

§ 41. Свободная энергия больцмановского идеального газа

Применим общую формулу (31,3)

$$F = -T \ln \sum_n e^{-E_n/T} \quad (41,1)$$

для вычисления свободной энергии идеального газа, подчиняющегося статистике Больцмана.

Написав энергию E_n в виде суммы энергий ϵ_k , мы можем свести суммирование по всем состояниям газа к суммированию по всем состояниям отдельной молекулы. Каждое состояние газа будет определяться набором N (N — число молекул в газе) значений ϵ_k , которые в больцмановском случае можно считать все различными между собой (в каждом молекулярном состоянии — не более одной молекулы). Написав $e^{-E_n/T}$ в виде произведения множителей $e^{-\epsilon_k/T}$ для каждой из молекул и суммируя независимо по всем состояниям каждой молекулы, мы получили бы выражение

$$\left(\sum_k e^{-\epsilon_k/T} \right)^N. \quad (41,2)$$

Набор возможных значений ϵ_k для всех молекул газа одинаков, а потому одинаковы и суммы $\sum \exp(-\epsilon_k/T)$.

Необходимо, однако, иметь в виду следующее обстоятельство. Все наборы N различных значений ϵ_k , отличающиеся лишь распределением одинаковых молекул газа по уровням ϵ_k , соответствуют одному и тому же квантовому состоянию газа. В статистической же сумме в формуле (41,1) каждое из состояний должно учитываться лишь один раз²⁾. Поэтому мы должны еще разделить выражение (41,2) на число возможных перестановок N молекул друг с другом, т. е. на $N!$ ³⁾.

Таким образом,

$$\sum_n e^{-E_n/T} = \frac{1}{N!} \left(\sum_k e^{-\epsilon_k/T} \right)^N. \quad (41,3)$$

¹⁾ Эти значения α и β можно было предвидеть заранее: уравнения (40,8) могут быть записаны в виде соотношения между дифференциалами

$$dS + \alpha dN + \beta dE = 0,$$

которое должно совпадать с выражением дифференциала внутренней энергии (при заданном объеме) $dE = T dS + \mu dN$.

²⁾ Ср. примечание на стр. 110.

³⁾ Существенно, что в статистике Больцмана роль членов, содержащих одинаковые ϵ_k , в выражении (41,2) относительно мала.

Подставляя это выражение в (41,1), получаем

$$F = -TN \ln \sum_k e^{-\epsilon_k/T} + T \ln N!$$

Поскольку N — очень большое число, то для $\ln N!$ можно воспользоваться формулой (40,3). В результате получим следующую формулу:

$$F = -NT \ln \left[\frac{e}{N} \sum_k e^{-\epsilon_k/T} \right], \quad (41,4)$$

которая позволяет вычислить свободную энергию любого газа, состоящего из одинаковых частиц и подчиняющегося статистике Больцмана.

В классической статистике формула (41,4) должна быть написана в виде

$$F = -NT \ln \frac{e}{N} \int e^{-\epsilon(p, q)/T} d\tau, \quad (41,5)$$

где интегрирование производится по фазовому пространству молекулы, а $d\tau$ определено в (38,1).

§ 42. Уравнение состояния идеального газа

В § 38 уже было отмечено, что поступательное движение молекул газа всегда квазиклассично, причем энергию молекулы можно написать в виде

$$\epsilon_k(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \epsilon'_k, \quad (42,1)$$

где первый член есть кинетическая энергия ее поступательного движения, а посредством ϵ'_k обозначены уровни энергии, соответствующие вращению молекулы и ее внутреннему состоянию; ϵ'_k не зависит ни от скоростей, ни от координат центра инерции молекулы (мы предполагаем, что никакого внешнего поля нет).

Статистическую сумму под знаком логарифма в формуле (41,4) мы должны заменить теперь выражением

$$\sum_k \iint \exp\left(-\frac{\epsilon_k(p)}{T}\right) \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} dV = V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_k e^{-\epsilon'_k/T} \quad (42,2)$$

(интегрирование по $dV = dx dy dz$ производится по всему объему газа V). Для свободной энергии получаем

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_k e^{-\epsilon'_k/T} \right]. \quad (42,3)$$

Стоящая здесь сумма, разумеется, не может быть вычислена в общем виде, без каких-либо предположений о свойствах молекулы.