Задача 39

В низкотемпературной области калорическое уравнение состояния подавляющего числа твердых тел ведет себя как $C_{V=bv\theta^3+\ldots}$, где b - константа. Показать, что разность теплоемкостей $C_p - C_V$, C_p - экспериментально измеряемая теплоемкость твердого тела, имеет не гарантированный этой аппроксимацией порядок по температуре.

Итак, у нас $C_p - C_V$. Для идеального газа это было бы 1, но у нас газ не идеальный. Поэтому следует использовать обобщённое уравнение Майера:

$$c_p - c_v = -\theta \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta}$$

Хорошо, а откуда нам взять давление p? Нам пока его взять неоткуда. Зато нам известно калорическое уравнение: $C_V = bV\theta^3$. Идея: через теплоёмкость выразить энергию, а давление как частную производную энергии.

$dU = \theta dS - pdV$

$dH = \theta dS + Vdp$

$dF = -Sd\theta - pdV$

$dG = -Sd\theta + Vdp$

И мы получаем две возможные формулы для p:

$$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\theta$$

Какая из двух частых производных вам кажется красивей?

Конечно, $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\theta$, потому что она не содержит энтропии S, да ещё в противном (согласно правилу Коложвари) месте!

Осталось найти энергию Гельмгольца, зная теплоёмкость. Мы знаем, что F=U-θS. Но и U, и S выражаются через теплоёмкость:

Внутр. энергия: $\mathcal{E}(\theta, v) = \int_0^\theta c_v(\theta', v)\,d\theta' + \mathcal{E}_0(v) = \frac{1}{4} b v \theta^4 + \ldots + \mathcal{E}_0(v)$

Энтропия $S(\theta, v) = \int_0^\theta \frac{c_v(\theta', v)}{\theta'}\,d\theta' = \frac{1}{3} b v \theta^3 + \ldots$

Так что удельная плотность вн.энергии u=$\frac{bv\theta^4}{4} + \varepsilon_0(v)$, энтропии s=$\frac{bv\theta^3}{3}$, а f=u-θs=$\frac{bv\theta^4}{4}\varepsilon_0(v) - \theta * \frac{bv\theta^3}{3} = -\frac{bv\theta^4}{12} + \varepsilon_0(v)$. О нет, она отрицательна, вызывайте полицию! Шучу, шучу: все термодинамические потенциалы определены с точностью до константы, и поэтому на их абсолютное значение нам насрать, смысл имеет лишь приращение этих самых физических потенциалов. К тому же у нас ещё есть $\varepsilon_0(v)$.

Считаем производные:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial\theta\partial v} = \frac{\partial^2\left(-\frac{bv\theta^4}{12}\right)}{\partial\theta\partial v} = -\frac{\partial\left(\frac{bv\theta^3}{3}\right)}{\partial v} = \frac{b\theta^3}{3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_\theta = \frac{\partial^2\varepsilon_0}{\partial v^2}$$

Подставляем в формулу:

$$c_p - c_v = \frac{\theta\left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)^2}{\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta} = \frac{\theta\left(-\frac{\partial^2 f(\theta, v)}{\partial\theta\partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 f(\theta, v)}{\partial v^2}} = \frac{b^2}{9}\cdot\frac{\theta^7}{\frac{\partial\mathcal{E}_0(v)}{\partial v^2}} + \ldots$$

Знаменатель может зависеть от v, но не от θ – вся зависимость от θ только в числителе! И она порядка θ^7. Это означает, что при малых температурах c_p и c_v почти одно и то же: