

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

относительно совершенно ничтожно. Существенно, однако, что газ оказывается практически полностью ионизованным уже при температурах, для которых T порядка величины энергии ионизации $I_{\text{ион}}$ (а не только при $T \gg I_{\text{ион}}$ — см. об этом § 104). Поэтому неионизованный газ имеет смысл рассматривать лишь при температурах, удовлетворяющих условию $T \ll I_{\text{ион}}$ ¹⁾.

Как известно, атомные термы (отвлекаясь от их тонкой структуры) располагаются таким образом, что расстояние от нормального до первого возбужденного уровня сравнимо по величине с энергией ионизации. Поэтому при температурах $T \ll I_{\text{ион}}$ в газе будут практически отсутствовать не только ионизованные, но и возбужденные атомы, так что можно считать все атомы находящимися в нормальном состоянии.

Рассмотрим, прежде всего, простейший случай атомов, которые в своем нормальном состоянии не обладают ни орбитальным моментом, ни спином ($L = S = 0$); таковы, например, атомы благородных газов. При этом нормальный уровень не вырожден, и статистическая сумма сводится к одному члену: $Z = \exp(-\epsilon_0/T)$. Для одноатомных газов обычно полагают $\epsilon_0 = 0$, т. е. отсчитывают энергию от нормального уровня атома; тогда $Z = 1$. Разлагая логарифм в (45,2) на сумму нескольких членов, мы получим для свободной энергии выражение типа (43,1) с постоянной теплоемкостью

$$c_v = \frac{3}{2} \quad (45,3)$$

и химической постоянной

$$\zeta = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2} \quad (45,4)$$

(O. Sackur, H. Tetrode, 1912).

Полученное значение теплоемкости целиком связано с поступательными степенями свободы атома — по $1/2$ на каждую степень свободы; напомним, что поступательное движение частиц газа всегда является квазиклассическим. «Электронные степени свободы» в данных условиях (отсутствие в газе возбужденных атомов), естественно, вообще не сказываются на термодинамических величинах²⁾.

¹⁾ Для различных атомов значения температуры $I_{\text{ион}}/k$ лежат между $5 \cdot 10^4$ (атомы щелочных металлов) и $28 \cdot 10^4$ (гелий).

²⁾ Электронная часть термодинамических величин, разумеется, ни при каких условиях не может рассматриваться классическим образом. Отметим в этой связи то обстоятельство (по существу молчаливо подразумевавшееся нами уже ранее), что в классической статистике атомы должны рассматриваться как частицы, не обладающие внутренним строением. Невозможность применения к внутриатомным явлениям статистики, основанной на классической механике, лишний раз видна из нелепости, к которой привела бы подстановка в класси-

Полученные выражения позволяют вывести критерий применимости статистики Больцмана. В этой статистике предполагаются малыми числа

$$\bar{n}_k = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \ll 1$$

(см. (37,1)). Достаточно, очевидно, потребовать выполнения условия

$$e^{\mu/T} \ll 1.$$

Для химического потенциала $\mu = \Phi/N$ имеем из (43,3) со значениями c_v и ζ из (45,3—4)

$$\mu = T \ln \left[\frac{P}{T^{5/2}} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right] = T \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right]. \quad (45,5)$$

Поэтому получаем критерий

$$\frac{N}{V} \left(\frac{\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \ll 1. \quad (45,6)$$

Это условие требует при заданной температуре достаточной разреженности газа. Подстановка численных значений обнаруживает, что фактически для всех атомарных (и молекулярных) газов это условие могло бы нарушиться лишь при таких плотностях, при которых становится существенным взаимодействие частиц, и газ уже все равно нельзя считать идеальным.

Полезно указать следующее наглядное истолкование полученного критерия. Поскольку большинство атомов обладает энергией порядка T , а потому импульсом $\sim \sqrt{mT}$, то можно сказать, что все атомы занимают в фазовом пространстве объем $\sim V(mT)^{3/2}$. На этот объем приходится $\sim V(mT)^{3/2}/\hbar^3$ квантовых состояний. В больцмановском случае это число должно быть велико по сравнению с числом N частиц, откуда и получается (45,6).

Наконец, сделаем следующее замечание. Полученные в этом параграфе формулы на первый взгляд находятся в противоречии с теоремой Нернста: ни энтропия, ни теплоемкость не обращаются в нуль при $T=0$. Надо, однако, иметь в виду, что в тех условиях, в которых формулируется теорема Нернста, все реальные газы при достаточно низких температурах уже конденсируются. Действительно, теорема Нернста требует обращения в нуль при $T=0$ энтропии тела при заданном значении его объема. Но при

чекские формулы распределения энергии взаимодействия электронов с ядром атома. Последняя имеет вид $-a/r$, где r — расстояние электрона до ядра, a — постоянная. При подстановке мы получили бы в распределении множитель $\exp(a/rT)$, обращающийся при $r=0$ в бесконечность; это означало бы, что в тепловом равновесии все электроны должны были бы «упасть» на ядро.

$T \rightarrow 0$ упругость насыщенного пара всех веществ становится сколь угодно малой, так что заданное конечное количество вещества в заданном конечном объеме не может оставаться при $T \rightarrow 0$ газообразным.

Если же рассмотреть принципиально возможную модель газа, состоящего из взаимно отталкивающихся частиц, то хотя такой газ не будет никогда конденсироваться, все равно при достаточно низких температурах перестанет быть справедливой статистика Больцмана; применение же статистики Ферми или Бозе приводит, как мы увидим ниже, к выражениям, удовлетворяющим теореме Нерста.

§ 46. Одноатомный газ. Влияние электронного момента

Если в нормальном состоянии атома отличен от нуля один из моментов L или S , то нормальный уровень по-прежнему не обладает тонкой структурой. Фактически отсутствие тонкой структуры нормального уровня всегда связано с равенством нулю орбитального момента L ; спин же S бывает и отличным от нуля (например, атомы в парах щелочных металлов).

Уровень со спином S вырожден с кратностью $2S + 1$. Все отличие по сравнению с рассмотренным в предыдущем параграфе случаем заключается лишь в том, что статистическая сумма Z станет равной $2S + 1$ (вместо 1), в результате чего к химической постоянной (45,4) добавится величина ¹⁾

$$\zeta_S = \ln(2S + 1). \quad (46,1)$$

Если нормальный терм атома обладает тонкой структурой, то надо иметь в виду, что интервалы этой структуры, вообще говоря, могут быть сравнимыми с T ; поэтому в статистической сумме должны быть учтены все компоненты тонкой структуры нормального терма.

Как известно, компоненты тонкой структуры отличаются значениями полного момента атома (при одних и тех же орбитальном моменте L и спине S). Обозначим эти уровни, отсчитываемые от наиболее низкого из них, посредством ϵ_j . Каждый уровень с

¹⁾ Выпишем для справок формулу для химического потенциала одноатомного идеального газа со статистическим весом (кратностью вырождения) основного состояния g :

$$\mu = T \ln \left[\frac{P}{gT^{5/2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right] = T \ln \left[\frac{N}{gV} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right]. \quad (46,1a)$$

Эта формула относится и к больцмановскому газу из элементарных частиц; так, для электронного газа $g = 2$.