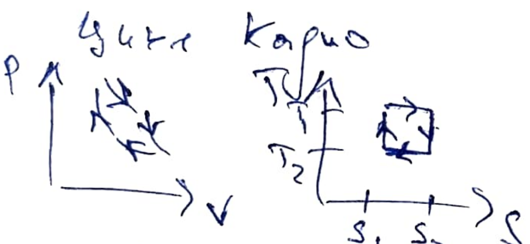
$A = Q - |Q_2|$

$\boxed{\text{НАГР}} \xleftarrow{Q_1} \boxed{\text{ГАЗ}} \xleftarrow{Q_2} \boxed{\text{ХОЛ}}$ схема работы „холодильн“

$A = Q_2 - |Q_1|$

Одна из формулировок II начала

Цикл Карно



Макс. возм. КПД из циклов

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1)$$

$$|Q_2| = T_2(S_2 - S_1)$$

$$\eta_c = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1$$

Термодинамические коэф.

$c_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ теплоемк.

$\varkappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$, $\varkappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$ сжимаемость

$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, $\alpha_S = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$ расширения

P, V, T, S ...

12 величин

$$(V_P)_T \cdot (P_T)_V \cdot (T_V)_P = -1$$

$$(S_T)_V \cdot (T_V)_S \cdot (V_S)_T = -1$$

$$(S_T)_P \cdot (T_P)_S \cdot (P_S)_T = -1$$

$$(V_P)_S \cdot (P_S)_V \cdot (S_V)_P = -1$$

$\Rightarrow$ 4 уравнен.

$$\frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)}\,\frac{\partial(P V)}{\partial(T V)}\,\frac{\partial(T P)}{\partial(V P)} = -1$$

ещё: $\frac{\partial(TS)}{\partial(TV)}\,\frac{\partial(TV)}{\partial(PV)} = 1$

$$\boxed{\frac{\partial(TS)}{\partial(PV)} = 1}$$

$\Rightarrow$ ещё 5 уравн.

$\Rightarrow 12 - 9 = 3$

$\Rightarrow$ 3 независимых коэфф.

Обычно: $\underbrace{c_V,\ \varkappa_T,\ \alpha_P}$ хорошо измеряются

Пример

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

$$\parallel$$

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

$$\Downarrow$$

$$c_V\,dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = c_p\,dT$$

$$c_p = c_V + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$dF = -S\,dT - P\,dV$$

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

$$\Rightarrow c_p = c_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$PV = RT$$

$$\Rightarrow c_p = c_V + R$$

Статистическое распределение

Пойман частицы с энергиями $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3 \dots \varepsilon_g \to$

смотрим в $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$

попало $n(\varepsilon)$

Тогда вероятность $p(\varepsilon) = \left.\frac{n(\varepsilon)}{g}\right|_{g\to\infty}$

$g \to \infty \Rightarrow$ распределение

$\overline{\varepsilon} = \sum \frac{\varepsilon_i n_i}{g} \to \int \varepsilon P(\varepsilon)\, d\varepsilon$

! В системе многих тел только средние величины имеют смысл

Чтобы унифицировать это перейдем к состояниям $|\ell\rangle$

$\ell_1, \ell_2 \dots \ell_g$, $p(\ell) = \left.\frac{n(\ell)}{g}\right|_{g\to\infty}$

$\Rightarrow \overline{A} = \sum_\ell \langle \ell | \hat{A} | \ell \rangle p(\ell)$

для любой величины $\hat{A}$

! У изолированной системе ОЧЕНЬ много состояний

Поэтому, удобно:

$\Omega(E)$ - полное число состояний

и измерим сразу все системы

$\Rightarrow$ Статистический ансамбль

т.е. Теперь усредняем не по измерениям (последовательно) а по ансамблю (параллельно)

конкретный пример:

N-частиц с магн. моментом $\mu = \pm \mu_0$

$N \sim 10^{20}$ термодин. предел

! Уже можно считать $N \to \infty$

включили H, $\varepsilon = -\mu H$

$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow$
$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow$ $\Rightarrow M$ — состояние

$M = (N_\uparrow - N_\downarrow)\mu_0$

$N_\uparrow = \frac{N}{2} + m$

$N_\downarrow = \frac{N}{2} - m$

$M = 2m\mu_0$

сколько способов достигать $N_\uparrow$ и $N_\downarrow$

$\parallel$

$g(N, m) = \frac{N!}{N_\uparrow! N_\downarrow!} = \frac{N!}{(\frac{N}{2}+m)!(\frac{N}{2}-m)!}$

! $N \to \infty$ удобнее с $\ln$

$\ln g(N,m) = \ln N! - \ln(\frac{N}{2}+m)! - \ln(\frac{N}{2}-m)!$

! $N \to \infty$, $\ln N! = \sum_1^N \ln n \simeq \int_1^N \ln n\, dn$

$\boxed{\ln N! \simeq N \ln N - N}$ ф-ла Стирлинга

$\ln g(N,m) = N \ln N - \cancel{N} - (\frac{N}{2}+m)\ln(\frac{N}{2}+m) + \cancel{\frac{N}{2}} + \cancel{m} - (\frac{N}{2}-m)\ln(\frac{N}{2}-m) + \cancel{\frac{N}{2}} - \cancel{m}$

$\Rightarrow \ln g(N,m) = N\ln N - (\frac{N}{2}+m)\ln(\frac{N}{2}+m) - (\frac{N}{2}-m)\ln(\frac{N}{2}-m)$

$\frac{2m}{N} \ll 1$ далеко от насыщения

$\ln g(N,m) = N \ln 2 - \frac{2m^2}{N}$

$g(N,m) = 2^N e^{-\frac{2m^2}{N}}$

$\overline{m^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} m^2 e^{-\frac{2m^2}{N}} 2^N dm}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2m^2/N} 2^N dm} = \frac{N}{4}$

$\frac{\sqrt{\overline{m^2}}}{N} = \frac{1}{2\sqrt{N}}$ ширина пика уже при $N \to \infty$

$p(m) = \frac{g(N,m)}{N} = A e^{-2m^2/N}$

$\int_{-\infty}^{+\infty} p(m)\, dm = 1$. $\Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$

Зачем нам число состояний?

$$\sum_{m_1} g(N_1, m_1)\, g(N_2, m-m_1) = g(N, m)$$

$N_1 < N_2$

Найдем max:

$$\frac{\partial}{\partial m_1} g(N_1, m_1)\, g(N_2, m-m_1) = 0$$

от ln.:

$$\Leftrightarrow \frac{4 m_1}{N_1} = \frac{4(m-\hat{m}_1)}{N_2}$$

$$\Rightarrow \frac{\hat{m}_1}{N_1} = \frac{\hat{m}_2}{N_2}$$

$$m_1 = \frac{N_1}{N} m \qquad m_2 = \frac{N_2}{N} m \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln\left(g(N_1 \hat{m}_1) + g(N_2 \hat{m}_2)\right) = N \ln 2 - 2\frac{m^2}{N}$$

$\Rightarrow$ из суммы можем оставить один член

$$g(N_1, \hat{m}_1)\, g(N_2, m-\hat{m}_1) = g(N, m)$$

$$\ln g(N_1 \hat{m}_1) + \ln g(N_2 \hat{m}_2) = \ln g(N, m)$$

$$g(N, \varepsilon) = g(N_1 \varepsilon_1) \cdot g(N_2 \varepsilon_2)$$

$$dg = \left(\frac{\partial g_1}{\partial \varepsilon_1}\right) g_2\, d\varepsilon_1 + \frac{\partial g_2}{\partial \varepsilon_2} g(\varepsilon_1)\, d\varepsilon$$

$$\frac{1}{g_1}\frac{\partial g_1}{\partial \varepsilon_1} = \frac{1}{g_2}\frac{\partial g_2}{\partial \varepsilon_2}$$

$$\frac{\partial \ln g_1}{\partial \varepsilon_1} = \frac{\partial \ln g_2}{\partial \varepsilon_2}$$

Вернемся к термодин.

$$d\varepsilon = T\, dS \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{T}$$

Пришли к тому, что

$$\boxed{S = \ln g(\varepsilon)}$$

достигает максимума в равновесии.

$N \gg 1$, $\psi_i \sim e^{-\frac{\varepsilon_i t}{\hbar}}$

Идеальный газ

$\langle u_{ij} \rangle \ll k \sim T \Rightarrow \boxed{\langle u \rangle \ll T}$

$E = \sum k_i = \frac{1}{2m} \underbrace{\sum \vec{p}_i^{\,2}}_{3N\text{-членов}} = \frac{1}{2m} p^2$

Найдем кол-во состояний

$\int \frac{dp\,dx}{2\pi\hbar} = 2\pi\hbar(n + 1/2)$ правило квант. Бора-Зоммерфе

$\Gamma = \prod_1^N \frac{d^3p\,dV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{1}{N!}$ $\rightarrow$ т.к. газ $\rightarrow$ газ тождеств. частиц

$\Delta\Gamma(\varepsilon) = \frac{1}{N!} \int \prod_1^N \frac{d^3p\,dV}{(2\pi\hbar)^3} \delta(\varepsilon - \sum_1^N \frac{1}{2m}\vec{p}_i^{\,2}) \Delta\varepsilon$

$= \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \underbrace{\frac{1}{(\frac{N}{e})^N}}_{\text{ф-ла Стирлинга}} \int \Omega_{3N} p^{3N-1} \frac{dp^2}{2p} \delta(\ ) \Delta\varepsilon$

$= \frac{V^N \Omega_{3N}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{2m}{(\frac{N}{e})^N} \frac{(p^2)^{\frac{3N}{2}-1} \Delta\varepsilon}{2}$

$\Omega_N = \frac{2\pi^{N/2}}{\Gamma(\frac{N}{2})}$

$\Delta\Gamma = \left(\frac{V}{N}\right)^N e^N \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{2\Gamma(\frac{3N}{2})} \frac{\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}(2m\varepsilon)^{\frac{3N}{2}}}{(4\pi^2\hbar^2)^{\frac{3N}{2}}} =$

$\Delta\Gamma = \left(\frac{V}{N}\right)^N e^{\frac{5}{2}N} \left(\frac{m\varepsilon}{3\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ для ид. г

Микрокан. распределения

Для большой изолированной системы имеется кол-во состояний $\Delta\Gamma$ (все эти состояния равновероятны)

$\Rightarrow \omega = \frac{1}{\Delta\Gamma}$ - вероятность найти опред состояние

$\Rightarrow S = \ln(\Delta\Gamma)$

Микроканоническое распределение

$\uparrow \varepsilon$ $\frac{\Delta\Gamma}{\Delta\varepsilon} \to \infty$

$S = \frac{5}{2}N + N\ln\left(\frac{m\varepsilon}{3\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} + \ln\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ мало мало

$\Delta\Gamma(\varepsilon, V) \Rightarrow S = \ln\Delta\Gamma$

$\left(\frac{\partial S}{\partial\varepsilon}\right)_V = \frac{1}{T}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\varepsilon = \frac{P}{T}$

$\Downarrow$ $\Downarrow$

$\varepsilon = \frac{3}{2}NT$ $PV = NT$

$\frac{S}{N} = \ln\left[\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{V}{N}\right] + \frac{5}{2}$

$\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{V}{N} \gg 1$ больцм. газ

Распределение Гиббса или каноническое р-е

N_T, V_T; ε_i, N; термостат; система

$N \gg 1$, $N_T \gg N$, $V_T \gg$

ω_i - ? $\varepsilon_0 = \varepsilon + \varepsilon_T$

кв. состн. $\omega \sim \Gamma_1 \Gamma_2$

$\Rightarrow \omega_i \sim \Gamma_T(\varepsilon_0 - \varepsilon_i) = e^{S_T(\varepsilon_0 - \varepsilon_i)} =$

$\underset{\varepsilon_i \ll \varepsilon_0}{=} e^{S_T\varepsilon_0 - \varepsilon_i\frac{dS_T}{d\varepsilon_T} + \frac{1}{2}\varepsilon_i^2\frac{d^2S_T}{d\varepsilon_T^2}}$.

$\Rightarrow \omega_i \sim e^{-\frac{\varepsilon_i}{T}}$

$\frac{dS_T}{d\varepsilon_T} = \frac{1}{T}$; $\frac{d^2S_T}{d\varepsilon_T^2} = -\frac{1}{T^2 C_{TV}} \sim \frac{1}{N} \to 0$

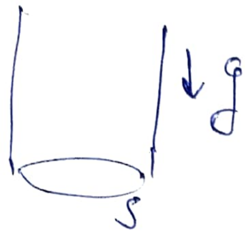
$\Rightarrow \omega_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_i}{T}}$, т.к. $\sum\omega_i = 1$,

$\Rightarrow Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{T}}$ - стат сумма

! Можно применять как к большим телам, так и к малым телам

В отличии от микроканон. распр-я

Ид. газ в поле тяжести



$$dw_i \sim e^{-\frac{p^2}{2mT} - \frac{mgz}{T}}$$

Максвелла Больцмана

$$dw(E) \sim e^{-E/T} A E^{\frac{3N}{2}} \frac{dE}{E}$$

$$\frac{dw}{dE} = A E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\frac{E}{T}}$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} N T$$

$$E \to \bar{E} + \Delta E$$

$$\Rightarrow \frac{dw}{dE} \sim \exp\left\{-\frac{3N}{4}\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2\right\}$$ Гаусс

р-е около пика

$$\sqrt{\left\langle \frac{\Delta E^2}{\bar{E}} \right\rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$ — ширина

$$\langle E \rangle = \bar{E} = \sum_n w_n E_n, \quad T^2 \frac{\partial}{\partial T}(\ln Z)_V$$

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = \sum_n \frac{E_n^2}{T^2} \frac{e^{-E_n/T}}{Z} - \frac{\partial Z/\partial T}{Z^2} \sum E_n e^{-\frac{E_n}{T}}$$

$$c_V = \frac{1}{T^2}\left[\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2\right]$$

$$\langle \Delta E^2 \rangle = T^2 c_V, \quad \Delta E = E - \bar{E}$$

$$\frac{dw(\bar{E})}{dE} \Delta E \equiv 1$$

$$w(\bar{E}) \Delta\Gamma \equiv 1$$

$$S = \ln(\Delta\Gamma) = \ln\frac{1}{w(\bar{E})} = -\ln\left(\frac{e^{-\bar{E}/T}}{Z}\right) = \ln Z + \frac{\bar{E}}{T}$$

$$\bar{E} = TS - T\ln Z$$

$$F = E - TS = -T\ln Z(T,V)$$

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

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

$$S = \sum w_n \ln w_n = -\sum_n w_n \ln\frac{e^{-\frac{E_n}{T}}}{Z}$$

$$= \ln Z \overbrace{\sum w_n}^{1} + \sum_n w_n \frac{E_n}{T}$$

$$S = \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T}$$

Принцип минимума термодин. потенциалов

$F(T,V)$

система термостат

$$\Gamma_{tot} \sim \Gamma \cdot \Gamma_T = e^{S+S_T}$$

$$E_0 = E + E_T, \quad S + S_T(E_0 - E) = S + S_T(E_0) - \frac{E}{T} + \dots$$

$$\Gamma_{tot} \sim e^{S - \frac{E}{T}} = e^{-\frac{F}{T}}$$

$(F(T,V))_{min} \longleftrightarrow$ состояние термодин. равновесие

$$O_2 \rightleftarrows O + O$$

$$x = \frac{N_O}{N_{O_2}}, \quad N_O = \alpha N_{O_2} + \beta N_O$$

$$\Rightarrow F(T,V,x), \quad \frac{\partial F}{\partial x} = 0$$

Двухуровневая система

g — $\Delta = E$ — возбужд. сост. с вырожд. g

1 — $0 = E$

$$Z = 1 + g e^{-\frac{\Delta}{T}} \Rightarrow F = -T\ln Z = -T\ln(1 + g e^{-\Delta/T}) \Rightarrow S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \ln(1 + g e^{-\Delta/T}) + \frac{\Delta}{T} \frac{g e^{-\Delta/T}}{1 + g e^{-\Delta/T}}$$

$$E = TS + F = \frac{\Delta g e^{-\Delta/T}}{1 + g e^{-\Delta/T}}$$

$$c = \frac{dE}{dT} = \left(\frac{\Delta}{T}\right)^2 \frac{g e^{-\Delta/T}}{(1 + g e^{-\Delta/T})^2}$$

Свойства канонического р-я

Общий вид канонического р-я

$$p(\epsilon_l) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\epsilon_l}{T}}, \quad l \text{ – кв. сост}$$

N – частиц, $\{l\} \to (\vec p_1, \vec p_2 \dots \vec p_N$ – импульс, $\vec r_1, \dots \vec r_N$ – коорд, $\vec\alpha_1 \dots \vec\alpha_N)$ – вращ.

$$Z = \sum_l e^{-\frac{\epsilon_l}{T}}$$

$$\epsilon_l = \sum_1^N \frac{\vec p_k^2}{2m} + U(\vec r_k) + \varepsilon(\vec\alpha_k) = \sum_1^N \varepsilon_i$$

$$\varepsilon(\vec p, \vec r, \vec \alpha) = \frac{\vec p^2}{2m} + U(r) + \varepsilon(\alpha)$$

$$Z = \frac{1}{N!}\int \frac{d^3p_1 \dots d^3p_N\, d^3r_1 \dots d^3r_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \sum_{\alpha_n} e^{-\frac{\varepsilon(p_1 r_1 \alpha_1)}{T}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon(p_2 r_2 \alpha_2)}{T}} \dots e^{-\frac{\varepsilon(p_N r_N \alpha_N)}{T}}$$

$$z = \sum_\alpha \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^{3N}}\, d^3r\, e^{-\frac{\varepsilon(p r \alpha)}{T}} = z_{пост}\, z_{вн}\, z_{пот}$$

$$Z = \frac{z^N}{N!}$$

$$z_{пост} = V\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{p^2}{2mT}} = V\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

$$z_{пот} = \frac{1}{V}\int d^3r\, e^{-\frac{U(r)}{T}}$$

$$z_{вр} = \sum_\alpha e^{-\frac{\varepsilon(\alpha)}{T}}$$

$$F = -T\ln Z = -NT\ln z + NT\ln N - \boxed{NT}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = +N\ln z + NT\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial T} - N\ln N + N$$

$$S = N\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}N\ln\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right) + \frac{5}{2}N$$

! Совпадает с $S_{микро}$ при $\bar\epsilon = \frac{3}{2}NT$

Распределение по энергиям

$$P(\epsilon) = \sum_l P(\epsilon_l)\,\delta(\epsilon - \epsilon_l) = \sum_l \delta(\epsilon-\epsilon_l)\, e^{\frac{F-\epsilon}{T}} = e^{S + \frac{F-\epsilon}{T}} = e^{\frac{F-\epsilon+TS}{T}} = 1.$$

! т.е. max при ϵ очень острый

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$$ – хим. потенциал (изм. энергии при добавлении 1 частицы)

$$\mu = -T\ln\frac{z}{N}$$

$$e^{-\mu/T} = \frac{z}{N}, \quad e^{\mu/T} = \frac{N}{z}$$

$$\rho(\vec p, \vec r, \alpha) = \frac{1}{z} e^{-\frac{\varepsilon(p r \alpha)}{T}} = \frac{1}{N} e^{\frac{\mu - \varepsilon(p, r, \alpha)}{T}}$$

$(\vec p, \vec r)$ – фазовое пр-во

$$\Rightarrow n(p, r, \alpha) = N\rho(p, r, \alpha) = e^{\frac{\mu - \varepsilon}{T}}$$

плотность частиц в фаз. пр-ве

$$\sum_\alpha \int d^3r\, n(\vec p, \vec r, \alpha) = n(\vec p) \text{ – максвелл}$$

$$\sum_\alpha \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\, n(p, r, \alpha) = n(\vec r) \text{ – больцм.}$$

Заметим, что

$$n(p, r, \alpha) = \frac{N}{z_{пост}} \cdot e^{-\frac{\vec p^2}{2mT}} \cdot$$

максвелл

$$\frac{N}{z_{пот}}\, e^{-\frac{U(r)}{T}} \cdot$$

больцман

$$\frac{1}{z_{вр}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon(\alpha)}{T}}$$

р-е по внутр. ст. свободы

! р-е по импульсам не зависит от поля $U(r)$ и наоборот

Распределение по внутр. степеням свободы.

Р-м произв. движение в полях

$$Z = \frac{1}{N!}\int \frac{d^3p_1 \dots d^3p_N\, d^3r_1 \dots d^3r_N}{(2\pi\hbar)^{3N}}\, e^{-\frac{\epsilon}{T}}$$

обозначим координаты единообр.

$q_1 = p_{1x}$ $\quad q_2 = p_{1y}$ $\dots$

$$Z = \frac{1}{N!}\int \frac{dq^{6N}}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\frac{E(q)}{T}}$$

Выделим q_a и проинтегрируем по частям:

$$Z = \frac{1}{N!} q_a \int \frac{dq^{6N-1}}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\frac{E(q,q_a)}{T}}\Big|_{\text{границ}} - \frac{1}{TN!}\int\frac{dq^{6N}}{(2\pi\hbar)^3}\, q_a \frac{\partial E}{\partial q_a}\, e^{-\frac{E(q)}{T}}$$

$$T = \frac{1}{ZN!}\int \frac{dq^{6N}}{(2\pi\hbar)^{3N}}\, q_a \frac{\partial E}{\partial q_a}\, e^{-\frac{E(q)}{T}}$$

$$T = \overline{q_a \frac{\partial E}{\partial q_a}}$$ ← Утверждение (Торд 24.14)

$$\frac{\partial E}{\partial p_{1x}} = \frac{p_{1x}}{m} \Rightarrow T = 2\overline{\varepsilon_{1x}}$$

$$\Rightarrow \overline{\varepsilon_{1x}} = \frac{T}{2}$$

$$u(z) = mgz, \quad \overline{u} = T$$

$$\overline{\frac{p_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}} = \frac{T}{2} + \frac{T}{2} = T$$

Внутр. степени свободы

e R e $\quad R \sim a_B \quad \frac{p^2}{2\tilde m} + \frac{kx^2}{2}$

$$\tilde m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\frac{kR^2}{2} = \varepsilon_e, \quad k = \frac{\varepsilon_e}{a_B}$$

$$\hbar\omega = \sqrt{\frac{\hbar k}{\tilde m}} = \sqrt{\frac{\hbar^2 \varepsilon_e}{\tilde m a_B^2}} = \sqrt{\frac{m_e}{\tilde m}}\sqrt{\frac{\hbar^2}{m_e a_B^2}\cdot \varepsilon_e} = \varepsilon_e \cdot \sqrt{\frac{m_e}{\tilde m}}$$

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$Z_{кол} = \sum_0^\infty e^{-\frac{\hbar\omega}{T}\left(n+\frac{1}{2}\right)} = \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{2T}}}{1 - e^{-\hbar\omega/T}}$$

$$F = F_{пост} + F_{кол} + F_{вн}$$

$$F_{вн} = -T\ln Z_{кол} = \frac{\hbar\omega}{2} + T\ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right)$$

$$S = -\ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right) - T\frac{-e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\frac{\hbar\omega}{T^2}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}}$$

$$S = -\ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right) + \frac{\hbar\omega}{T}\cdot\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1}$$

$$E = F + TS = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1}$$

Термодинамические потенциалы

min потенц. в равновесии	внешние условия
$E(S,V)$	• теплоизолир. система • $\rho = const$ • $V = const$
$F(T,V)$	• система в термостате • $T = const$ • $V = const$
$G(T,P)$	• $T = const$ • $P = const$
$H(S,P)$	• $S = const$ • $P = const$

Системы с переменным числом частиц (хим. реакции)

$E(S,V,N)$, $F(T,V,N)$

$G(T,P,N)$, $H(S,P,N)$

т.е.

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

! В равновесии $\mu(T,P,N_1) = \mu(T,P,N_2)$

$$G = \mu N$$

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP$$

Химическое равновесие

$$\sum_1^k \nu_i A_i \rightleftarrows \sum_{k+1}^{p} \nu_j A_j$$

$$dN_i = \nu_i dN_0$$

$$dF = \sum \frac{dF}{dN_i} dN_i = dN_0 \sum \nu_i \frac{dF}{dN_i} = 0$$

$\frac{\partial F}{\partial N_i} = \mu_i$ $\quad \sum \nu_i \mu_i = 0$ — усл. равновес.

$$\mu = -T \ln \frac{V}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

$$\mu = -T \ln \frac{Z}{N} = -T \ln \frac{V}{N} g \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} - T\ln Z_{кол} - T \ln Z_{вр} + \underbrace{\varepsilon_i}_{\text{[illegible] ионизац}}$$

$$g = (2S_1+1)(2S_2+1)\ldots$$

$$\mu = -T \ln \frac{V}{N} + \varphi(T)$$

$$\Rightarrow -T \sum \nu_i \ln \frac{V}{N_i} + \sum \nu_i \varphi_i(T) = 0$$

$$\prod_i (\tilde{v}_i)^{\nu_i} = e^{\frac{\sum \nu_i \varphi_i(T)}{T}} = K(T)$$

константы хим. равновесия

Тепловой эффект реакции

$$\delta Q = \delta E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\delta F}{T}\right)$$

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T}$$

$$\delta F = \sum \nu_i \mu_i \delta N_0$$

$$\delta F = \delta N_0 \sum \nu_i \left(-T \ln \frac{V}{N_i} + \varphi_i\right) = +T \ln K(T)\, \delta N_0$$

$$\Rightarrow \delta Q = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln K(T)$$

или проще

$V = const$.

$$E = \sum N_i (c_{V_i} T + \varepsilon_i)$$

$$\delta Q = \delta E = \delta N_0 \sum \nu_i (c_{V_i} T + \varepsilon_i)$$

$P = const$

$$H = \sum N_i (c_{P_i} T + \varepsilon_i)$$

$$\delta Q = \delta H = \delta N_0 \sum_i \nu_i (c_{P_i} T + \varepsilon_i)$$

Тепловая ионизация атомов

$$A \rightleftarrows A_+ + e$$

$$\mu_A = \mu_{A_+} + \mu_e$$

$$Z = Z_A Z_{A_+} Z_e$$

$$\epsilon_A = \frac{p^2}{2m_A} + \varepsilon_A$$

$$\epsilon_{A_+} = \frac{p^2}{2m_{A_+}} + \varepsilon_{A_+}$$

$$\epsilon_e = \frac{p^2}{2m_e} + \varepsilon_e$$

$$Z_A = \frac{z_A^{N_A}}{N_A!}$$

$$\mu_A = -T\ln\frac{V}{N_A} - T\ln g_A\left(\frac{m_A T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} + \varepsilon_A$$

$$\frac{N_{A_+} N_e}{N_A} = \frac{z_{A_+} z_e}{z_A}$$

$$\frac{N_{A_+} N_e}{N_A} = \frac{g_{A_+} g_e}{g_A} V e^{-\frac{I}{T}}\left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

$$I = \varepsilon_{A_+} + \varepsilon_e - \varepsilon_A$$

$$\alpha = \frac{N_{A_+}}{N_0} = \frac{N_e}{N_0}$$

$$N_A = (1-\alpha) N_0$$

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{g_{A_+} g_e}{g_A} \frac{V}{N_0}\left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{I}{T}}$$

H: $g_{A_+} = 2$ $\quad g_e = 2$

$g_A = 4$

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = G(T)\, e^{-I/T}$$

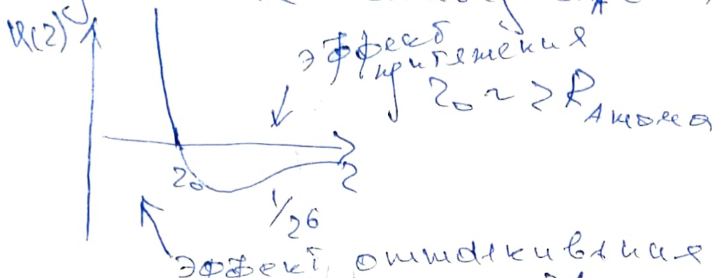
Решается итерациями

$$T_i = \frac{I}{\ln G(T_i)}$$

Неидеальные газы I

! Между молекулами $\exists$ взаимодействие

Уравнение Ван-дер-Ваальса



• Оценим объем $8\cdot R^3\frac{4\pi}{3}=8V_{АТ}$

$b=4V_{АТ}$ НА 1 АТОМ

$$\Rightarrow P(V-Nb)=NT$$

Потенциал (эмпирический) Леонарда-Джонса

$$U(r)=U_0\left[\left(\frac{r_1}{r}\right)^{12}-\left(\frac{r_2}{r}\right)^6\right]$$

• $$p=\frac{NT}{V-Nb}-\frac{N^2}{V^2}a$$

Термодинамич. потенц

$$P=-\frac{\partial F}{\partial V}=\frac{NT}{V-Nb}-\frac{N^2}{V^2}a$$

$$F=-NT\ln(V-Nb)-\frac{N^2}{V}a+f(T)$$

$$F_{ид}=-NT\ln V+f(T)=$$
$$=-NT\ln V-NT\ln\frac{e}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

$$F=F_{ид}-NT\ln(1-nb)-\frac{N^2}{V}a$$

$$S=-\frac{\partial F}{\partial T}=N\ln\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}+N\ln(1-nb)+\frac{3}{2}N$$

$$E=F+TS=\frac{3}{2}NT-\frac{N^2}{V}a$$

$$c_V=\frac{\partial E}{\partial T}=\frac{3}{2}N$$

Попробуем охладить газ

Охлаждение газа

Процесс Гей-Люссака

$$E(V_1,T_1)=E(V_2,T_2)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E=\frac{\partial(T,E)}{\partial(V,E)}=\frac{\partial(T,E)}{\partial(V,S)}\cdot\frac{\partial(V,S)}{\partial(V,E)}$$

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

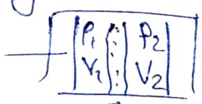
$$=\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S+\frac{P}{c_V}=$$

$$=\frac{T}{c_V}\left[\frac{P}{T}-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]=$$

$$=-\frac{N^2}{V^2}\frac{a}{c_V},\quad c_V\sim N$$

Эффект мал!

Процесс Джоуля-Томсона



полупроницаем. перегородка

$P_1>P_2$

$$P_1V_1-P_2V_2=E_2-E_1$$

$$E_1+P_1V_1=E_2+P_2V_2$$

$$H_1=H_2$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=\frac{\partial(T,H)}{\partial(P,H)}=\frac{\partial(T,H)}{\partial(PS)}\frac{\partial(PS)}{\partial(PH)}=$$

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

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

$$=\frac{T}{c_P}\left[\frac{V}{T}+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\frac{1}{c_P}\lambda$$ коэф. Дж.-Томс

$$\lambda=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V+V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=\frac{2aN^2}{V^2}-\frac{N^2b}{(V-Nb}$$

$\lambda>0$ – охлаждение газа

$\lambda<0$ – нагревание газа

Изотермы газа ВВ

$$V^3 - \left(Nb + \frac{NT}{P}\right)V^2 + \frac{VN^2a}{P} - N^3\frac{ba}{P} = 0$$

$$\int_A^B p\,dV = F_A - F_D = P(V_2 - V_1)$$

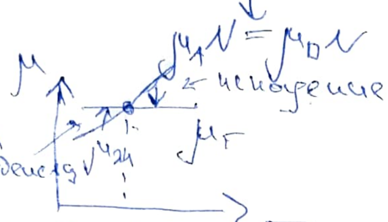
правило Максвелла

$F_A + PV_1 = F_D + PV_2 \rightarrow G_A = G_D$

$\mu_A N = \mu_D N$

$\mu_A = \mu_D$

$\mu_{жидк} = \mu_{газа}$



$P(T)$ — кривая равновесия фаз

$P = P_0 + dP$, $T = T_0 + dT$

$\mu_{ж}(P_0 + dP, T_0 + dT) = \mu_Г(P_0 + dP, T_0 + dT)$

$$\frac{\partial \mu_Г}{\partial p}dp + \frac{\partial \mu_Г}{\partial T}dT = \frac{\partial \mu_{ж}}{\partial p}dp + \frac{\partial \mu_{ж}}{\partial T}dT$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\tilde{S}_Г - \tilde{S}_{ж}}{\tilde{v}_Г - \tilde{v}_{ж}} = \frac{q}{T(\tilde{v}_Г - \tilde{v}_{ж})}$$

уд. теп. парообр.

Ур-е Клайперона Клаузиуса

$\tilde{v}_Г >> \tilde{v}_{ж}$ — вдали от кр. точки

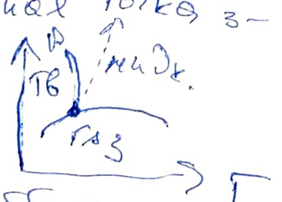
$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{qP}{T^2} \Rightarrow P = P_0 e^{-q/T}$$

Условие равновесия фаз

$$\begin{cases} \mu_1 = \mu_2 \\ \mu_1 = \mu_3 \end{cases}$$

тройная точка

1 – газ
2 – жидк
3 – тв.



$N_0 = n + 2$

кол-во компон.

правило фаз Гиббса

Критическая точка

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0$$

$$\begin{cases} -\dfrac{NT}{(V - Nb)^2} + \dfrac{2N^2a}{V^3} = 0 \\ \dfrac{2NT}{(V - Nb)^2} - \dfrac{6N^2a}{V^4} = 0 \end{cases}$$

$P_k = \dfrac{a}{27b^2}$

$V_k = 3Nb$

$T_k = \dfrac{8a}{27b}$

Универсальное ур-е ВВ или закон соответств. состояний

$$\tilde{P} = \frac{P}{P_k}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_k}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{V_k}$$

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

Метастабильные состояния

z – радиус капли

! Теперь поверхность играет роль

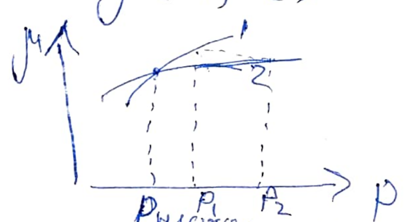
$G = N_1 \tilde{F}_1(T, V_1) + N_2 \tilde{F}_2(T, V_2) + P_0(N_1\tilde{v}_1 + N_2\tilde{v}_2) + 4\pi z^2 \sigma$

$$\frac{\partial G}{\partial N_1} = -P_1 + P_0 = 0$$

$$\frac{\partial G}{\partial z} = (-P_2 + P_0)\frac{\partial V_2}{\partial z} + 8\pi z \sigma = 0$$

$P_2 = P_0 + \dfrac{2\sigma}{z} \rightarrow$ давление Лапласа

$\Rightarrow \mu_1(T, P_1) = \mu_2(T, P_2)$



$P_{нас}$ пара

$P_2 = P_1 + \dfrac{2\sigma}{z}$

$z_{кр} = \dfrac{2\sigma}{P_2 - P_1}$

$$\begin{cases} P_1 = P_{нас} + \Delta p \\ P_2 = P_{нас} + \Delta p + \dfrac{2\alpha}{z_k} \end{cases}$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\Delta p = \frac{\partial \mu_2}{\partial p}\left(\Delta p + \frac{2\alpha}{z_k}\right)$$

$$\Rightarrow z_k = \frac{\tilde{v}_Г}{\tilde{v}_Г - \tilde{v}_{ж}} \cdot \frac{2\sigma}{\Delta p}$$

! Примесные атомы – центры конденсации

Неидеальные газы II

Ансамбль для переменного кол-ва частиц

$\Rightarrow$ Большой канонический ансамбль

$$\frac{1}{\Gamma(\mathcal{E}_0, N)}$$

$$\rho(\mathcal{E},N) = \frac{\Gamma_T(\mathcal{E}_0-\mathcal{E}, N_0-N)}{\Gamma(\mathcal{E}_0,N_0)} = \frac{e^{S_T(\mathcal{E}_0-\mathcal{E},N_0-N)}}{\Gamma} =$$

$$\mathcal{E}\ll\mathcal{E}_0,\ N\ll N_0 \qquad e^{-\mathcal{E}\frac{\partial S_\mathcal{E}}{\mathcal{E}} - N\frac{\partial S_T}{\partial N}}$$

$$\rho(\mathcal{E},N) = \frac{1}{\Xi} e^{-\frac{\mathcal{E}-\mu N}{T}}$$

$$\Xi = \sum_{i,N} e^{-\mathcal{E}_i^{(N)}/T} e^{+\frac{\mu N}{T}}$$

$\to$ большая статсумма

$$\Xi = \sum_N e^{\frac{\mu N}{T}} Z_N$$

$\to$ статсумма из N частиц

$$\Omega = -T\ln\Xi$$

$$\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = -\frac{1}{\Xi}\sum N e^{-\frac{\mathcal{E}-\mu N}{T}} = -\bar N$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

$$\Omega(T,\mu,V) = -p(T,\mu)V$$

$$\Omega(T,\mu V) = -\bar N T \to \text{для ид. г.}$$

$$\Rightarrow \rho(\mathcal{E},N) = e^{\frac{\Omega-\mathcal{E}+\mu N}{T}}$$

Распределение по числу частиц в ид. г.

$$w(N) = \sum_i \rho(\mathcal{E}_i,N) = e^{\frac{\Omega+\mu N}{T}}\cdot\frac{z^N}{N!} =$$

$e^{\frac{\mu}{T}} = f \to$ активность

$$= \frac{e^{-\bar N}\bar N^N}{N!} \to \text{р-е Пуассона}$$

Вириальное разложение

$$p = \frac{nT}{1-nb} - n^2 a = T\sum_{k=1}^{\infty} n^k B_k$$

$B_1 = 1 \to$ ур-е ид. газа

$$\rho = e^{\frac{\Omega}{T} - \frac{\mathcal{E}-\mu N}{T}}, \quad \Omega(T,V,\mu) = -p(T,\mu)V$$

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

$$e^{-\frac{\Omega}{T}} = \sum_N\sum_n \frac{1}{N!} e^{-\frac{\mathcal{E}_k^{(N)}-\mu N}{T}}$$

$$\mathcal{E}^N = \sum_1^N \frac{\vec p_k^{\,2}}{2m} + U(\vec r_1,\dots,\vec r_N)$$

$$\sum_n e^{-\frac{\mathcal{E}_n^{(N)}}{T}} = \int\frac{d^3p_1\dots d^3p_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\sum_k^N\frac{p_k^2}{2mT}} \cdot \int d^3r_1\dots d^3r_N\, e^{-\frac{U(\vec r_1,\dots \vec r_N)}{T}} =$$

$$= \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\cdot\int d^3r_1\dots d^3r_N\, e^{-\frac{U(\dots)}{T}}$$

$f = e^{\mu/T}$ — активность

$$\eta = \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\cdot f$$

$$e^{-\frac{\Omega}{T}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!}\eta^N\int d^3r_1\dots d^3r_N\, e^{-\frac{U(\dots)}{T}}$$

$$= 1 + \eta V + \frac{\eta^2}{2}\int d^3r_1 d^3r_2\, e^{-\frac{U(r_1-r_2)}{T}} + \frac{\eta^3}{3!}\int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3\, e^{-\frac{U(r_1-r_2)+U(r_1-r_3)+U(r_2-r_3)}{T}}$$

$$\Omega = -T\ln\left(1+\eta V + \frac{\eta^2 V}{2}\int d^3r_1\, e^{-\frac{U(r_1)}{T}} + \dots\right)$$

$$= -TV\sum_1^{\infty} \frac{J_k}{k!}\eta^k = -pV$$

$$J_1 = 1$$

$$J_2 = \int d^3r_2 \left(e^{-\frac{U(r_2)}{T}} - 1\right)$$

$$J_3 = \int d^3r_2\, d^3r_3 \left(e^{-\frac{U(r_2)+U(r_3)+U(r_2-r_3)}{T}} - e^{-U(r_2)/T} - e^{-\frac{U(r_3)}{T}} - e^{-\frac{U(r_2-r_3)}{T}} + 2\right)$$

$$P = T\sum_1^\infty \frac{z^k}{k!} J_k, \quad \frac{\partial}{\partial\mu} z^k = \frac{k}{T} z^k$$

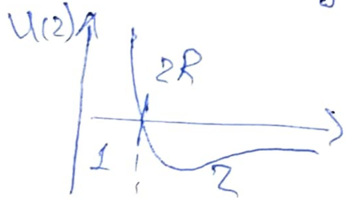
$$N = V\sum_1^\infty \frac{z^k}{(k-1)!} J_k$$

$$P = T\left(z + \frac{z^2}{2} J_2\right)$$

$$n = z + z^2 J_2$$

$$\Rightarrow P = T\left(n - \frac{z^2}{2} J_2\right) \simeq T\left(n - \frac{n^2}{2} J_2\right)$$

$$B_2 = -\frac{1}{2} J_2 = \frac{1}{2}\int d^3 r\left(1 - e^{-\frac{U(r)}{T}}\right) =$$



$$= \frac{1}{2}\frac{4\pi}{3}(2R)^3 + \int d^3 r\left(1 - e^{-\frac{U(r)}{T}}\right) =$$

$$= 4V_{мол} + \frac{1}{T}\int_2 d^3 r\, U(r) = b - \frac{a}{T}$$

$$P = nT + n^2 b T - n^2 a =$$

$$= nT(1 + nb) - n^2 a \simeq$$

$$\simeq \frac{nT}{1 - nb} - n^2 a$$

Получили уравнение В.В.

Термодинамика

Диэлектриков и магнетиков

$d\mathcal{E} = TdS - pdV + \mu dN$

$\delta\mathcal{E} = \varphi(r)\,\delta\rho_{вн} \to \int \varphi(r)\,\delta\rho_{вн}(r)\,d^3r \ominus$

$\operatorname{div}\delta\vec{D} = 4\pi\,\delta\rho_{вн}(r)$

$\ominus \int \varphi(r)\operatorname{div}\delta D(r)\,d^3r =$

$= -\frac{1}{4\pi}\int \nabla\varphi(r)\,\delta D(r)\,d^3r =$

$= -\frac{1}{4\pi}\int \vec{E}\,\delta\vec{D}\,d^3r$

$\Rightarrow d\mathcal{E} = TdS - pdV + \mu dN + \int \frac{E(r)\,dD(r)}{4\pi}\,d^3r$

$d\mathcal{E} = TdS - pdV + \frac{V}{4\pi}(\vec{E}\,d\vec{D})$

V — объем с эл. полем

$-\frac{V\vec{E}}{4\pi} \to$ „P", $D \to$ „V"

$\Downarrow$

$\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1, \quad \frac{\partial(T,S)}{\partial\left(\frac{VE}{4\pi}, D\right)} = 1.$

Избавимся от V

$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \Rightarrow d\mathcal{E}_0 + \int \frac{\vec{E}\,d\vec{E}}{4\pi}\,d^3r +$

$+ \int \vec{E}\,d\vec{P}\,d^3r =$

$= d\mathcal{E}_0 + d\int \frac{\vec{E}^2}{8\pi}\,d^3r + \int E\,dP\,d^3r = \mathcal{E}$

$\mathcal{E}^* = \mathcal{E} - \int \frac{\vec{E}^2}{8\pi}\,d^3r$

$d\mathcal{E}^* = TdS - PdV + \int \vec{E}(r)\,dP(r)\,d^3r$

Внутр. дипольный момент

$\vec{d}$: $\mathcal{E} = -\vec{d}\vec{E}$

$e^{-\mathcal{E}/T} = e^{\frac{dE\cos\theta}{T}}$

$z =$

$z = \int d\Omega\, e^{\frac{dE\cos\theta}{T}} = \frac{4\pi T}{dE}\operatorname{sh}\left(\frac{dE}{T}\right)$

$F = -T\ln z = -T\ln\left[\frac{4\pi T}{dE}\operatorname{sh}\frac{dE}{T}\right]$

$\bar{d} = d\int \frac{e^{\frac{dE\cos\theta}{T}}}{z}\cos\theta\,d\Omega$

$\bar{d} = d\left(\operatorname{cth}\frac{dE}{T} - \frac{T}{dE}\right)$

$P = n\bar{d} = nd\left(\operatorname{cth}\frac{dE}{T} - \frac{T}{dE}\right) \xrightarrow{\frac{dE}{T} \gg 1} nd \quad (*)$

$-\frac{\partial F}{\partial E} = \bar{d} \Rightarrow \tilde{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}} - \vec{E}\vec{P}$ Аналогично F

$d\tilde{\mathcal{E}} = TdS - PdV - \int \vec{P}(r)\,d\vec{E}(r)\,d^3r$

$d\tilde{F} = -SdT - PdV - \int \vec{P}(r)\,d\vec{E}\,d^3r$

(*) однако, $\frac{dE}{T} \ll 1$ (обычно)

$\Rightarrow P \simeq \frac{nd^2E}{3T} = \chi E,$

где $\chi = \frac{nd^2}{3T}$

Магнитные явления

$\vec{B} = \mu\vec{H}$ $\quad \mu > 1$ — парамагн.

$\mu < 1$ — диамагн.

$\mu \to \infty$ — ферромагн.

Получим термод. соотнош.

$\mathcal{E} = -\frac{1}{c}\int \vec{j}(r)\vec{A}(r)\,d^3r$

$\delta\mathcal{E} = -\frac{1}{c}\int \delta\vec{j}_{ext}(r)\,\vec{A}(r)\,d^3r \ominus$

$\left[\operatorname{rot}\vec{H} = \frac{4\pi}{c}\vec{j}_{ext}\right]$

$\ominus -\frac{1}{4\pi}\int \operatorname{rot}\delta\vec{H}(r)\,\vec{A}(r)\,d^3r =$

$= -\frac{1}{4\pi}\int \delta\vec{H}\cdot\operatorname{rot}\vec{A}\,d^3r = -\frac{1}{4\pi}\int d^3r\,\vec{B}\cdot\delta\vec{H}$

$d\mathcal{E} = TdS - \frac{1}{4\pi}\int d^3r\,\vec{B}\cdot d\vec{H} =$

$= TdS - pdV - \frac{V\vec{B}\,d\vec{H}}{4\pi} \Rightarrow \frac{\partial(T,S)}{\partial\left(\frac{VB}{4\pi}, H\right)} = 1.$

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M}$$

$$d\mathcal{E} = TdS - d\int \frac{\vec{H}^2}{8\pi} d^3 r - \int \vec{M} d\vec{H} d^3 r$$

$$d\left(\mathcal{E} + \frac{H^2}{8\pi}\right) = d\tilde{\mathcal{E}} = TdS - \int \vec{M} d\vec{H} d^3 r$$

$$\vec{M} = -\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial H}\right)_S, \quad \vec{M} = -\frac{\partial \tilde{F}}{\partial H}$$

$$d\tilde{F} = -SdT = \int \vec{M} d\vec{H} d^3 r$$

Газ парамагнитных атомов

$$\mathcal{E} = -\vec{\mu}\vec{H} = -\mu H \cos\theta$$

$$Z = \int e^{-\frac{\mu H}{T}\cos\theta} d\Omega =$$

$$= \frac{4\pi T}{\mu H} \operatorname{Sh} \frac{\mu H}{T}$$

$$F = -T \ln Z = -T \ln\left(\frac{4\pi T}{\mu H} \operatorname{Sh} \frac{\mu H}{T}\right)$$

$$m = -\frac{\partial F}{\partial H} = \frac{T}{H} - \mu \operatorname{cth} \frac{\mu H}{T} \simeq \frac{\mu^2 H}{3T}$$

$$M = n \cdot m = \frac{n\mu^2}{3T} H = \chi H$$

$$\vec{\mu} = g_s \vec{S} = \mu_0 \frac{\vec{J}}{J}$$

$$\mu_0 = \langle m = J | \mu_z | m = J \rangle$$

$$Z = \sum_{m=-J} e^{\frac{\mu_0 H}{TJ} m} = \frac{\operatorname{Sh}\left(\frac{\mu_0 H}{T}\left(1 + \frac{1}{2J}\right)\right)}{\operatorname{Sh} \frac{\mu_0}{2TJ}}$$

$$F = -T \ln\left(\operatorname{Sh} \frac{\mu_0 H}{T}\left(1 + \frac{1}{2J}\right)\right) +$$

$$+ T \ln\left(\operatorname{Sh} \frac{\mu_0 H}{2TJ}\right)$$

$$\bar{\mu} = -\frac{\partial F}{\partial H} = \mu_0\left(1 + \frac{1}{2J}\right) \operatorname{cth} \frac{\mu_0 H}{T}\left(1 + \frac{1}{2J}\right)$$

$$- \frac{\mu_0}{2J} \operatorname{cth} \frac{\mu_0 H}{2TJ}$$

$$\bar{\mu} \underset{\text{м}}{\approx} \frac{\mu_0^2 H}{3T}\left(1 + \frac{1}{J}\right)$$

малое поле

Газ диамагнетиков

$$A_y = Hx, \quad \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = H$$

$$\frac{(\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A})^2}{2m} - \mu_B \sigma_z H = \frac{P_z^2}{2m} + \frac{P_x^2}{2m} +$$

$$+ \frac{(P_y - \frac{e}{c} H x)^2}{2m} - \mu_B \sigma_z H$$

$$\left[\frac{P_x^2}{2m} + \frac{eH}{2mc^2}(x - x_0)^2\right] \psi(x) = \mathcal{E}_\lambda \psi$$

$$\mathcal{E}_\lambda = \hbar\omega_c (n + 1/2)$$

$$\mathcal{E} = \frac{P_z^2}{2m} + \hbar\omega_L\left(n + \frac{1}{2}\right) - \mu_B \sigma_z H$$

$$Z = \int \sum_0^\infty e^{-\frac{P_z^2}{2mT} - \frac{\hbar\omega_L}{T}(n + \frac{1}{2})} \frac{dP_z dz}{2\pi\hbar} \frac{dP_y dP_x}{2\pi\hbar}$$

$$Z = \frac{eH}{c} V \left(\frac{2\pi mT}{4\pi^2\hbar^2}\right)^{1/2} \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_L}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_L}{T}}} =$$

$$= \frac{(2\pi mT)^{1/2}}{4\pi^2\hbar^2} \frac{eH}{c} V$$

$$\omega_L = \frac{eH}{mc}$$

$$F = -T \ln Z = -T \ln H - T \ln(\dots) -$$

$$- T \ln V + T \ln \operatorname{Sh}\left(\frac{\hbar\omega_L}{2T}\right).$$

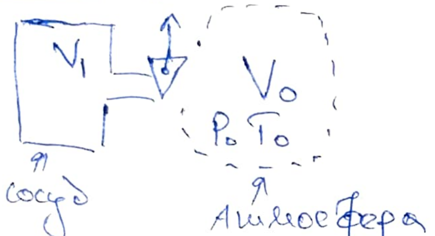
$$\bar{\mu} = -\frac{\partial F}{\partial H} = \frac{T}{H} - \frac{e\hbar}{2mc} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_L}{2T}$$

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_B^2 H}{3T}$$

Диамагнетизм Ландау

Задачи

№1. Из сосуда откачан воздух. Приоткрыв на короткое время кран, сосуд заполняется атмосферн. воздухом. Найти температуру вошедшего в сосуд воздуха, если теплообмен со стенками еще не успел произойти. Найти давление воздуха в сосуде после теплообмена.



Т.к. нет теплообмена со стенками сосуда и нет теплообмена с остальной атмосферой в первый момент времени когда газ зашел в сосуд (по усл. открыли на короткое время)

$$\delta Q = 0 \Rightarrow \delta U = \delta A$$

газ тепло не получил и не отдал / работа над газом

II начало (ЗСЭ)

$\delta U = \nu \frac{R}{\gamma - 1} \delta T$ — для соверш. газа

$\delta A = P\delta V = P_0 V_0$ — работа над газом (лекции)

$$\begin{cases} P_0 V_0 = \frac{\nu R}{\gamma - 1}(T_1 - T_0) \\ P_0 V_0 = \nu R T_0 \end{cases}$$ — до открытия

$\Rightarrow T_1 = \gamma T_0$

Атмосфера (N_2, O_2) $\gamma = 7/5$: $P_2 = \frac{P_0}{\gamma}$ — после теплообмен т.к. $PV = \nu R T$

№2. Эффект. сечение столкнов. молекул газа от скорости их относит. движения

$$\sigma(v) = \sigma_0\left(1 + \frac{v_0^2}{v^2}\right), \quad v = v_{отн}$$

Найти число столкновений в ед. объема за ед. секунду в зависимости от температуры газа

В системе отсчета частицы „1" плотность потока частиц „2" (р-е Максвелла)

$$j' = (\underbrace{v_2 - v_1}_{v}) n_2 f(v_2) d^3 v_2$$

А число столкновений $d\nu = \sigma(v) j$

$$\Rightarrow \nu_{12} = \iint \sigma(v) v n_2 f(v_2) d^3 v_2 \, n_1 f(v_1) d^3 v_1$$

по всем частицам „1"
по всем частицам „2" со стороны

! перейдем к движению ц.м

$\vec{v} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$

$$\vec{v}_{ц.м} = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2} = \frac{\vec{v}_1 + \vec{v}_2}{2}$$

$m_1 = m_2$ (усл.)

$$\Rightarrow f(v_{цм}) = \left(\frac{2m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{2m v_{цм}^2}{2T}}$$

$$f(v_{отн} = v) = \left(\frac{m/2}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m/2\, v^2}{2T}}$$

$$\nu_{12} = \int \sigma(v) n_1 n_2 \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^3 e^{-\frac{mv^2}{4T}} e^{-\frac{m v_{цм}^2}{T}} v^3 v_{ц.м}^2$$

Т.к. $f(v_1) f(v_2) d^3 v_1 d^3 v_2 = d\Omega$
$= f(v) f(v_{цм}) v^2 d\Omega \, v_{цм}^2 d\Omega$
$dv \, dv_{цм}$.

$$\nu_{12} = 4\pi n_1 n_2 \left(\frac{m}{4\pi T}\right)^{3/2} v_0 \int_0^\infty (v^3 + v_0^2 v) e \, dv.$$

⇓

$$\nu_{12} = 4\pi n_1 n_2 \left(\frac{m}{4\pi T}\right)^{3/2} \sigma_0 \int_0^\infty (v^3 + v_0^2 v) e^{-\frac{mv^2}{4T}} dv$$

Т.к. частицы $_1{}^u = {}_u 2^u$

$\Rightarrow \nu_{12} = \nu_{21} \Rightarrow$

$$\Rightarrow \nu = 2\pi n^2 \left(\frac{m}{4\pi T}\right)^{3/2} \sigma_0 \left(\frac{1}{2}\int_0^\infty v^2 e^{-\frac{mv^2}{4T}} dv^2 + v_0^2 \cdot \frac{1}{2}\int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{4T}} dv^2 \right) =$$

$$= \pi n^2 \sigma_0 \left(\frac{m}{4\pi T}\right)^{3/2} \left(v^2 \left(-\frac{4T}{m}\right) e^{-\frac{mv^2}{4T}} \Big|_0^\infty + \left(\frac{4T}{m}\right)^2 \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{4T}} d\left(\frac{mv^2}{4T}\right) + v_0^2 (\dots) \right)$$

по частям ← аналогично

$$\Rightarrow \nu = \frac{n^2 \sigma_0}{\sqrt{\pi}} \left(\left(\frac{4T}{m}\right)^{1/2} + \frac{v_0^2}{\left(\frac{4T}{m}\right)^{1/2}} \right)$$

$$\nu = 2\sigma_0 n^2 \sqrt{\frac{T}{\pi m}} \left(1 + \frac{m v_0^2}{4T} \right)$$

№3. Конденсатор с диэлектриком

$\vec{D} = (\varepsilon(T) + \alpha(T) E^2) \vec{E}$

- $\delta Q_{выд}$? изотермическая разрядка
- δT - ? снимать конд. теплоиз.

Теплоёмкость C конденсатора.

Изм. температуры мало.

Из лекций: $p dV \to -\frac{V}{4\pi} E dD$

Запишем потенциалы (из лекций)

$dU = TdS + \frac{V}{4\pi} E dD$

$dF = \frac{V}{4\pi} E dD - S dT$

изотермическая разрядка

т.е. $dT = 0$

$\Rightarrow dF = \frac{V}{4\pi} (\varepsilon(T) E dE + \alpha(T) 3E^3 dE)$

Т.к. $\delta Q = T \Delta S$ для обратимых процессов

т.е. $\delta Q = -T \frac{\partial \Delta F}{\partial T}$, где

$$\Delta F = \frac{V}{4\pi} \int_0^E (\varepsilon(T) E + \alpha(T) \cdot 3E^3) dE$$

$$\Delta F = \frac{V}{4\pi} \left(\frac{\varepsilon(T) E^2}{2} + \frac{3}{4} \alpha(T) E^4 \right)$$

$\Rightarrow \delta Q_{выделение} = -\delta Q_{подведение} = -\delta Q =$

$$\Rightarrow \delta Q_{выд} = \frac{VT}{4\pi} \left(\frac{\varepsilon'(T) E^2}{2} + \frac{3\alpha'(T) E^4}{4} \right)$$

Теплоизолир. разрядка

$(*)\ \delta Q_{выд} = -T \Delta S = -T (S(T, E) - S(T, 0))$

Т.к. конденсатор теплоизолир.

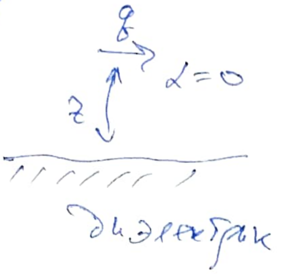
$dS = 0$: $S(T + \Delta T, E) = S(T, 0) =$

$$= S(T, E) + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) \Delta T \quad \Delta T\text{-мало}$$

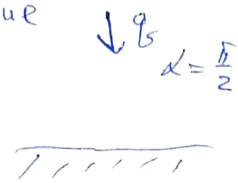
$$\Rightarrow (**)\ S(T, 0) - S(T, E) = \underbrace{T \frac{\partial S}{\partial T}}_{C} \frac{\Delta T}{T}$$

$$\overset{\text{из } (*) \text{ и } (**)}{\Rightarrow} \Delta T = \frac{VT}{4\pi C} \left(\frac{1}{2} \varepsilon'(T) E^2 + \frac{3}{4} \alpha'(T) E^4 \right)$$

№4



Медленное вращение $\Rightarrow$



Какое Q выделится при постоян. T?

Со стороны термодинамики: (см. №3) при $T=\text{const}$

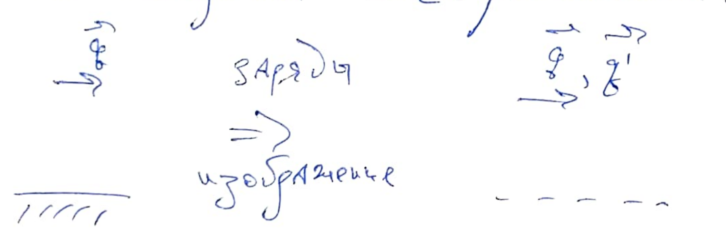
$$\delta Q_{выд} = -T\Delta S = T\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}$$

где $\Delta F = \Delta W$ ← потенц. энергия диполя

т.е. $$\delta Q_{выд} = T\frac{\partial(\Delta W)}{\partial T}$$

т.к. вращение медленное процесс обратимый

Со стороны электростатики:



где $q_1 = q\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1}$

$q' = q\frac{2\varepsilon}{\varepsilon+1}$

А энергия диполя в поле $W = -(\vec{E}\vec{q})$

А поле диполя $\vec{E} = \frac{3(\vec{n}\vec{q})\vec{n}-\vec{q}}{z^3}$

$$\Delta F = W\left(\frac{\pi}{2}\right) - W(0) = \frac{-3q_1+q_1}{(2z)^3}\cdot q + \frac{-q_1}{(2z)^3}q = -\frac{q q_1}{8z^3}$$

$$\Delta F = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1}\left(-\frac{q^2}{8z^3}\right)$$

А $$\delta Q_{выд} = -T\frac{\varepsilon'(T)}{(\varepsilon+1)^2}\frac{q^2}{4z^3}\ !$$

№5

Сколько воды испарится при 20°C за 1с с 1см² обдуваемой сухим воздухом. Давление нас. паров при 20°C равно 18 мм.рт.ст.

Поток тепла к поверхности обеспечива. в такую скорость испарения?

$$P_{н.п} = 18\ мм.рт.ст = 2400\ Па$$

$$T = 293\,K\cdot k_Б = 4\cdot10^{-21}\ Дж.$$

Заметим, что для насыщенного пара (равновесие) поток конденсац. равен потоку испарения

$$J = n\overline{v_z} = n\int_0^\infty \underbrace{\sqrt{\frac{m}{2\pi T}}e^{-\frac{mv_z^2}{2T}}}_{Максвелл} v_z\,dv_z$$

$$J = n\sqrt{\frac{T}{2\pi m}}$$

$$m = \frac{\mu}{N_A} = \frac{18\,[г/моль]}{6\cdot10^{23}\,[моль^{-1}]} = 3\cdot10^{-26}\ кг$$

$$\Rightarrow J_{масса} = J_m = mJ = \sqrt{\frac{mT}{2\pi}}\cdot n$$

с 1 см² за с

$$J_m = \sqrt{\frac{mP^2}{2\pi T}} \approx 0{,}3\ \frac{г}{см^2\cdot с}$$

$n = \frac{P}{T}$

$$J_m = 2{,}6\ \frac{кг}{м^2\cdot с}$$

А $$Q = J_m\cdot\lambda =$$

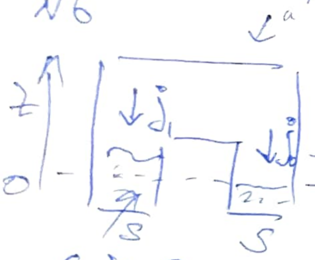
← поток тепла

$$= 2{,}6\cdot10^{-4}\ \frac{кг}{м^2 с}\cdot 2463\cdot10^3\ \frac{Дж}{кг}$$

← для 293 K.

$$Q \simeq 6{,}4\ \frac{МВт}{м^2}$$

№6



$T = 35\,^\circ C$

$P = 200$ мм рт. с.

10 см. $= \Delta h \equiv h_0$

$\rho = 0{,}78$ г/см³

C_2H_6O

коэфф. аккон $= 1$.

· Спустя какое время $h_0 = \Delta h = 5$ см.?

$T = 308\,K \cdot k_Б = 4{,}25 \cdot 10^{-21}$ Дж

$P_{н.п} = 200$ мм. рт. с $= 26665$ Па

Вспомним р-е Больцмана

$n = n_0 e^{-mgz/T}$

$\Rightarrow j_0 = n_0 \sqrt{\dfrac{T}{2\pi m}}$ (см. №5)

поток в правой ноге $\quad j = n\sqrt{\dfrac{T}{2\pi m}}$ (см. №5 + больцм)

в левой ноге

Найдем разницу dN:

$$dN = \left[(j - j_{исп}) - (j_0 - j_{исп})\right] \cdot S\,dt =$$

$$= n_0 \sqrt{\frac{T}{2\pi m}} \left(e^{-\frac{mgz}{T}} - 1\right) S\,dt$$

Т.к. оценим: $\dfrac{mgh_0}{T} = \dfrac{46}{6 \cdot 10^{23}} \cdot \dfrac{9{,}8 \cdot 0{,}1 \cdot 10^{-3}}{4{,}25 \cdot 10^{-21}} \sim 10^{-5}$

$10^{-5} \ll 1$

$\Rightarrow$ Разложим в ряд Тейлора до II члена

$$\Rightarrow dN = -n_0 S \sqrt{\frac{T}{2\pi m}}\, \frac{mgz}{T}\, dt$$

Очевидно, т.к. аккомодация равна 1 $\Rightarrow$

$$\rho S\,dz = m \cdot dN$$

$$\Rightarrow \rho\,dz = -\frac{m P_{нас}}{T} \sqrt{\frac{m}{2\pi T}}\, g z\,dt$$

$$\int_{h_0}^{h_0/2} \frac{dz}{z} = -\frac{P_{нас}\, g}{\sqrt{2\pi}\,\rho} \left(\frac{m}{T}\right)^{3/2} \int_0^{\mathcal{T}} dt$$

$$\Rightarrow \mathcal{T} = \frac{\sqrt{2\pi}\,\rho}{P_{н.п.}\, g} \left(\frac{T}{m}\right)^{3/2} \cdot \ln 2$$

Оценим

$\mathcal{T} \approx 27$ часов.

Т.к.

$$\mathcal{T} \simeq \frac{\sqrt{2 \cdot 3{,}14}\; 0{,}78 \cdot \cancel{10^{-3}}\,10^{-2}}{2{,}6 \cdot 10^{4} \cdot 9{,}8\; \cancel{10^{-6}}} \left(\frac{4 \cdot 10^{-21}\,10^{+4}}{\cancel{0{,}0}46 \cdot 6 \cdot 10^{23}}\right)^{3/2}$$

$\sim 10^5$ с.

№ 7 N шаров на наклонном плоском бильярде
Упругие столкновения.
• Определить расп-е шаров по высоте

Справедливо микрокан. р-е

Для большой замкнутой изолированной системы справедливо микрокан. р-е

$z = y\sin\alpha$
$u = mgy\sin\alpha$
$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$

из лекций

$$dW(\vec{\varepsilon},\vec{y}) = A\,\delta(\epsilon_0 - \varepsilon_1 - u_1 - \ldots - \varepsilon_N - u_N)\,d\varepsilon_1 \ldots d\varepsilon_N\, dy_1 \ldots dy_N$$

Сделаем замену $\alpha_i = \frac{\varepsilon_i}{\epsilon_0 - u_1}$

$\beta_i = \frac{u_i}{\epsilon_0 - u_1}$

$$\frac{dW}{dz_1} = B\int \delta\left[(\epsilon_0 - u_1)\left(1 - \sum_1^N \alpha_i - \sum_2^N \beta_i\right)\right] \cdot d\varepsilon_1 \ldots d\varepsilon_N\, du_2 \ldots du_N$$

Перейдем к α_i и β_i под дифференциалами

$$\frac{dW}{dz_1} = B\int (\epsilon - u_1)^{2N-1}\,\delta[(\epsilon_0 - u_1)(\ldots)]\, d\alpha_1 \ldots d\alpha_N\, d\beta_2 \ldots d\beta_N$$

Вспомним св-во δ-ф-ии

$$\delta(x\cdot\epsilon_0) = \frac{1}{\epsilon_0}\delta(x)$$

$$\int \delta(x)\,dx = 1$$

$\Rightarrow$

$$\Rightarrow \frac{dW}{dz_1} = B(\epsilon_0 - u_1)^{2N-\cancel{1}2}\int\ldots$$

проинтегрир. $\int_0^\infty$

$$\Rightarrow \frac{dW(z_1)}{dz_1} = B(\epsilon_0 - u_1)^{2N-2}$$

Отнормируем

$$1 = \int_0^{z_{max}} \frac{dW(z_1)}{dz_1}\,dz_1, \quad \text{где } z_1 = \frac{\epsilon_0}{mg}$$

$$\Rightarrow 1 = \frac{B}{mg}\int_0^{\epsilon_0} (\epsilon_0 - u_1)^{2N-2}\,du_1 =$$

$$\Rightarrow B = \frac{mg}{\epsilon_0^{2N-1}}(2N-1)$$

$$\Rightarrow \cancel{\frac{dW}{dz_1} = \frac{mg}{\epsilon_0}}$$

$$\frac{dW(z_1)}{dz_1} = \frac{mg}{\epsilon_0^{2N-1}}(2N-1)(\epsilon_0 - mgz_1)^{2N-2}$$

$$\Rightarrow \frac{dW(z)}{dz} = \frac{mg}{\epsilon_0^{2N-1}}(2N-1)(\epsilon_0 - mgz)^{2N-2}$$

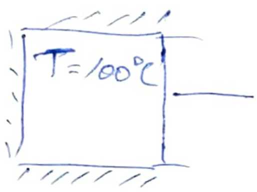
$$\Rightarrow \frac{dW(z)}{dz} = \frac{mg}{\epsilon_0^{2N-1}}(2N-1)\left(1 - \frac{mgz}{\epsilon_0}\right)^{2N-2}$$

$$\Rightarrow \frac{dW(y)}{dy} = \frac{mg\sin\alpha}{\epsilon_0^{2N-1}}(2N-1)\cdot\left(1 - \frac{mgy\sin\alpha}{\epsilon_0}\right)^{2N-2}$$

№8 Теплоизолир. объем наполнен насыщ. водяным паром при $T = 100°C$

Объем увеличивают на 15%

• Найти равновесный радиус капельки



Т.к. увеличили объем ⇒ изменилось и давление

Т.к. расширение адиабатическ. с $\gamma = \frac{4}{3}$ (H_2O) и изотермическое $\begin{cases} \delta Q = 0 \\ \delta T = 0 \end{cases}$

$$\Rightarrow p_{атм} \cdot V_0^{\gamma} = p_0 (V_0 \cdot 1{,}15)^{\gamma}$$

$$\Rightarrow p_0 = 0{,}83\, p_{атм} = 8{,}4 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

А $T_1 = 1{,}15^{1-\gamma} T_0$ соответств.

$$\Rightarrow T_1 = 0{,}95\, T_0 = 356\text{ K}$$

Вспомним про давление Лапласа $p_ж = p_п + \frac{2\sigma}{r}$ (лекции)

Т.к. система н-ся в равновесии ⇒ очевидно, ⇒ равенство интенсивных величин

$$\begin{cases} \mu_1(T, P_1) = \mu_2(T, P_2) \\ P_1 = P_0 \\ P_2 = P_1 + \frac{2\sigma}{r} \end{cases} \quad T = T_1$$

или $\begin{cases} P_1 = P_{нас} + \Delta p \\ P_2 = P_{нас} + \Delta p + \frac{2\sigma}{r} \end{cases}$

$\Delta p + \frac{2\sigma}{r}$ мало

Разложим

$$\Rightarrow \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \Delta p = \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \left(\Delta p + \frac{2\sigma}{r}\right)$$

$$\Rightarrow r_{кр} = \frac{\tilde{v}_г}{\tilde{v}_г - \tilde{v}_ж} \frac{2\sigma}{(P_{нас} - P_0)}$$

$$\Rightarrow r_{кр} = \frac{\tilde{v}_г}{\tilde{v}_ж} \frac{2\sigma}{(P_{нас} - P_0)}$$

• Найдем $P_{нас}$ по ф-ле Клайперона-Клаузиуса (лекции)

$$P_{нас} = P_{атм} e^{q\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right)} = 54 \text{ кПа}$$

• Найдем уд. объемы $\tilde{v}_ж = \frac{\mu}{\rho}$ $\tilde{v}_п = \frac{T}{P}$

• По правилу Этвёша найдем σ для воды

$$\sigma = 0{,}07275 \frac{Н}{м}\left(1 - \frac{T - 291\text{ K}}{500}\right)$$

$$\sigma = 6{,}3 \cdot 10^{-2} \frac{Н}{м}$$

Оценим:

$$\Rightarrow r_{кр} \sim 2 \text{ нм.}$$

Задачи

№9 $T_0 = 300°C$ $P_0 = 1{,}5$ атм

$P_{атм}$ v – ? T – ?

CO_2

$t_p \gg \tau$

время истеч. — время релакс.

$\frac{\omega_b}{c} = 667$ см$^{-1}$
$\frac{\omega_s}{c} = 1385$ см$^{-1}$
$\frac{\omega_{as}}{c} = 2349$ см$^{-1}$

Воспользуемся з-н. Бернулли:

$$\frac{v^2}{2} + w = const,$$ где

$$w = \frac{c_p T}{m}$$ – уд. энтальпия

$$\Rightarrow v = \sqrt{\frac{2c_p \Delta T}{m}}$$

А температуру найдем из ур-е состояния т.к. газ истекает достаточно быстро ⇒ процесс истечения адиабатический

$\Rightarrow pV^\gamma = const$ или

Принимая во внимание, что

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_p}{c_p - 1}$$ → соотн. Майера (лекции)

$$\Rightarrow T = T_0 \left(\frac{P_{атм}}{P_0}\right)^{1/c_p}$$

Осталось найти c_p с колебаниями и без учета колебаний.

Для удобства выделим из полной теплоемкости теплоемкость колебат. ст. своб.

$$c_p = c_p' + c_{vib},$$

где c_p' – теплоемк. поступ. и вращат. ст. св.

c_p' найдем из $\gamma = \frac{i+2}{i}$

где i – ст. свободы

т.к. $CO_2 \equiv$ O–C–O

3 пост. + 2 вр.

$$\Rightarrow \gamma = \frac{7}{5} = \frac{c_p'}{c_p' - 1}$$

$$\Rightarrow c_p' = \frac{7}{2}$$

Найдем c_{vib}!

из лекций ε_{vib}

$$\varepsilon_{vib} = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{1 - e^{\hbar\omega/T}}\right)$$

$$c_{vib} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/T}}{(e^{\hbar\omega/T} - 1)^2}$$

$\frac{\hbar\omega_b}{T_0} = 0{,}27$, $\frac{\hbar\omega_s}{T_0} = 0{,}56$

$\frac{\hbar\omega_{as}}{T_0} = 0{,}94$

$\Rightarrow c_{vib} = 0{,}99 + 0{,}98 + 0{,}93 = 2{,}9$

	без колебан.	с колебан.
c_p	$7/2 = 3{,}5$	6,4
T	510 K	540 K
v	290 м/с	284 м/с
ΔT	63	33

№10 Примесь D в H составляет 0,015%

Найти отношение концентр. молекул D_2 и HD при комнатной температуре.

Есть реакция

$$D_2 + H_2 \rightleftarrows 2HD.$$

Причем $\frac{N_D}{N_H} = 1{,}5\cdot 10^{-4}$

Нужно найти $\frac{N_{D_2}}{N_{HD}}$ при $T = 300\,K$, $P = 10^5$ Па

Условие равновесия $\sum \nu_i \mu_i = 0$

А $\mu_i = -T \ln \frac{Z_i}{N_i} + \varepsilon_i$,

где ε_i — потенц. ионизации

У нас $\varepsilon_i = 0 \Rightarrow$

$\prod_i (Z_i)^{\nu_i} = K(T)$ — константа хим равновесия реакции.

$$\Rightarrow K(T) = \frac{Z_{HD}^2}{Z_{H_2} Z_{D_2}} = \frac{N_{HD}^2}{N_{H_2} N_{D_2}}$$

$Z = Z_{кол} \cdot Z_{вр} \cdot Z_{пост}$

* $Z_{пост} \sim \tilde{m}^{3/2}$, где $\tilde{m}$ прив. масса

** $Z_{вр} \sim I = \sum m_i r_i^2$, где I момент инерц

*** $Z_{кол} \sim \frac{e^{-\hbar\omega/2T}}{1 - e^{-\hbar\omega/T}}$

Оценим

* $\tilde{m}_{H_2} = 1/2\, m_{протон}$

$\tilde{m}_{HD} = \frac{1\cdot 2}{1+2} = \frac{2}{3} m_p$

$\tilde{m}_{D_2} = \frac{2\cdot 2}{2+2} = 1$

** o—r_0—o

$I_{H_2} = 1\cdot r_0^2 + 1\cdot r_0^2 = 2r_0^2$

$I_{D_2} = 2\cdot r_0^2 + 2\cdot r_0^2 = 4r_0^2$

$I_{HD} = 1\cdot \frac{4}{9} 4r_0^2 + 2\cdot \frac{1}{9}\cdot 4r_0^2 = \frac{8}{3} r_0^2$

$\Rightarrow K(T) = 0{,}75 \cdot$ (колеб)

*** $\omega = \sqrt{k/\tilde{m}}$

$\omega_{H_2} = \sqrt{\frac{k}{\tilde{m}_{H_2}}}$, $\omega_{D_2} = \frac{\omega_{H_2}}{\sqrt{2}}$

$\omega_{HD} = \frac{2}{3} \omega_{H_2}$

Оценим $\frac{\hbar\omega}{T_K} \sim \frac{Ry\sqrt{\frac{m_e}{\tilde{m}}}}{300\,K/11600}$

HD ~> 14,4

H_2 ~> 16,6

D_2 ~> 11,8

$$\Rightarrow K(T) = 0{,}75 \cdot e^{+0{,}2} \approx 0{,}93$$

$$\frac{N_{HD}^2}{N_{H_2} N_{D_2}} = 0{,}93$$

$$\left(\frac{N_{HD}}{N_{D_2}}\right)^2 \cdot \frac{N_{D_2}}{N_{H_2}} = 0{,}93$$

$$\frac{N_{HD}}{N_{D_2}} = \sqrt{\frac{0{,}93}{(N_{D_2}/N_{H_2})}} = \sqrt{\frac{0{,}93}{(1{,}5\cdot 10^{-4})^2}}$$

$$\frac{N_{HD}}{N_{D_2}} \approx 6400$$

Wiki $[HD] : [D_2] = 6400 : 1$

Задачи

№11 Рассчитать равновесную концентр. атомов иода при $T = 500K$ в сосуде, заполн. 0,1 торр молекул. иода (I_2)

Дано: $T = 500K$

$P = 13{,}3$ Па

Энергия связи $- J = 35{,}6 \frac{ккал}{моль}$

частота колебаний $- \nu = 213$ см$^{-1}$

Размер молекулы $- r = 2{,}67$ Å

$^2P_{3/2}$ - осн. сост. I

$2I \rightleftarrows I_2$

Запишем условие равновесия

$2\mu_1 - \mu_2 = 0$, из лекций:

$$\mu_1 = -T\ln\left(\frac{g}{n_1}\left(\frac{m_1 T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right)$$

$$\mu_2 = -T\ln\left(\frac{1}{n_2}\left(\frac{m_2 T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right) + \frac{\hbar\omega}{2} + T\ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right) - T\ln\frac{T}{\theta} - J$$

где $g = (2\cdot\frac{1}{2}+1)(2\cdot 1+1) = 6$

т.к осн. сост. $2P_{3/2} \Rightarrow \begin{cases} S = 1/2 \\ \ell = 1 \end{cases}$

и $\theta = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2mr^2}$

т.е: $-2T\ln\left(\frac{6}{n_1}\left(\frac{m_1 T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right) + T\ln\left(\frac{1}{n_2}\left(\frac{m_2 T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right) - \frac{\hbar\omega}{2} - T\ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right) + T\ln\frac{T}{\theta} + J = 0$

$\Rightarrow T\ln\frac{n_1^2}{n_2} - 3T\ln\sqrt[3]{6} + \frac{3}{2}T\ln 2 - T\ln\left(\frac{m_1 T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} - \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{J}{N_A} - T\ln\left(1 - e^{\frac{\hbar\omega}{T}}\right) + T\ln\frac{T}{2\theta} = 0$

$\Rightarrow \ln\frac{n_1^2}{n_2} \simeq 37$

$\Rightarrow n_1 = \sqrt{n_2}\, e^{18,5} = \sqrt{\frac{P}{T}}\, e^{18,5}$

$n_1 = 3{,}8\cdot 10^{18}$ м$^{-3}$

№12 Водород ($T = T_{комнатн}$)

быстро охладили до T_0

$T_0 \ll T_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I}$

$\frac{\text{орто-водород}}{\text{пара-водород}} = \frac{3}{1}$

Затем происходит переход к соотношению, равновесному при низкой температуре. Какова будет в итоге температура водорода, если принять, что он теплоизолирован и объем его неизменен?

Что такое орто- пара- водород

Ортоводород: $H\uparrow - H\uparrow$ $S=1$ и три проекции l-нечетн

Параводород: $H\uparrow - H\downarrow$ $S=0$ и одна проекция l-четн

По усл. $T_0 \ll T_{вр} = \frac{\hbar^2}{2I}$

$E = \frac{3}{2}NT_0 + \frac{3}{2}NT_{вр} = \frac{3}{2}N(\underset{мало}{\overset{\to 0}{T_0}} + T_{вр})$

$F = -T\ln Z$

$E = F + TS = -T\ln Z + T\left(\frac{\partial T\ln Z}{\partial T}\right) =$

$E = T^2\frac{\partial \ln Z}{\partial T}$, $Z = \frac{z^N}{N!}$

$z_{вр} = \sum_{четн}(2l+1)e^{-\frac{T_{вр}\,l(l+1)}{T}} + 3\sum_{нечетн}(2l+1)e^{-\frac{T_{вр}\,l(l+1)}{T}}$

при $l=1$: $z_{вр} = 1 + 9e^{-\frac{2T_{вр}}{T}}$

$E_{равновес} = N\left(\frac{3}{2}T + \frac{18T_{вр}e^{-\frac{2T_{вр}}{T}}}{1+9e^{-\frac{2T_{вр}}{T}}}\right) = \frac{3}{2}NT_{вр}.$

$\Rightarrow \frac{1}{2} + \frac{3x}{e^x+9} = \frac{x}{4}$, $x = \frac{2T_{вр}}{T}$

! x н-ся численно

$x \simeq 3,16$

$T_{вр} = \frac{\hbar^2}{2kI} = \frac{(1,05\cdot 10^{-34})^2}{1,38\cdot 10^{-23}\cdot 9,18\cdot 10^{-48}}$

$T_{вр} = 87$ K

$\Rightarrow T = \frac{2T_{вр}}{x} \simeq 55$ K.

Задачи

№13 На сколько сместится температура и давление тройной точки воды при наличии в сосуде воздуха под давлением 1 атм.?

Тройная точка:

$$\mu_s(P_0,T_0)=\mu_e(P_0,T_0)=\mu_g(P_0,T_0)$$

$$(*)\ d\mu=-S\,dT+v\,dP$$

Воздух под давлением 1 атм увеличивает давление в тв. и в жид.:

$$\mu_s(P_0+\delta P+P_a,\ T_0+\delta T)=$$

$$=\mu_e(P_0+\delta P+P_A,\ T_0+\delta T)=$$

$$=\mu_g(P_0+\delta P,\ T_0+\delta T)$$

Считаем δT – малым параметром $P_A;\ \delta P/$

Т.к. тв. и жидк. мало сжимаются при $+P_A$. $\Rightarrow$ из $(*)$

Т.к. равновесие $d\mu_e=d\mu_s=d\mu_g$

$$\Rightarrow v_s(\delta P+P_A)-S_s\delta T=$$

$$=v_e(\delta P+P_A)-S_e\delta T=$$

$$=v_g\,\delta P-S_g\,\delta T.$$

$$\Rightarrow \frac{(\delta P+P_A)(v_e-v_s)}{P_a v_e+\delta P(v_e-v_g)}=-\frac{q_{se}}{q_{eg}}$$

$$\delta P=P_A\frac{v_s-v_e\left(1+\frac{q_{se}}{q_{eg}}\right)}{v_e-v_s+\frac{q_{se}}{q_{eg}}(v_e-v_g)}$$

$$\delta T=\frac{(v_e-v_s)(P_A+\delta P)}{S_e-S_s}=$$

$$\delta T=\frac{T_0P_A}{q_{se}}(v_e-v_s)$$

Подставим величины

$$q_{eg}=T\Delta S_{eg}=T(S_g-S_e)=2500\ \frac{кДж}{кг}$$

$$q_{se}=T\Delta S_{se}=T(S_e-S_s)=330\ \frac{кДж}{кг}$$

Из Wiki

$$v_e=\frac{1}{\rho_e}=10^{-3}\ м^3/кг$$

$$v_s=\frac{1}{\rho_s}=1{,}09\cdot10^{-3}\ \frac{м^3}{кг}$$

$$v_g=\frac{1}{\rho_g}\simeq\frac{RT}{P\mu}\simeq 1{,}16\cdot10^{3}\ \frac{м^3}{кг}$$

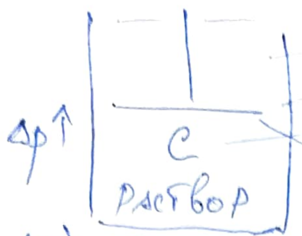
$T_0=273\ K$, $P_0=611{,}72\ Па$

$P_A=10^5\ Па$

$$\Rightarrow\ \delta P\simeq 3\cdot10^{-3}\ Па$$

$$\delta T\simeq-8\cdot10^{-3}\ K.$$

№14



непроницаем для молекул. раств. вещ-ва

концентрация

проницаема для растворителя

$c_0(T)$, $c \ll 1$

При $T = const$ поршень медленно вдвигают | в процессе под поршнем остается только чистое раств. вещ-во

- Рассчитать мех. работу в расчете на одну молекулу растворенного вещ-ва

Задача на осмотическое давление

$$A = \int_0^{h_0} F\,dh = ?$$

По определению

$$c = \frac{n}{V} = \frac{n}{S\cdot h}$$

т.к. $n = const$ ⇒ кол-во раств. вещ-ва [шт.]

При вдвигании поршня

$S = const$ также площадь

меняется только h

c_0 — конц. насыщ. р-ра (по условию)

c — изначальная концентр.

т.е. физика:

$$A = \int_0^{h_{нас.}} + \int_{h_{нас}}^{h_0}$$

Закон Вант-Гоффа:

$$\Delta p = cT$$

$$A = \int_0^{h_0} F\,dh = T\int_{h_{нас}}^{h_0} \frac{dh}{h} +$$

меняется т.к. р-р не насыщен

$$+\,T\int_0^{h_{нас}} \underbrace{\frac{1}{h_{нас}}}_{\text{не меняется т.к. р-р насыщ.}} dh$$

$\Rightarrow \Delta p = const.$

$$\Rightarrow A = T\left(1 + \ln\frac{h_0}{h_{нас}}\right)$$

$, c \sim \frac{1}{h}$

$$\Rightarrow A = T\left(1 + \ln\frac{c_0}{c}\right)$$

№15 Больцман. Газ заряжен. частиц н-ся в поле

$$U(x,y,z)=\frac{m\omega^2}{2}(x^2+y^2+z^2)$$

и пост. однородн. поле $B\vec{e}_z$

• Найти магнитный момент газа

• Выразить магнитную восприимч. в пределе низких и высоких температур.

Пусть $\vec{H}=\begin{pmatrix}0\\0\\B\end{pmatrix}$ $\vec{A}=\begin{pmatrix}0\\Bx\\0\end{pmatrix}$

Запишем гамильтониан:

$$H=\frac{1}{2m}\left(\vec{p}-\frac{e}{c}\vec{A}\right)^2+\frac{m\omega^2}{2}\vec{z}^2$$

Сделаем замену каноническое пр-е поворотом (xP_y) и (yP_x) плоскости

$$\begin{cases} x=X\cos\lambda+\frac{P_y}{m\omega}\sin\lambda \\ y=Y\cos\lambda+\frac{P_x}{m\omega}\sin\lambda \\ p_x=-m\omega Y\sin\lambda+P_x\cos\lambda \\ p_y=-m\omega X\sin\lambda+P_y\cos\lambda \end{cases}$$

Диагонализация при

$$\operatorname{tg}\lambda=\frac{\omega}{\omega_B}=\frac{2m\omega c}{eB}$$

$$\Rightarrow H_\perp=\frac{1}{2m}\left(P_x^2+P_y^2\operatorname{ctg}^2\lambda\right)+\frac{m\omega^2}{2}\left(x^2\operatorname{tg}^2\lambda+y^2\right)$$

$$\omega_1=\omega\operatorname{tg}\lambda=\sqrt{\omega^2+\omega_B^2}-\omega_B$$

$$\omega_2=\omega\operatorname{ctg}\lambda=\sqrt{\omega^2+\omega_B^2}+\omega_B$$

$$H_z=\frac{P_z^2}{2m}+\frac{m\omega^2z^2}{2}$$

$$\omega=\omega,\quad \tilde{\omega}=\sqrt{\omega^2+\omega_B^2}$$

Запишем уровни энергии для $\perp$ движения

$$\varepsilon_{n_1n_2}=\hbar\omega_1\left(n_1+\frac{1}{2}\right)+\hbar\omega_2\left(n_2+\frac{1}{2}\right)$$

не вырождены

$$\Rightarrow F_\perp=-T\ln Z_1Z_2=$$

$$=\frac{N\hbar}{2}(\omega_1+\omega_2)+T\ln\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega_1}{T}}\right)+T\ln\left(1-e^{-\hbar\omega_2/T}\right)$$

т.к. $Z=\dfrac{e^{-\hbar\omega/2T}}{1-e^{-\hbar\omega/T}}$

Найдем магнитный момент

$$\mathcal{M}=-\frac{\partial F_\perp}{\partial B}=$$

$$=-N\left[\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_1}{T}}-1}\right)\hbar\frac{\partial\omega_1}{\partial B}+\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_2}{T}}-1}\right)\hbar\frac{\partial\omega_2}{\partial B}\right]$$

$$\mu=\frac{e\hbar}{2mc}\text{ — магнетон}$$

$$\Rightarrow \mathcal{M}=-\frac{N\mu}{2}\left(\frac{\omega_2}{\tilde{\omega}}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega_2}{2T}-\frac{\omega_1}{\tilde{\omega}}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega_1}{2T}\right)$$

Найдем магнитную восприимчивость на 1 частицу

$$\chi=\frac{1}{N}\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial B},\quad \hbar\frac{\partial\omega_{1,2}}{\partial B}\Big|_{B\to0}\to\pm\mu$$

$$\omega_{1,2}\to\omega,\quad \tilde{\omega}\to\omega$$

$$\chi=-\frac{\mu^2}{\hbar\omega}\left(\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}-\frac{\hbar\omega}{2T}\frac{1}{\operatorname{sh}^2\frac{\hbar\omega}{2T}}\right)$$

В пределе $T \ll \hbar\omega$

$$\chi \approx -\mu^2/\hbar\omega$$

В пределе $T \gg \hbar\omega$

$$\chi = -\frac{\mu^2}{\hbar\omega}\left(\frac{\cosh(\,)\cdot \operatorname{sh}(\,) - \frac{\hbar\omega}{2T}}{\operatorname{sh}^2(\,)}\right)$$

$$\sinh x \approx x + \frac{x^3}{3!}$$

$$\cosh x \approx 1 + \frac{x^2}{2!}$$

$$\Rightarrow \chi \approx -\mu^2/3T$$