Подставляя это выражение в (41,1), получаем

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

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

$$F = -NT \ln \left[\frac{e}{N} \sum_k e^{-\varepsilon_k/T} \right], \tag{41,4}$$

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

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

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

$$\varepsilon_k(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \varepsilon_k', \tag{42,1}$$

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

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

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

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

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

Существенно, однако, что она представляет собой функцию только от температуры. Поэтому зависимость свободной энергии от объема полностью определяется формулой (42,3), что дает возможность получить из нее ряд существенных общих результатов о свойствах идеального газа (не находящегося во внешнем поле).

Выделяя в (42,3) член, содержащий объем, напишем эту формулу в виде

$$F = -NT\ln\frac{eV}{N} + Nf(T), \tag{42,4}$$

где $f(T)$ — некоторая функция температуры.

Для давления газа получаем отсюда

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V},$$

или

$$PV = NT. \tag{42,5}$$

Мы получили, таким образом, известное уравнение состояния идеального газа (*уравнение Клапейрона*). Если температура измеряется в градусах, то[1])

$$PV = NkT. \tag{42,5a}$$

Зная F, можно найти также и другие термодинамические величины. Так, термодинамический потенциал равен

$$\Phi = -NT\ln\frac{eV}{N} + Nf(T) + PV.$$

Заменяя V через P и T согласно (42,5) (Φ должно быть выражено как функция от P и T) и вводя новую функцию температуры $\chi(T) = f(T) - T\ln T$, получаем

$$\Phi = NT\ln P + N\chi(T). \tag{42,6}$$

Энтропия определяется как

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N\ln\frac{eV}{N} - Nf'(T) \tag{42,7}$$

или как функция P и T

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T} = -N\ln P - N\chi'(T). \tag{42,8}$$

Наконец, энергия равна

$$E = F + TS = Nf(T) - NTf'(T). \tag{42,9}$$

---

[1]) Для грамм-молекулы газа ($N = 6{,}023\cdot10^{23}$ — число Авогадро) произведение $R = Nk$ называется *газовой постоянной:*

$$R = 8{,}314\cdot10^{7}\ \textit{эрг/град}.$$

Мы видим, что энергия является функцией только от температуры газа (то же самое относится и к тепловой функции $W=E+PV=E+NT$). Это обстоятельство, впрочем, заранее очевидно — поскольку молекулы идеального газа предполагаются не взаимодействующими друг с другом, то изменение их среднего взаимного расстояния при изменении общего объема газа не может сказаться на его энергии.

Вместе с E и W функциями только от температуры являются и теплоемкости $C_v=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ и $C_p=\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P$. В дальнейшем нам будет удобно пользоваться теплоемкостями, отнесенными к одной молекуле; будем обозначать их малыми буквами c:

$$C_v=Nc_v,\quad C_p=Nc_p. \tag{42,10}$$

Поскольку для идеального газа $W-E=NT$, то разность c_p-c_v имеет универсальное значение[1])

$$c_p-c_v=1. \tag{42,11}$$

Задачи

1. Найти работу, производимую над идеальным газом при изотермическом изменении объема от V_1 до V_2 (или давления от P_1 до P_2).

Решение. Искомая работа R равна изменению свободной энергии газа, и согласно (42,4) имеем

$$R=F_2-F_1=NT\ln\frac{V_1}{V_2}=NT\ln\frac{P_2}{P_1}.$$

Количество тепла, поглощаемое при этом же процессе, есть

$$Q=T(S_2-S_1)=NT\ln\frac{V_2}{V_1}.$$

Последнее следует, впрочем, и непосредственно из того, что $R+Q$ есть изменение энергии, равное нулю для идеального газа при изотермическом процессе.

2. Два одинаковых идеальных газа с одинаковыми температурами T и числами частиц N, но с разными давлениями P_1 и P_2 находятся в двух сосудах. Затем сосуды соединяются; определить изменение энтропии.

Решение. До соединения сосудов энтропия обоих газов, равная сумме их энтропий, равна $S_0=-N\ln P_1P_2-2N\chi'(T)$. После соединения сосудов температура газов остается той же (как это следует из сохранения энергии обоих газов). Давление же определяется из соотношения

$$\frac{1}{P}=\frac{V_1+V_2}{2NT}=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{P_1}+\frac{1}{P_2}\right).$$

Энтропия теперь равна

$$S=2N\ln\frac{P_1+P_2}{2P_1P_2}-2N\chi'(T).$$

---

[1]) Напомним, что поскольку теплоемкость есть производная от энергии (количества тепла) по температуре, то при переходе к обычным единицам (градусам) в формулах надо производить замену: $C\longrightarrow C/k$. Так, формула (42,11) в обычных единицах имеет вид $c_p-c_v=k$.

Таким образом, изменение энтропии

$$\Delta S = N \ln \frac{(P_1+P_2)^2}{4P_1P_2}.$$

3. Найти энергию идеального газа, находящегося в цилиндрическом сосуде (радиуса R и длины l), вращающемся вокруг своей оси с угловой скоростью Ω.

Решение. Согласно § 34 вращение эквивалентно появлению внешнего «центробежного» поля с потенциальной энергией $u = m\Omega^2 r^2/2$ (r — расстояние частицы до оси вращения).

При наличии внешнего поля в подынтегральном выражении в (42,2) появится лишний множитель $e^{-u/T}$, соответственно чему в аргументе логарифма в (42,3) объем V заменится на интеграл $\int e^{-u/T} dV$. Поэтому имеем следующую формулу:

$$F = F_0 - NT \ln \frac{1}{V} \int e^{-u/T} dV,$$

где F_0 — свободная энергия газа в отсутствие внешнего поля.

В данном случае имеем с помощью этой формулы для свободной энергии (во вращающейся системе координат)

$$F' = F_0 - NT \ln \frac{1}{\pi R^2 l} \int_0^l \int_0^R e^{m\Omega^2 r^2/2T} 2\pi r \, dr \, dz =$$

$$= F_0 - NT \ln \left[\frac{2T}{m\Omega^2 R^2} \left(e^{m\Omega^2 R^2/2T} - 1 \right) \right].$$

Момент импульса газа

$$M = -\frac{\partial F'}{\partial \Omega} = -\frac{2NT}{\Omega} + \frac{NmR^2\Omega}{1 - e^{-m\Omega^2 R^2/2T}}.$$

Энергия во вращающейся вместе с телом системе

$$E' = F' - T\frac{\partial F'}{\partial T} = E_0 - \frac{Nm\Omega^2 R^2}{2\left(1 - e^{-m\Omega^2 R^2/2T}\right)} + NT,$$

а энергия в покоящейся системе координат (см. (26,5))

$$E = E' + M\Omega = E_0 + \frac{Nm\Omega^2 R^2}{2\left(1 - e^{-m\Omega^2 R^2/2T}\right)} - NT$$

(E_0 — энергия покоящегося газа).

§ 43. Идеальный газ с постоянной теплоемкостью

Мы увидим в дальнейшем, что в целом ряде важных случаев теплоемкость газа оказывается — в более или менее значительных интервалах температуры — величиной постоянной, не зависящей от температуры. Имея в виду это обстоятельство, мы вычислим здесь в общем виде термодинамические величины такого газа.

Дифференцируя выражение (42,9) для энергии, найдем, что функция $f(T)$ связана с теплоемкостью c_v посредством $-Tf''(T) = c_v$. Интегрируя это соотношение, получим

$$f(T) = -c_v T \ln T - \zeta T + \varepsilon_0,$$