Задача

Получить выражение для теплоемкости C_v в переменных T, μ, V.

Решение. Преобразуем производную $C_v = T\,(\partial S/\partial T)_{V,N}$ к переменным T, V, μ, для чего пишем (рассматривая V все время как постоянную):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_N = \frac{\partial (S, N)}{\partial (T, N)} = \frac{\dfrac{\partial (S, N)}{\partial (T, \mu)}}{\dfrac{\partial (T, N)}{\partial (T, \mu)}} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial \mu}\right)_T \left(\dfrac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu}{\left(\dfrac{\partial N}{\partial \mu}\right)_T}.$$

Но $\left(\dfrac{\partial S}{\partial \mu}\right)_T = -\dfrac{\partial^2 \Omega}{\partial T\,\partial \mu} = \left(\dfrac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu$; поэтому

$$C_v = T\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{\left(\dfrac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu^2}{\left(\dfrac{\partial N}{\partial \mu}\right)_T}\right\}.$$

Задача

Определить координатную матрицу плотности гармонического осциллятора.

Решение. Координатная матрица плотности осциллятора, отвечающая статистическому равновесию, определяется формулой

$$\rho(q, q') = a \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/T} \psi_n(q') \psi_n(q)$$

(ср. примечание на стр. 31). Положим $q = r + s$, $q' = r - s$ и вычислим производную $(\partial\rho/\partial s)_r$. Подобно аналогичному вычислению в тексте, получим

$$\frac{\partial \rho}{\partial s} = \frac{\partial \rho}{\partial q} - \frac{\partial \rho}{\partial q'} = -\frac{a\omega}{\hbar}\left(1 + e^{-\hbar\omega/T}\right) \sum_{n=0}^{\infty} q_{n,\,n+1} \left[\psi_{n+1}(q)\psi_n(q') - \psi_n(q)\psi_{n+1}(q')\right].$$

Вычислив таким же образом величину $s\rho = (q - q')\,\rho/2$ и сравнив с найденной производной, получим

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial s}\right)_r = -\,s\rho\,\frac{2\omega}{\hbar}\,\mathrm{cth}\,\frac{\hbar\omega}{2T},$$

откуда

$$\rho(q, q') = A(r)\exp\left(-\,s^2\,\frac{\omega}{\hbar}\,\mathrm{cth}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right).$$

Функция $A(r)$ определяется требованием, чтобы при $s = 0$, т. е. $q = q' = r$ «диагональные элементы» матрицы плотности $\rho(q, q)$ совпадали с (30,3). Окончательно:

$$\rho(q, q') = \left(\frac{\omega}{\pi\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{\omega (q + q')^2}{4\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T} - \frac{\omega (q - q')^2}{4\hbar}\,\mathrm{cth}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right\}.$$

Задачи

1. Найти среднее значение n-й степени абсолютной величины скорости.

Решение. Пользуясь (29,7), находим

$$\langle v^n\rangle = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-mv^2/2T}\, v^{n+2}\,dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2T}{m}\right)^{n/2}\Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right).$$

В частности, если n — четное число ($n=2r$), то

$$\langle v^{2r}\rangle = \left(\frac{T}{m}\right)^r (2r+1)!!$$

Если же $n=2r+1$, то

$$\langle v^{2r+1}\rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2T}{m}\right)^{\frac{2r+1}{2}}(r+1)!$$

2. Найти средний квадрат флуктуации скорости.

Решение. Пользуясь результатом задачи 1 для $n=1$ и $n=2$, находим

$$\langle(\Delta v)^2\rangle = \overline{v^2} - \overline{v}^2 = \frac{T}{m}\left(3-\frac{8}{\pi}\right).$$

3. Найти среднюю энергию, средний квадрат энергии и средний квадрат флуктуации кинетической энергии атома.

Решение. Пользуясь результатами задачи 1, находим

$$\overline{\varepsilon} = \frac{m}{2}\overline{v^2} = \frac{3T}{2}, \quad \overline{\varepsilon^2} = \frac{15}{4}T^2, \quad \langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle = \frac{3}{2}T^2.$$

4. Найти распределение вероятностей для кинетической энергии атома.

Решение.

$$dw_\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi T^3}}\, e^{-\frac{\varepsilon}{T}}\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon.$$

5. Найти распределение вероятностей для угловых скоростей вращения молекул.

Решение. По тем же причинам, что и для поступательного движения, можно писать (в классической статистике) распределение вероятностей для вращения каждой молекулы в отдельности. Кинетическая энергия вращения молекулы, рассматриваемой как твердое тело (что возможно в силу малости внутримолекулярных колебаний атомов), равна

$$\varepsilon_{\text{вр}} = \frac{1}{2}\left(I_1\Omega_1^2 + I_2\Omega_2^2 + I_3\Omega_3^2\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3}\right),$$

где I_1, I_2, I_3 — главные моменты инерции, Ω_1, Ω_2, Ω_3 — проекции угловой скорости на главные оси инерции, а $M_1 = I_1\Omega_1$, $M_2 = I_2\Omega_2$, $M_3 = I_3\Omega_3$ — компоненты момента вращения, играющие роль обобщенных импульсов для скоростей Ω_1, Ω_2, Ω_3. Нормированное распределение вероятностей для компонент момента есть

$$dw_M = (2\pi T)^{-\frac{3}{2}}(I_1I_2I_3)^{-\frac{1}{2}}\, e^{-\frac{1}{2T}\left(\frac{M_1^2}{I_1}+\frac{M_2^2}{I_2}+\frac{M_3^2}{I_3}\right)}\, dM_1\, dM_2\, dM_3,$$

а для угловой скорости

$$dw_\Omega = (2\pi T)^{-\frac{3}{2}}(I_1I_2I_3)^{\frac{1}{2}}\, e^{-\frac{1}{2T}\left(I_1\Omega_1^2+I_2\Omega_2^2+I_3\Omega_3^2\right)}\, d\Omega_1\, d\Omega_2\, d\Omega_3.$$

Задачи

1. Найти плотность газа в цилиндре с радиусом R и длиной l, вращающемся вокруг оси с угловой скоростью Ω (всего в цилиндре N молекул).

Решение. В § 34 было указано, что вращение тела как целого эквивалентно внешнему полю с потенциальной энергией $-{}^1/_2 m\Omega^2 r^2$ (r — расстояние до оси вращения). Поэтому плотность газа есть

$$n(r) = Ae^{m\Omega^2 r^2/2T}.$$

Нормировка дает

$$n(r) = \frac{Nm\Omega^2 e^{m\Omega^2 r^2/2T}}{2\pi T l\left(e^{m\Omega^2 R^2/2T} - 1\right)}.$$

2. Найти распределение частиц по импульсам для релятивистского идеального газа.

Решение. Энергия релятивистской частицы выражается через ее импульс посредством $\varepsilon = c\sqrt{m^2c^2 + p^2}$ (c — скорость света). Нормированное распределение по импульсам есть

$$dN_{\mathbf{p}} = \frac{N}{V} \frac{\exp\left(-\dfrac{c\sqrt{m^2c^2+p^2}}{T}\right)}{2\left(\dfrac{T}{mc^2}\right)^2 K_1\left(\dfrac{mc^2}{T}\right) + \dfrac{T}{mc^2} K_0\left(\dfrac{mc^2}{T}\right)} \frac{dp_x\, dp_y\, dp_z}{4\pi (mc)^3},$$

где K_0, K_1 — функции Макдональда (функции Ганкеля от мнимого аргумента). При вычислении нормировочного интеграла использованы формулы:

$$\int_0^\infty e^{-z \operatorname{ch} t} \operatorname{sh}^2 t\, dt = \frac{1}{z} K_1(z),$$

$$K_1'(z) = -\frac{1}{z} K_1(z) - K_0(z).$$

Задачи

1. Найти работу, производимую над идеальным газом при изотермическом изменении объема от V_1 до V_2 (или давления от P_1 до P_2).

Решение. Искомая работа R равна изменению свободной энергии газа, и согласно (42,4) имеем

$$R = F_2 - F_1 = NT \ln \frac{V_1}{V_2} = NT \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

Количество тепла, поглощаемое при этом же процессе, есть

$$Q = T(S_2 - S_1) = NT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Последнее следует, впрочем, и непосредственно из того, что $R+Q$ есть изменение энергии, равное нулю для идеального газа при изотермическом процессе.

2. Два одинаковых идеальных газа с одинаковыми температурами T и числами частиц N, но с разными давлениями P_1 и P_2 находятся в двух сосудах. Затем сосуды соединяются; определить изменение энтропии.

Решение. До соединения сосудов энтропия обоих газов, равная сумме их энтропий, равна $S_0 = -N \ln P_1 P_2 - 2N\chi'(T)$. После соединения сосудов температура газов остается той же (как это следует из сохранения энергии обоих газов). Давление же определяется из соотношения

$$\frac{1}{P} = \frac{V_1 + V_2}{2NT} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{P_1} + \frac{1}{P_2}\right).$$

Энтропия теперь равна

$$S = 2N \ln \frac{P_1 + P_2}{2P_1 P_2} - 2N\chi'(T).$$

Таким образом, изменение энтропии

$$\Delta S = N \ln \frac{(P_1 + P_2)^2}{4P_1 P_2}.$$

3. Найти энергию идеального газа, находящегося в цилиндрическом сосуде (радиуса R и длины l), вращающемся вокруг своей оси с угловой скоростью Ω.

Решение. Согласно § 34 вращение эквивалентно появлению внешнего «центробежного» поля с потенциальной энергией $u=m\Omega^2r^2/2$ (r — расстояние частицы до оси вращения).

При наличии внешнего поля в подынтегральном выражении в (42,2) появится лишний множитель $e^{-u/T}$, соответственно чему в аргументе логарифма в (42,3) объем V заменится на интеграл $\int e^{-u/T}dV$. Поэтому имеем следующую формулу:

$$F=F_0-NT\ln\frac{1}{V}\int e^{-u/T}dV,$$

где F_0 — свободная энергия газа в отсутствие внешнего поля.

В данном случае имеем с помощью этой формулы для свободной энергии (во вращающейся системе координат)

$$F'=F_0-NT\ln\frac{1}{\pi R^2 l}\int\limits_0^l\int\limits_0^R e^{m\Omega^2r^2/2T}\,2\pi r\,dr\,dz=$$

$$=F_0-NT\ln\left[\frac{2T}{m\Omega^2R^2}\left(e^{m\Omega^2R^2/2T}-1\right)\right].$$

Момент импульса газа

$$M=-\frac{\partial F'}{\partial\Omega}=-\frac{2NT}{\Omega}+\frac{NmR^2\Omega}{1-e^{-m\Omega^2R^2/2T}}.$$

Энергия во вращающейся вместе с телом системе

$$E'=F'-T\frac{\partial F'}{\partial T}=E_0-\frac{Nm\Omega^2R^2}{2\left(1-e^{-m\Omega^2R^2/2T}\right)}+NT,$$

а энергия в покоящейся системе координат (см. (26,5))

$$E=E'+M\Omega=E_0+\frac{Nm\Omega^2R^2}{2\left(1-e^{-m\Omega^2R^2/2T}\right)}-NT$$

(E_0 — энергия покоящегося газа).

2. Найти работу, производимую над идеальным газом при адиабатическом сжатии.

Решение. При адиабатическом процессе количество тепла $Q=0$, так что $R=E_2-E_1$, где E_2-E_1 — изменение энергии при процессе. Согласно (43,2) находим: $R=Nc_v(T_2-T_1)$, где T_2 и T_1 — температуры газа после и до процесса; R можно выразить через начальный и конечный объемы V_1 и V_2, пользуясь соотношением (43,9):

$$R=Nc_vT_1\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}-1\right]=Nc_vT_2\left[1-\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}\right].$$

3. Найти количество тепла, получаемого газом при процессе, происходящем при постоянном объеме (изохорном).

Решение. Поскольку в данном случае работа $R=0$, то имеем

$$Q=E_2-E_1=Nc_v(T_2-T_1).$$

4. Найти работу и количество тепла при процессе, происходящем при постоянном давлении (изобарном).

Решение. При постоянном давлении имеем

$$R=-P(V_2-V_1),\quad Q=W_2-W_1,$$

откуда

$$R=N(T_1-T_2),\quad Q=Nc_p(T_2-T_1).$$

5. Найти работу, совершаемую над газом, и количество тепла, получаемое им при сжатии от объема V_1 до объема V_2, согласно уравнению $PV^n=a$ (политропический процесс).

Решение. Работа

$$R=-\int_{V_1}^{V_2}P\,dV=\frac{a}{n-1}\left(V_2^{1-n}-V_1^{1-n}\right).$$

Поскольку сумма количества тепла и работы равна полному изменению энергии, имеем: $Q=Nc_v(T_2-T_1)-R$, и так как $T=PV/N=(a/N)\,V^{1-n}$, то

$$Q=a\left(c_v+\frac{1}{1-n}\right)\left(V_2^{1-n}-V_1^{1-n}\right).$$

11. То же для цикла из двух изохорных и двух адиабатических процессов (последовательные состояния: 1) V_1, S_1, T_1; 2) V_1, S_2; 3) V_2, S_2, T_2; 4) V_2, S_1; 5) V_1, S_1, T_1).

Решение. С помощью результата задачи 2 находим

$$R = Nc_v T_2 \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}\right] + Nc_v T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right].$$

12. Определить максимальную работу, которую можно получить при соединении сосудов с двумя одинаковыми идеальными газами, имеющими одинаковые температуру T_0 и число частиц N, но разные объемы V_1 и V_2.

Решение. Максимальная работа совершается, если процесс происходит обратимо, т. е. остается постоянной энтропия; при этом работа равна разности энергий до и после процесса (§ 19). До соединения сосудов энтропия обоих газов, равная сумме их энтропий, была, согласно (43,5)

$$S_0 = N \ln \frac{e^2 V_1 V_2}{N^2} + 2Nc_v \ln T_0.$$

После соединения сосудов мы имеем газ, состоящий из $2N$ частиц, занимающий объем $V_1 + V_2$ при некоторой температуре T. Его энтропия

$$S = 2N \ln \frac{e(V_1 + V_2)}{2N} + 2Nc_v \ln T.$$

Из условия $S_0 = S$ находим температуру T:

$$T = T_0 \left[\frac{4V_1V_2}{(V_1 + V_2)^2}\right]^{\frac{\gamma-1}{2}}.$$

Энергия обоих газов до соединения сосудов была $E_0 = 2Nc_v T_0$. После соединения $E = 2Nc_v T$. Поэтому максимальная работа

$$R_{\max} = E_0 - E = 2Nc_v (T_0 - T) = 2Nc_v T_0 \left[1 - \left(\frac{4V_1V_2}{(V_1 + V_2)^2}\right)^{\frac{\gamma-1}{2}}\right].$$

13. То же, что в предыдущей задаче, если до соединения сосудов газы имели одинаковое давление P_0 и разные температуры T_1 и T_2.

Решение. Аналогично решению задачи 12 находим

$$R_{\max} = Nc_v \left\{ T_1 + T_2 - 2^{\gamma} \sqrt{T_1 T_2} \left[\frac{T_1 T_2}{(T_1 + T_2)^2}\right]^{\frac{\gamma-1}{2}} \right\}.$$

14. Найти минимальную работу, которую надо произвести над идеальным газом для того, чтобы сжать его от давления P_1 до давления P_2 при постоянной температуре, равной температуре среды ($T = T_0$).

Решение. Согласно (20,2) минимальная работа $R_{\min} = (E_2 - E_1) - T_0 (S_2 - S_1) + P_0 (V_2 - V_1)$, где индексы 1 и 2 показывают, что величины относятся к газу до и после сжатия. В данном случае энергия E не меняется (так как температура постоянна), т. е. $E_2 - E_1 = 0$. Пользуясь (43,6), находим изменение энтропии при изменении давления от P_1 до P_2: $S_2 - S_1 = N \ln \frac{P_1}{P_2}$, изменение же объема: $V_2 - V_1 = NT_0 \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right)$. Отсюда находим

$$R_{\min} = NT_0 \left[\ln \frac{P_2}{P_1} + P_0 \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right)\right].$$

6. Найти работу, производимую над идеальным газом, и количество тепла, получаемое им, когда газ совершает круговой процесс (т. е. после процесса возвращается в исходное состояние), состоящий из двух изохорных и двух изобарных процессов: газ переходит из состояния с давлением и объемом P_1, V_1 в состояние с P_1, V_2, далее в состояние с P_2, V_2, далее с P_2, V_1 и, наконец, опять с P_1, V_1.

Решение. Изменение энергии при круговом процессе равно нулю, так как исходное состояние совпадает с конечным. Поэтому работа и количество тепла, получаемые при таком процессе, равны друг другу с обратными знаками ($R=-Q$). Для того чтобы найти R в данном случае, замечаем, что при изохорных процессах работа равна нулю, а при двух изобарных, соответственно, $-P_1(V_2-V_1)$ и $-P_2(V_1-V_2)$. Таким образом,

$$R=(V_2-V_1)(P_2-P_1).$$

7. То же для кругового процесса, состоящего из двух изохорных и двух изотермических (последовательные состояния газа имеют объем и температуру: 1) V_1, T_1; 2) V_1, T_2; 3) V_2, T_2; 4) V_2, T_1; 5) V_1, T_1).

Решение.

$$R=(T_2-T_1)N\ln\frac{V_1}{V_2}.$$

8. То же для цикла из двух изотермических и двух адиабатических процессов (последовательные состояния имеют энтропию, температуру и давление: 1) S_1, T_1, P_1; 2) S_1, T_2; 3) S_2, T_2, P_2; 4) S_2, T_1; 5) S_1, T_1, P_1).

Решение.

$$Q=(T_2-T_1)(S_2-S_1)=(T_2-T_1)\left(N\ln\frac{P_1}{P_2}+Nc_p\ln\frac{T_2}{T_1}\right).$$

9. То же для цикла из двух изобарных и двух изотермических процессов (последовательные состояния: 1) P_1, T_1; 2) P_1, T_2; 3) P_2, T_2; 4) P_2, T_1; 5) P_1, T_1).

Решение. Работа, произведенная над газом при изобарных процессах, равна (см. задачу 4) $N(T_1-T_2)$ и $N(T_2-T_1)$, а при изотермических $NT_2\ln\frac{P_2}{P_1}$ и $NT_1\ln\frac{P_1}{P_2}$. Сумма их равна

$$R=N(T_2-T_1)\ln\frac{P_2}{P_1}.$$

10. То же для цикла из двух изобарных и двух адиабатических процессов (последовательные состояния газа: 1) P_1, S_1, T_1; 2) P_1, S_2; 3) P_2, S_2, T_2; 4) P_2, S_1; 5) P_1, S_1, T_1).

Решение. Температура во втором состоянии есть $T_2(P_2/P_1)^{(1-\gamma)/\gamma}$, а в четвертом $T_1(P_1/P_2)^{(1-\gamma)/\gamma}$ (их можно найти из T_1 и T_2 с помощью соотношения (43,7)). Количество тепла, получаемое газом при адиабатических процессах, равно нулю, а при изобарных (см. задачу 4)

$$Nc_p\left[T_2\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}-T_1\right] \quad \text{и} \quad Nc_p\left[T_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}-T_2\right].$$

Таким образом,

$$Q=Nc_pT_1\left[\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}-1\right]+Nc_pT_2\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}-1\right].$$

15. Определить максимальную работу, которую можно получить с помощью идеального газа при охлаждении от температуры T до температуры среды T_0 при постоянном объеме.

Решение. По общей формуле (20,3) находим

$$R_{\max} = Nc_v (T - T_0) + Nc_v T_0 \ln \frac{T_0}{T}.$$

16. То же для газа, охлаждающегося от температуры T до температуры среды T_0 и в то же время расширяющегося так, что его давление меняется от P до давления среды P_0.

Решение.

$$R_{\max} = Nc_v (T - T_0) + NT_0 \ln \frac{P}{P_0} + Nc_p T_0 \ln \frac{T_0}{T} + N\left(T\frac{P_0}{P} - T_0\right).$$

17. Из большого теплоизолированного резервуара газ с температурой T_0 вытекает в пустой теплоизолированный сосуд, причем давление газа в резервуаре поддерживается постоянным. Найти изменение температуры газа в этом процессе.

Решение. Энергия E газа в сосуде складывается из энергии E_0, которую он имел в резервуаре, и работы, произведенной над ним при «изгнании» из резервуара. Поскольку состояние газа в резервуаре можно считать стационарным, мы получаем условие $W_0 = E$ (ср. § 18). Отсюда температура газа в сосуде

$$T = \gamma T_0.$$

Задача

Найти теплоемкость идеального газа в ультрарелятивистском случае (энергия частицы связана с ее импульсом посредством $\varepsilon = cp$, c — скорость света).

Решение. Согласно (41,5) имеем

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N(2\pi\hbar)^3} \int\limits_0^\infty e^{-cp/T} 4\pi p^2 \, dp.$$

Производя интегрирование, получим

$$F = -NT \ln \frac{AVT^3}{N}$$

(A — постоянная). Отсюда получим для теплоемкости значение

$$c_v = 3,$$

в два раза превышающее теплоемкость нерелятивистского одноатомного газа.

Задачи

1. Найти средний квадрат флуктуации энергии (пользуясь в качестве независимых переменных V и T).

Решение. Имеем

$$\Delta E=\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \Delta V+\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \Delta T=\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P\right]\Delta V+C_v\Delta T.$$

Возводя в квадрат и усредняя, получим

$$\langle(\Delta E)^2\rangle=-\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P\right]^2 T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T+C_vT^2.$$

2. Найти $\langle(\Delta W)^2\rangle$ (пользуясь переменными P и S).

Решение.

$$\langle(\Delta W)^2\rangle=-TV^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S+T^2C_p.$$

3. Найти $\langle\Delta T\,\Delta P\rangle$ (пользуясь переменными V и T).

Решение.

$$\langle\Delta T\,\Delta P\rangle=\frac{T^2}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

4. Найти $\langle\Delta V\,\Delta P\rangle$ (пользуясь переменными V, T).

Решение.

$$\langle\Delta V\,\Delta P\rangle=-T.$$

5. Найти $\langle\Delta S\,\Delta V\rangle$ (пользуясь переменным V, T).

Решение.

$$\langle\Delta S\,\Delta V\rangle=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P T.$$

6. Найти $\langle\Delta S\,\Delta T\rangle$ (пользуясь переменными V, T).

Решение.

$$\langle\Delta S\,\Delta T\rangle=T.$$

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

Решение. Пусть l — длина маятника, m — его масса, φ — угол отклонения от вертикали. Работа $R_{\min}$ в данном случае есть просто механическая работа против силы тяжести при отклонении маятника; для малых φ: $R_{\min}={}^1/_2\,mg\cdot l\varphi^2$. Отсюда

$$\langle\varphi^2\rangle=\frac{T}{mgl}.$$

З а д а ч а

Найти связь между скачками теплоемкости и теплоты растворения при переходе второго рода в растворе (*И. М. Лифшиц*, 1950).

Р е ш е н и е. Теплота растворения, отнесенная к одной молекуле растворяемого вещества, определяется как

$$q = \frac{\partial W}{\partial n} - w_0',$$

где W — тепловая функция раствора, а w_0' — тепловая функция на одну частицу чистого растворяемого вещества. Поскольку w_0' не имеет отношения к фазовому переходу в растворе, имеем для скачка q

$$\Delta q = \Delta \frac{\partial W}{\partial n} = \Delta \frac{\partial}{\partial n}\left(\Phi - T\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right) = -T\Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n\, \partial T}$$

(мы учли здесь, что химический потенциал $\mu' = \partial\Phi/\partial n$ непрерывен при переходе). С другой стороны, дифференцируя уравнение $\Delta(\partial\Phi/\partial T) = 0$ (непрерывность энтропии) вдоль кривой зависимости температуры перехода от концентрации c (при постоянном давлении), найдем

$$\frac{dT_0}{dc}\Delta\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2} + N\Delta\frac{\partial^2\Phi}{\partial n\,\partial T} = 0.$$

Отсюда искомое соотношение:

$$N\,\Delta q = \frac{dT_0}{dc}\Delta C_p.$$

Отметим, что при его выводе мы не делали никаких предположений о степени концентрированности раствора.