

ГЛАВА 3

Статистическая термодинамика газов

Эта глава посвящена главным образом термодинамическим свойствам идеального и почти идеального газов. При обычных температурах и давлениях реальные газы можно приближенно считать идеальными, что несправедливо, однако, при низких температурах и высоких давлениях. В указанном приближении поступательное движение молекул описывают классически, пренебрегая квантовыми эффектами. Эффекты молекулярных взаимодействий в большинстве случаев рассматриваются лишь как поправки, учитываемые с помощью второго вириального коэффициента. Такого приближения достаточно для решения задач группы А и Б. Лишь для нескольких примеров группы В нам понадобится более подробное рассмотрение, в частности общие групповые разложения для неидеального газа.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

§ 1. Статистическая сумма для идеального газа

Статистическая сумма для идеального газа записывается следующим образом:

$$Z_N(T, V) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^3} \right)^{3N/2} \frac{V^N}{N!} j(T)^N = \frac{1}{N!} f^N. \quad (3.1)$$

Это выражение справедливо в том случае, когда температура достаточно высока, а плотность достаточно мала для того, чтобы, во-первых, выполнялось условие отсутствия вырождения (1.95)

$$\frac{N}{V} \ll \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3},$$

и, во-вторых, можно было пренебречь эффектами взаимодействия молекул. При этом статистика Ферми или Бозе переходит в статистику Больцмана (см. гл. 1, § 15). В (3.1) j обозначает статистическую сумму для одной молекулы, а f — внутреннюю статистическую сумму для одной молекулы. Термодинамические функции

даются выражениями

$$\bar{F} = -RT \ln \left\{ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{\hbar^3} \frac{V}{N_L} \right\} - RT - RT \ln j(T), \quad (3.2a)$$

$$\bar{G} = RT \left\{ \ln \left[\frac{\hbar^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{p}{kT} \right] - \ln j \right\}, \quad (3.2b)$$

$$\bar{U} = \frac{3}{2}RT + \bar{U}_i, \quad \bar{U}_i = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln j, \quad (3.2c)$$

$$\bar{C}_V = \frac{3}{2}R + \bar{C}_i, \quad \bar{C}_i = R \frac{\partial}{\partial T} \left(-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln j \right); \quad (3.2d)$$

здесь \bar{F} — молярная свободная энергия Гельмгольца, \bar{U} — молярная внутренняя энергия, \bar{G} — молярная свободная энергия Гиббса (т. е. химический потенциал), \bar{C}_V — молярная теплоемкость при постоянном объеме, \bar{U}_i — молярная энергия, связанная с внутренними степенями свободы, а \bar{C}_i — соответствующая внутренняя молярная теплоемкость.

§ 2. Внутренние степени свободы и внутренние статистические суммы

Внутренняя статистическая сумма имеет вид

$$j(T) = \sum_l g_l e^{-\varepsilon_l/kT}. \quad (3.3)$$

Здесь ε_l — энергия отдельной молекулы, находящейся в квантовом состоянии l (без учета энергии, соответствующей поступательному движению молекулы), g_l — кратность вырождения состояния.

Состояние изолированной молекулы определяется 1) состоянием ее электронных оболочек, 2) состоянием ядер, 3) состоянием вращательного движения молекулы как целого и 4) внутренними колебательными уровнями. Строго говоря, четыре вида движения, соответствующих этим состояниям, взаимодействуют друг с другом, но в большинстве случаев их можно приближенно считать независимыми. Ниже приведены такие приближенные формулы для j в случае одноатомного, двухатомного и многоатомного газов.

1. *Одноатомные молекулы* (He, Ne, Ar, ...). В этих одноатомных молекулах электроны обычно образуют замкнутые оболочки. Каждый атом находится, как правило, в низшем состоянии, так как разность энергий основного и ближайшего возбужденного состояний весьма значительна. Низший электронный уровень невырожден, так что $g_e = 1$. (Это может не иметь места при очень высоких температурах или в случае ионизованного атома.) Ядерное состояние обладает g_n -кратным вырождением ($g_n = 2s_n + 1$).