
ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ**§ 37. Распределение Больцмана**

Одним из важнейших объектов изучения статистической физики является так называемый *идеальный газ*. Под этим названием подразумевают газ, взаимодействие между частицами (молекулами) которого настолько слабо, что им можно пренебречь. Физически допустимость такого пренебрежения может быть обеспечена либо малостью взаимодействия частиц при любых расстояниях между ними, либо достаточной разреженностью газа. В последнем, наиболее важном случае разреженность газа приводит к тому, что его молекулы почти всегда находятся на значительных расстояниях друг от друга, на которых силы взаимодействия уже достаточно малы.

Отсутствие взаимодействия между молекулами позволяет свести квантовомеханическую задачу об определении уровней энергии E_n всего газа в целом к задаче об определении уровней энергии отдельной молекулы. Эти уровни мы будем обозначать посредством ϵ_k , где индекс k представляет собой совокупность квантовых чисел, определяющих состояние молекулы. Энергии E_n выразятся тогда в виде сумм энергий каждой из молекул.

Надо, однако, иметь в виду, что даже при отсутствии непосредственного силового взаимодействия в квантовой механике имеет место своеобразное взаимное влияние частиц, находящихся в одинаковом квантовом состоянии (так называемые обменные эффекты). Так, если частицы подчиняются статистике Ферми, то это влияние проявляется в том, что в каждом квантовом состоянии может находиться одновременно не более одной частицы¹⁾; аналогичное влияние, проявляющееся иным образом, имеет место и для частиц, подчиняющихся статистике Бозе.

Обозначим посредством n_k число частиц в газе, находящихся в k -м квантовом состоянии; числа n_k называют *числами заполнения*.

¹⁾ Подчеркнем, что, говоря о квантовом состоянии отдельной частицы, мы всегда будем иметь в виду состояния, полностью определенные набором значений всех квантовых чисел (в том числе направлением момента частицы, если она обладает таковым). Их не следует смешивать с квантовыми уровнями энергии — одному и тому же уровню энергии может соответствовать ряд различных квантовых состояний (если уровень вырожден).

ния различных квантовых состояний. Поставим задачу о вычислении средних значений \bar{n}_k этих чисел, причем обратимся к подробному изучению чрезвычайно важного случая, когда все числа

$$\bar{n}_k \ll 1. \quad (37,1)$$

Физически этот случай соответствует достаточно разреженному газу. В дальнейшем будет установлен критерий, обеспечивающий выполнение этого условия, но уже сейчас укажем, что фактически оно выполняется для всех обычных молекулярных или атомных газов. Это условие нарушилось бы лишь при таких больших плотностях, при которых вещество фактически уже ни в какой мере нельзя было бы рассматривать как идеальный газ.

Условие $\bar{n}_k \ll 1$ для средних чисел заполнения означает, что в каждый момент времени в каждом квантовом состоянии фактически находится не более одной частицы. В связи с этим можно пренебрегать не только непосредственным силовым взаимодействием частиц, но и их косвенным квантовомеханическим взаимным влиянием, упомянутым выше. Это обстоятельство в свою очередь позволяет применить к отдельным молекулам формулу распределения Гиббса.

Действительно, распределение Гиббса было выведено нами для тел, являющихся относительно малыми, но в то же время макроскопическими частями каких-либо больших замкнутых систем. Макроскопичность тел давала возможность считать их квазизамкнутыми, т. е. в известном смысле пренебречь их взаимодействием с другими частями системы. В рассматриваемом случае квазизамкнутыми являются отдельные молекулы газа, хотя они отнюдь не представляют собой макроскопических тел.

Применив к молекулам газа формулу распределения Гиббса, мы можем утверждать, что вероятность молекуле находиться в k -м состоянии, а потому и среднее число \bar{n}_k молекул в этом состоянии, пропорциональны $\exp(-\epsilon_k/T)$:

$$\bar{n}_k = a e^{-\epsilon_k/T}, \quad (37,2)$$

где a — постоянная, определяющаяся условием нормировки

$$\sum_k \bar{n}_k = N \quad (37,3)$$

(N — полное число частиц в газе). Распределение молекул идеального газа по различным состояниям, определяемое формулой (37,2), называется *распределением Больцмана* (оно было открыто Больцманом для классической статистики в 1877 г.).

Постоянный коэффициент в (37,2) может быть выражен через термодинамические величины газа. Для этого дадим еще один вывод этой формулы, основанный на применении распределения

Гиббса к совокупности всех частиц газа, находящихся в данном квантовом состоянии. Мы имеем право сделать это (даже если числа n_k не малы), поскольку непосредственного силового взаимодействия между этими и остальными частицами (как и между всеми вообще частицами идеального газа) нет, а квантовомеханические обменные эффекты имеют место лишь для частиц, находящихся в одном и том же состоянии. Полагая в общей формуле распределения Гиббса с переменным числом частиц (35,2) $E = n_k \varepsilon_k$, $N = n_k$ и приписывая индекс k величине Ω , получим распределение вероятностей различных значений n_k в виде

$$\omega_{n_k} = \exp \left[\frac{\Omega_k + n_k (\mu - \varepsilon_k)}{T} \right]. \quad (37,4)$$

В частности, $\omega_0 = \exp(\Omega_k/T)$ есть вероятность полного отсутствия частиц в данном состоянии. В интересующем нас здесь случае, когда $\bar{n}_k \ll 1$, вероятность ω_0 близка к единице; поэтому в выражении ω_1 для вероятности наличия одной частицы в k -м состоянии можно положить, опуская члены высшего порядка малости, $\exp(\Omega_k/T) = 1$. Тогда

$$\omega_1 = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}}.$$

Что же касается вероятностей значений $n_k > 1$, то они в том же приближении должны быть положены равными нулю. Поэтому

$$\bar{n}_k = \sum_{n_k} \omega_{n_k} n_k = \omega_1 \cdot 1,$$

и мы получаем распределение Больцмана в виде

$$\bar{n}_k = \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{T} \right). \quad (37,5)$$

Таким образом, коэффициент в формуле (37,2) оказывается выраженным через химический потенциал газа.

§ 38. Распределение Больцмана в классической статистике

Если бы движение молекул газа (и атомов в них) подчинялось классической механике, мы могли бы ввести вместо распределения по квантовым состояниям распределение молекул по фазовому пространству, т. е. по импульсам и координатам. Пусть dN — среднее число молекул, «заключенных» в элементе объема фазового пространства молекулы $dp dq = dp_1 \dots dp_r dq_1 \dots dq_r$ (r — число степеней свободы молекулы). Напишем его в виде

$$dN = n(p, q) d\tau, \quad d\tau = \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^r} \quad (38,1)$$