

15. Определить максимальную работу, которую можно получить с помощью идеального газа при охлаждении от температуры T до температуры среды T_0 при постоянном объеме.

Решение. По общей формуле (20,3) находим

$$R_{\max} = Nc_v(T - T_0) + Nc_vT_0 \ln \frac{T_0}{T}.$$

16. То же для газа, охлаждающегося от температуры T до температуры среды T_0 и в то же время расширяющегося так, что его давление меняется от P до давления среды P_0 .

Решение.

$$R_{\max} = Nc_v(T - T_0) + NT_0 \ln \frac{P}{P_0} + Nc_pT_0 \ln \frac{T_0}{T} + N \left(T \frac{P_0}{P} - T_0 \right).$$

17. Из большого теплоизолированного резервуара газ с температурой T_0 вытекает в пустой теплоизолированный сосуд, причем давление газа в резервуаре поддерживается постоянным. Найти изменение температуры газа в этом процессе.

Решение. Энергия E газа в сосуде складывается из энергии E_0 , которую он имел в резервуаре, и работы, произведенной над ним при «изгнании» из резервуара. Поскольку состояние газа в резервуаре можно считать стационарным, мы получаем условие $W_0 = E$ (ср. § 18). Отсюда температура газа в сосуде

$$T = \gamma T_0.$$

§ 44. Закон равнораспределения

Прежде чем приступить к подробному вычислению термодинамических величин газов с учетом различных квантовых эффектов, полезно рассмотреть эту же задачу с точки зрения чисто классической статистики. В дальнейшем мы увидим, в каких случаях и в какой мере получающиеся при этом результаты могут быть применены к реальным газам.

Молекула представляет собой конфигурацию атомов, совершающих малые колебания около определенных положений равновесия, соответствующих минимуму потенциальной энергии их взаимодействия. Последняя имеет при этом вид

$$u = \epsilon_0 + \sum_{i, k=1}^{r_{\text{кол}}} a_{ik} q_i q_k,$$

где ϵ_0 — потенциальная энергия взаимодействия атомов, когда все они находятся в положениях равновесия; второй же член есть квадратичная функция координат, определяющих отклонения атомов от положений равновесия. Число $r_{\text{кол}}$ координат в этой функции есть число колебательных степеней свободы молекулы.

Последнее можно определить по числу n атомов в молекуле. Именно, n -атомная молекула имеет всего $3n$ степеней свободы. Из них три соответствуют поступательному движению молекулы как целого и три — ее вращению как целого. Если все атомы расположены по одной прямой (в частности, у двухатомной

молекулы), то вращательных степеней свободы всего две. Таким образом, нелинейная n -атомная молекула имеет всего $3n - 6$ колебательных степеней свободы, а линейная $3n - 5$. При $n = 1$ колебательных степеней свободы, конечно, совсем нет, так как все три степени свободы атома соответствуют поступательному движению.

Полная энергия ϵ молекулы есть сумма потенциальной и кинетической энергий. Последняя является квадратичной функцией от всех импульсов, число которых равно полному числу $3n$ степеней свободы молекулы. Поэтому энергия ϵ имеет вид $\epsilon = \epsilon_0 + f_{II}(p, q)$, где $f_{II}(p, q)$ — квадратичная функция импульсов и координат; полное число переменных в этой функции есть $l = 6n - 6$ (для нелинейной молекулы) или $l = 6n - 5$ (для линейной); у одноатомного газа $l = 3$, так как координаты вообще не входят в выражение для энергии.

Подставляя это выражение для энергии в формулу (41,5), имеем

$$F = -NT \ln \frac{e \cdot e^{-\epsilon_0/T}}{N} \int e^{-f_{II}(p, q)/T} d\tau.$$

Для того чтобы определить температурную зависимость входящего сюда интеграла, произведем подстановку $p = p' \sqrt{T}$, $q = q' \sqrt{T}$ для всех l переменных, от которых зависит функция $f_{II}(p, q)$. Вследствие квадратичности этой функции будет:

$$f_{II}(p, q) = T f_{II}(p', q'),$$

и T в показателе подынтегрального выражения сократится. Преобразование же дифференциалов этих переменных, входящих в $d\tau$, даст множитель $T^{l/2}$, который выносится за знак интеграла. Интегрирование по колебательным координатам q производится по той области их значений, которая соответствует колебаниям атомов внутри молекулы. Поскольку, однако, подынтегральная функция быстро уменьшается с увеличением q , то интегрирование можно распространить на всю область от $-\infty$ до $+\infty$, как и для всех импульсов. Сделанная нами замена переменных не изменит тогда пределов интегрирования, и весь интеграл будет некоторой не зависящей от температуры постоянной. Учитывая также, что интегрирование по координатам центра инерции молекулы дает занимаемый газом объем V , получим в результате для свободной энергии выражение вида

$$F = -NT \ln \frac{AVe^{-\epsilon_0/T} T^{l/2}}{N}$$

(A — постоянная). Раскрывая логарифм, мы получим в точности выражение типа (43,1) с постоянной теплоемкостью, равной

$$c_v = \frac{l}{2}. \quad (44,1)$$

Соответственно теплоемкость $c_p = c_v + 1$ равна

$$c_p = \frac{l+2}{2}. \quad (44,2)$$

Таким образом, чисто классический идеальный газ должен обладать постоянной теплоемкостью. Формула (44,1) позволяет при этом высказать следующее правило: на каждую переменную в энергии $\varepsilon(p, q)$ молекулы приходится по равной доле $1/2$ в теплоемкости c_v газа ($k/2$ в обычных единицах), или, что то же, по равной доле $T/2$ в его энергии. Это правило называют *законом равнораспределения*.

Имея в виду, что от поступательных и вращательных степеней свободы в энергию $\varepsilon(p, q)$ входят только соответствующие им импульсы, мы можем сказать, что каждая из этих степеней свободы вносит в теплоемкость вклад, равный $1/2$. От каждой же колебательной степени свободы в энергию $\varepsilon(p, q)$ входит по две переменных (координата и импульс), и ее вклад в теплоемкость равен 1.

Для рассматриваемой модели легко найти в общем виде распределение молекул газа по их энергиям. Для удобства условимся сейчас отсчитывать энергию молекулы от значения ε_0 , т. е. исключим эту постоянную из выражения для $\varepsilon(p, q)$. Рассмотрим объем фазового пространства молекулы, точки которого соответствуют значениям $\varepsilon(p, q)$, меньшим (или равным) некоторого заданного значения ε . Другими словами, определим интеграл $\tau(\varepsilon) = \int d\tau$, взятый по области $\varepsilon(p, q) \leq \varepsilon$. Согласно сказанному выше $\varepsilon(p, q)$ есть квадратичная функция l переменных. Введем вместо тех l из величин p, q , от которых зависит энергия $\varepsilon(p, q)$, новые переменные $p' = p/\sqrt{\varepsilon}$, $q' = q/\sqrt{\varepsilon}$. Тогда условие $\varepsilon(p, q) \leq \varepsilon$ перейдет в

$$\varepsilon(p', q') \leq 1,$$

а $\int d\tau$ перейдет в $\varepsilon^{l/2} \int d\tau'$. Интеграл $\int d\tau'$ не зависит, очевидно, от ε , так что $\tau = \text{const} \cdot \varepsilon^{l/2}$. Отсюда

$$d\tau(\varepsilon) = \text{const} \cdot \varepsilon^{\frac{l}{2}-1} d\varepsilon,$$

и распределение вероятностей для энергии

$$dw_\varepsilon = A e^{-\frac{\varepsilon}{T}} \varepsilon^{\frac{l}{2}-1} d\varepsilon.$$

Определяя A из условия нормировки, находим

$$dw_\varepsilon = \frac{1}{T^{l/2} \Gamma(l/2)} e^{-\frac{\varepsilon}{T}} \varepsilon^{\frac{l}{2}-1} d\varepsilon. \quad (44,3)$$

Задача

Найти теплоемкость идеального газа в ультрарелятивистском случае (энергия частицы связана с ее импульсом посредством $\varepsilon = cp$, c — скорость света).
Решение. Согласно (41,5) имеем

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N (2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty e^{-cp/T} 4\pi p^2 dp.$$

Производя интегрирование, получим

$$F = -NT \ln \frac{AVT^3}{N}$$

(A — постоянная). Отсюда получим для теплоемкости значение

$$c_v = 3,$$

в два раза превышающее теплоемкость нерелятивистского одноатомного газа.

§ 45. Одноатомный идеальный газ

Полное вычисление свободной энергии (а с нею и остальных термодинамических величин) идеального газа требует конкретного вычисления статистической суммы, стоящей в аргументе логарифма в формуле (42,3)

$$Z = \sum_k e^{-\varepsilon'_k/T}.$$

Здесь ε'_k представляют собой уровни энергии атома или молекулы (исключается кинетическая энергия поступательного движения частицы). Если производить суммирование лишь по всем различным уровням энергии, то надо учесть, что уровень может быть вырожденным, и тогда соответствующий член должен войти в сумму по всем состояниям столько раз, какова кратность вырождения. Обозначим последнюю посредством g_k ; в этой связи кратность вырождения уровня часто называют его *статистическим весом*. Опуская для краткости штрих у ε'_k , напомним интересующую нас статистическую сумму в виде

$$Z = \sum_k g_k e^{-\varepsilon_k/T}. \quad (45,1)$$

Свободная энергия газа

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} Z \right]. \quad (45,2)$$

Переходя к рассмотрению одноатомных газов, сделаем, прежде всего, следующее существенное замечание. По мере повышения температуры в газе увеличивается число атомов, находящихся в возбужденных состояниях, в том числе и в состояниях непрерывного спектра, соответствующих ионизации атома. При не слишком высоких температурах число ионизованных атомов в газе