

Это максимальное значение намагниченности не зависит ни от величины магнитного поля B , ни от температуры T . На рис. 4.10 показана зависимость намагниченности от B и T в общем случае.

4.7. Средняя энергия идеального газа

Рассмотрим газ, состоящий из N одинаковых молекул с массой m и заключенный в ящик со сторонами L_x , L_y и L_z . Допустим, что газ разрежен, т. е. что число молекул N в объеме $V = L_x L_y L_z$ достаточно мало для того, чтобы среднее расстояние между молекулами можно было считать большим. В этом случае возможны следующие упрощения:

1. Среднее значение потенциальной энергии взаимодействия между молекулами во много раз меньше среднего значения кинетической энергии молекул. (Такой газ мы называем *идеальным*.)

2. Каждую отдельную молекулу можно считать объектом, который может быть отождествлен, несмотря на полную неразличимость молекул. (Это значит, что газ *невырожден**).)

Мы будем считать газ настолько разреженным, что оба эти упрощения справедливы **).

Предположим, что газ находится в равновесии при абсолютной температуре T . Если условие (2) выполнено, мы можем сосредоточить свое внимание на какой-то одной молекуле и рассматривать ее как малую систему, находящуюся в тепловом контакте с резервуаром (при температуре T), каким являются все остальные молекулы газа. Вероятность найти нашу молекулу в каком-нибудь квантовом состоянии r , энергия которого ϵ_r , определяется каноническим распределением (49) или (51):

$$P_r = \frac{e^{-\beta \epsilon_r}}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}}, \quad \text{где} \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (67)$$

Условие (1) разрешает нам пренебречь энергией взаимодействия молекулы со всеми остальными молекулами при вычислении энергии.

Рассмотрим в качестве примера особенно простой случай *одноатомного газа* [например, гелий (He) или аргон (Ar)]. Энергия атома

*) Последнее утверждение основано на том, что дебройлевская длина волны молекулы значительно меньше среднего расстояния между молекулами. Если такое условие не выполняется, то законы квантовой механики не позволяют рассматривать отдельную молекулу, и в этом случае необходимо квантовомеханическое рассмотрение системы, состоящей из неразличимых частиц. (Такой газ называется *вырожденным*, он подчиняется либо так называемой статистике Бозе — Эйнштейна, либо статистике Ферми — Дирака.)

**) Условие (2) выполняется практически для всех обычных газов. Условие его применимости будет рассмотрено в конце п. 6.3. Если мы будем увеличивать плотность газа (т. е. делать его менее разреженным), то условие (1) начнет нарушаться гораздо раньше, чем условие (2). Однако, если взаимодействие между молекулами очень мало, газ может удовлетворять условию (1), т. е. быть идеальным, но условие (2) будет нарушено.

в этом случае просто равна его кинетической энергии. Каждое возможное квантовое состояние атома определяется тремя квантовыми числами (n_x , n_y , n_z) и его энергия равна [см. равенство (3.15)]

$$\varepsilon_r = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (68)$$

Вероятность нахождения атома в любом из таких состояний определяется формулой (67).

Рассмотрим теперь более сложный случай *многоатомного газа* [например, кислород (O_2) или метан (CH_4)], молекула которого состоит из двух или более атомов. Энергия такого газа равна

$$\varepsilon = \varepsilon^{(k)} + \varepsilon^{(i)}. \quad (69)$$

В этой формуле $\varepsilon^{(k)}$ означает энергию поступательного движения центра масс молекулы, а $\varepsilon^{(i)}$ — внутримолекулярная энергия, связанная с вращением и колебанием атомов относительно центра масс. Центр масс молекулы движется подобно простой одиночной частице, масса которой равна массе молекулы. Поэтому поступательное движение молекулы опять определяется тремя квантовыми числами (n_x , n_y , n_z), а кинетическая энергия ее поступательного движения равна выражению (68). Состояния внутримолекулярного движения определяются одним или несколькими квантовыми числами (обозначим все эти числа через n_i), описывающими вращательное и колебательное внутримолекулярное движение; энергия $\varepsilon^{(i)}$ зависит от этих чисел n_i . Данное квантовое состояние r молекулы определяется теперь набором квантовых чисел (n_x , n_y , n_z , n_i) и мы можем написать следующее выражение для энергии молекулы:

$$\varepsilon_r = \varepsilon^{(k)}(n_x, n_y, n_z) + \varepsilon^{(i)}(n_i). \quad (70)$$

Заметим, что поступательное движение молекул ограничено стенками ящика; поэтому $\varepsilon^{(k)}$ зависит от геометрических размеров L_x , L_y , L_z , как это видно из (68). С другой стороны, наличие стенок не может влиять на внутримолекулярное движение атомов, поэтому $\varepsilon^{(i)}$ не будет зависеть от размеров ящика, т. е.

$$\varepsilon^{(i)} \text{ не зависит от } L_x, L_y, L_z. \quad (71)$$

Вычисление средней энергии. Если молекула имеет вероятность P_r быть в состоянии с энергией ε_r , то средняя энергия молекулы равна

$$\bar{\varepsilon} = \sum_r P_r \varepsilon_r = \frac{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \varepsilon_r}{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}}. \quad (72)$$

Мы воспользовались для вероятности P_r каноническим распределением (67), а суммирование в (72) производили по всем возможным состояниям молекул. Формулу (72) можно сильно упростить, если воспользоваться тем, что сумма в числителе может быть выражена

через сумму, стоящую в знаменателе. Действительно,

$$\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \varepsilon_r = - \sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta \varepsilon_r}) = - \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}.$$

Мы воспользовались здесь тем, что производная от суммы равна сумме производных от каждого слагаемого суммы. Используя для знаменателя (82) обычное сокращение

$$Z = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}, \quad (73)$$

мы находим, что выражение (72) для средней энергии принимает вид

$$\bar{\varepsilon} = \frac{-\partial Z / \partial \beta}{Z} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

или

$$\boxed{\varepsilon = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}}. \quad (74)$$

Мы видим, что для определения средней энергии $\bar{\varepsilon}$ достаточно вычислить сумму Z по формуле (73). (Сумма Z , распространенная на все состояния молекулы, называется *статистической суммой*.)

Уровни энергии одноатомного газа определяются формулой (68), в соответствии с которой сумма Z имеет вид ^{*})

$$Z = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right], \quad (75)$$

где тройное суммирование производится по всем возможным значениям n_x , n_y и n_z . [Каждое число n_i пробегает все целые значения от 0 до ∞ в соответствии с (3.14).] Экспоненциальная функция может быть выражена в виде произведения трех экспонент:

$$\begin{aligned} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right] &= \\ &= \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2 n_x^2}{2m L_x^2} \right] \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2 n_y^2}{2m L_y^2} \right] \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2 n_z^2}{2m L_z^2} \right], \end{aligned}$$

где величины n_x , n_y и n_z появляются только в первом, втором и третьем множителях соответственно. Поэтому сумма (75) разбивается на произведение трех сумм,

$$Z = Z_x Z_y Z_z, \quad (76)$$

^{*}) Вместо того чтобы писать сложные выражения в показателе степени e , мы используем здесь стандартное обозначение $\exp u = e^u$ для экспоненциальной функции.

где

$$Z_x \equiv \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right], \quad (77a)$$

$$Z_y \equiv \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_y^2}{L_y^2} \right], \quad (77b)$$

$$Z_z \equiv \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_z^2}{L_z^2} \right]. \quad (77c)$$

Нам осталось вычислить одну из этих сумм, например, Z_x . Это легко сделать, если иметь в виду, что ящик имеет макроскопические размеры и поэтому коэффициент при n_x^2 в (77a) очень мал, если β не крайне велико (т. е. если температура T не крайне мала). В этом случае соседние члены в сумме (77a) очень мало отличаются друг от друга и с хорошим приближением мы можем заменить суммирование интегрированием. Считая член суммы функцией n_x (рассматривая это число как непрерывную переменную, определенную и для нецелых значений), мы получаем следующее значение суммы:

$$Z_x = \int_{1/2}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right] dn_x = \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{L_x}{\pi \hbar} \right) \int_0^{\infty} \exp(-u^2) du, \quad (78)$$

где

$$u = \left(\frac{\beta}{2m} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi \hbar}{L_x} \right) n_x, \quad (79)$$

или

$$n_x = \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{L_x}{\pi \hbar} \right) u.$$

Нижний предел в последнем интеграле (78) взят равным 0. Это можно делать без заметной ошибки, так как коэффициент при n_x в (79) крайне мал. Последний определенный интеграл в (78) представляет собой число, так что (78) имеет вид

$$Z_x = b \frac{L_x}{\beta^{1/2}}, \quad (80)$$

где b — некоторая константа, зависящая от массы молекулы *). Соответствующие выражения для Z_y и Z_z аналогичны (80), и из (76) мы получаем

$$Z = \left(b \frac{L_x}{\beta^{1/2}} \right) \left(b \frac{L_y}{\beta^{1/2}} \right) \left(b \frac{L_z}{\beta^{1/2}} \right)$$

или

$$Z = b^3 \frac{V}{\beta^{3/2}}, \quad \text{где } V \equiv L_x L_y L_z. \quad (81)$$

*.) Укажем, что последний интеграл в (78) равен $\sqrt{\pi}/2$ [см. (M. 21)], поэтому $b = (m/2\pi)^{1/2} \hbar^{-1}$.

Соответственно мы получаем

$$\ln Z = \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + 3 \ln b. \quad (82)$$

Наши вычисления завершены. Действительно, (74) дает нам возможность получить значение средней энергии молекулы:

$$\bar{\epsilon} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\left(-\frac{3}{2} \frac{1}{\beta}\right) = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{\beta}\right),$$

и мы приходим к выводу, имеющему большое значение:

для одноатомной молекулы

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT. \quad (83)$$

Мы приходим также к выводу, что средняя кинетическая энергия молекулы не зависит от размеров ящика; она пропорциональна абсолютной температуре T газа.

Если молекулы газа многоатомны, то из (69) следует, что средняя энергия молекулы равна

$$\bar{\epsilon} = \overline{\epsilon^{(k)}} + \overline{\epsilon^{(i)}} = \frac{3}{2} kT + \overline{\epsilon^{(i)}}(T), \quad (84)$$

так как средняя кинетическая энергия поступательного движения центра тяжести молекулы опять равна $3/2 kT$. Как следует из (71), средняя энергия $\overline{\epsilon^{(i)}}$ внутримолекулярного движения не зависит от размеров ящика и поэтому может зависеть только от абсолютной температуры T .

Мы имеем дело с идеальным газом, взаимодействием между молекулами которого можно пренебречь. Полная средняя энергия такого газа будет просто пропорциональна числу молекул:

$$\bar{E} = N \bar{\epsilon}. \quad (85)$$

Таким образом, даже в общем случае идеального газа, состоящего из многоатомных молекул, его средняя энергия не зависит от размеров ящика и определяется исключительно абсолютной температурой:

для идеального газа

$$\bar{E} = \bar{E}(T), \quad (86)$$

независимо от размеров сосуда.

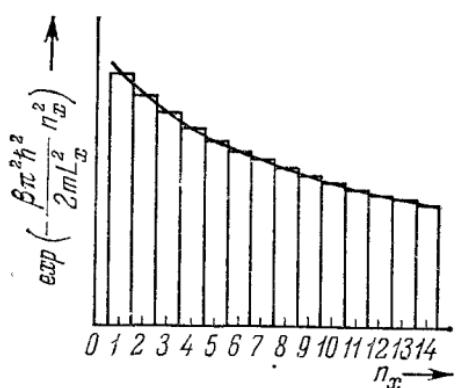


Рис. 4.11. Схема, иллюстрирующая замену суммирования по целым значениям n_x (сумма равна площади прямоугольников) интегрированием по непрерывным значениям переменной n_x (интеграл равен площади под кривой).

Этот результат физически понятен. Кинетическая энергия поступательного движения и энергия внутримолекулярного движения не зависят от расстояния между молекулами. Поэтому изменение размеров сосуда (при постоянной абсолютной температуре T) не меняет эти энергии, следовательно, остается неизменной и энергия \bar{E} . Для неидеального газа этот вывод перестает быть справедливым. Действительно, при достаточно большой плотности газа среднее расстояние между молекулами может оказаться настолько малым, что средняя потенциальная энергия взаимодействия между молекулами приобретает заметное значение. Изменение размеров сосуда (при фиксированной температуре T) приведет к изменению среднего расстояния между молекулами; соответственно изменится средняя потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия, которая входит в среднюю энергию \bar{E} газа.

4.8. Среднее давление идеального газа

Среднее давление (т. е. средняя сила, приходящаяся на единицу поверхности), оказываемое газом на стенки сосуда, в котором он находится, является экспериментально легко измеримой величиной.

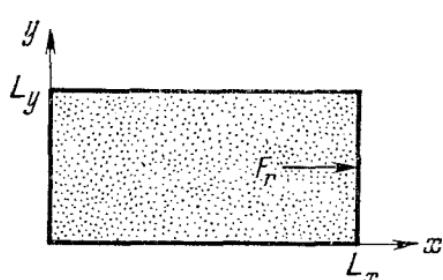


Рис. 4.12. Идеальный газ в ящике. Молекула, находящаяся в состоянии r , действует на правую стенку ящика с силой, проекция которой на ось x равна F_r .

Поэтому особенно интересно вычислить среднее давление для случая идеального газа. Обозначим через F силу в направлении x , созданную одной молекулой на правой стенке сосуда, в котором находится идеальный газ. Обозначим через F_r величину этой силы для молекулы, находящейся в некотором квантовом состоянии r с энергией ε_r . Сила F_r , связана с энергией ε_r . Действительно, допустим, что правая стенка сосуда очень медленно сместилась вправо на величину dL_x . В этом процессе молекула совершает над газом работу $F_r dL_x$, которая равна уменьшению энергии молекулы. Имеем

$$F_r dL_x = -d\varepsilon_r,$$

или

$$F_r = -\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial L_x}. \quad (87)$$

Мы пишем частную производную, чтобы обратить внимание на то, что в наших рассуждениях размеры L_y и L_z остаются постоянными.

Чтобы найти среднюю силу, с которой молекула действует на стенку, необходимо усреднить силу F_r по всем возможным кванто-