

ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

§ 37. Функция распределения для идеальных газов

В этой и последующих главах мы рассмотрим приложения общей теории к конкретным системам. В первую очередь будут рассмотрены идеальные газы.

Функция состояний идеального одноатомного газа имеет вид

$$Z = \sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} \Omega(\epsilon_n), \quad (37,1)$$

где ϵ_n — энергия газа как целого и суммирование ведется по уровням энергии системы.

Поскольку расстояния между уровнями энергии газа как целого весьма малы по сравнению с kT , суммирование по уровням энергии можно заменить интегрированием. Таким образом,

$$Z = \int e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\Omega. \quad (37,2)$$

Найдем число состояний системы с данной энергией $d\Omega$. Поскольку все частицы идеального газа являются независимыми, можно написать

$$d\Omega = \prod_i' d\Omega_i = \prod_i' \frac{dp_i dq_i}{h^{3N}},$$

где произведение берется по всем координатам и импульсам частиц. Штрих в произведении означает, что при его образовании следует включать в него только такие члены, которые отвечают различным состояниям системы как целого.

Подставляя $d\Omega$ в (37,1), находим

$$Z = \frac{\int e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \prod_i' dp_i dq_i}{h^{3N}}. \quad (37,3)$$

Для того чтобы найти область интегрирования в (37,3), рассмотрим случай двух частиц, совершающих одномерное движение. Пусть p_1 означает импульс первой частицы и p_2 — импульс второй. Интегрирование в (37,3) ведется по всем значениям импульсов, которые может иметь каждая из молекул. Рассмотрим два состояния системы, изображенные на рис. 48 точками. В первом состоянии первая молекула имеет импульс, равный a , вторая молекула — импульс, равный b . Во втором состоянии, наоборот, вторая молекула имеет импульс a , а первая — равный b . Можно сказать, что второе состояние отличается от первого тем, что импульс первой частицы заменен на импульс второй частицы, и наоборот. Иначе говоря, изобразительные точки обеих молекул или, как говорят обычно для краткости, молекулы переставлены между собой в фазовом пространстве.

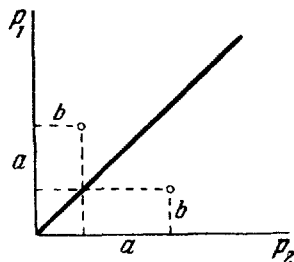


Рис. 48.

При выполнении интегрирования в (37,3) мы учитываем в отдельности каждое из этих и им подобных состояний системы из двух молекул. Интегрируя по p_1 при фиксированном значении p_2 , а затем по p_2 при фиксированном p_1 , мы проходим через последовательность значений импульсов (p_1, p_2) и (p_2, p_1) , отличающихся друг от друга перестановкой частиц в фазовом пространстве. Иначе говоря, мы считаем состояния «первая молекула имеет импульс p_1 , вторая — импульс p_2 » и «первая молекула имеет импульс p_2 , вторая — импульс p_1 » двумя различными состояниями. Однако если обе молекулы одинаковы, то эти состояния являются двумя одинаковыми состояниями. Но из положения квантовой теории о полной тождественности элементарных частиц вытекает, что оба эти состояния отвечают одному и тому же физическому состоянию системы. Физическое состояние системы характеризуется тем, что одна частица имеет импульс p_1 , а вторая — импульс p_2 . Какая именно из частиц имеет импульс p_1 , а какая — импульс p_2 , совершенно безразлично, поскольку обе частицы являются абсолютно тождественными. Состояния (p_1, p_2) и (p_2, p_1) являются не двумя одинаковыми, а одним и тем же состоянием системы. Поэтому мы совершаем ошибку, учитывая в ходе интегрирования в (37,3) оба состояния (p_1, p_2) и (p_2, p_1) как независимые состояния. В действительности оба они соответствуют только одному физическому состоянию системы. Для того чтобы не впасть в эту ошибку, нужно учитывать только одно из состояний: либо (p_1, p_2) , либо (p_2, p_1) . Интегрирование по p_1 и p_2 в (37,3) нужно вести не по всем возможным их значениям, а только по значениям, отвечающим

физически различным состояниям системы. Для этого можно, например, интегрировать не по всей фазовой плоскости (p_1, p_2) , а по половине ее, отсекаемой биссектрисой, проведенной на рис. 48. Проще, однако, поступить иначе. Можно по-прежнему вести интегрирование по всем значениям p_1 и p_2 , а получившийся результат уменьшить вдвое. Тем самым будет компенсировано неправильное удвоение числа состояний при их подсчете. Совершенно аналогично следует поступать и при вычислении той части функции состояний, которая включает интегрирование по координатам двух молекул. Состояния, отличающиеся друг от друга только перестановкой молекул в пространстве, нужно считать не разными, а одним и тем же состоянием.

В общем случае при вычислении интеграла по всем состояниям системы, состоящей из двух частей, следует производить интегрирование по всем состояниям — координатам и импульсам (p_1, q_1) первой и (p_2, q_2) второй частицы, но полученный результат уменьшить вдвое. При этом будет автоматически учтено, что «перестановка» в фазовом пространстве изобразительных точек, характеризующих состояние каждой из частиц, не приводит к разным состояниям всей системы.

Полученный результат можно обобщить на произвольные состояния газа, содержащего N молекул. Все состояния газа, отличающиеся между собой только тем, что значения координат и импульсов одной молекулы заменены значениями координат и импульсов другой молекулы, являются тождественными физическими состояниями. Можно сказать, что совокупность всех состояний, которые получаются перестановкой между собой N изобразительных точек в фазовом пространстве, отвечает только одному физическому состоянию. При вычислении полной функции состояний газа каждое из них нужно учитывать в интегрировании только один раз. Поэтому при выполнении интегрирования по всем возможным значениям координат и импульсов газовых молекул нужно разделить результат на число перестановок изобразительных точек между собой в фазовом пространстве. Последнее равно, очевидно, $N!$

Следует заметить, что необходимость деления фазового интеграла на $N!$ учитывалась в классической статистике. В противном случае нарушалась аддитивность получаемых термодинамических функций. Однако полная очевидность необходимости такого деления видна в квантовой статистике после учета принципа тождественности атомных частиц.

Итак, мы можем написать

$$d\Omega = \prod_i' d\Omega_i = \frac{\prod_i d\Omega_i}{N!} = \frac{1}{N!} \prod_i \frac{dp_i dq_i}{h^{3N}}. \quad (37,4)$$

Распределение Гиббса для идеального газа имеет вид

$$d\omega = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Omega = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{dp_1 \dots dp_{3N} dq_1 \dots dq_{3N}}{h^{3N} N!}.$$

Соответственно для функции состояний получаем

$$Z = \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \prod_i d\Omega_i,$$

где интегрирование ведется по всему фазовому пространству. Представив энергию газа как

$$\varepsilon = \sum_i \varepsilon_i,$$

получаем

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \prod_i \int e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} dp_i dq_i = \frac{z^N}{N!},$$

где z — интеграл состояний для одной молекулы, вычислявшийся уже ранее (формула (19,7)). Подставляя его значение, находим

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N. \quad (37,5)$$

Перейдем к вычислению термодинамических функций идеального одноатомного газа.

Для энергии газа можно написать

$$E = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{3}{2} NkT. \quad (37,6)$$

Энергия газа пропорциональна температуре и не зависит от объема газа в соответствии с формулой (20,14).

Теплоемкость одноатомного газа оказывается равной

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk \approx 3 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}.$$

Для свободной энергии идеального одноатомного газа найдем согласно (32,1):

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} + kT \ln N!$$

Для вычисления $N!$ при большом N можно воспользоваться формулой Стирлинга (см. приложение IV). Тогда имеем

$$F = -NkT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (37,7)$$

Из свободной энергии можно найти уравнение состояния газа. В соответствии с (32,6) получаем

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V}. \quad (37,8)$$

Мы приходим, таким образом, к хорошо известному уравнению состояния идеального газа. Необходимо подчеркнуть, что это уравнение найдено нами чисто теоретическим путем, без каких-либо ссылок на экспериментальные данные. Экспериментально определяется только числовое значение постоянной k .

Вычислим теперь энтропию газа. Согласно (29,7) она равна

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk = \\ = Nk \ln \frac{V}{N} + C_V \ln kT + \frac{5}{2} Nk + Nkj. \quad (37,9)$$

По причинам, которые будут выяснены позднее, величина

$$j = \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2}$$

носит название химической постоянной.

Энтропия, определенная формулой (37,9), выражена как функция числа частиц и объема газа.

Как это и должно быть в силу аддитивности энтропии, она пропорциональна числу частиц в газе. При одновременном увеличении объема и числа частиц в газе в произвольное число раз энтропия увеличивается или уменьшается во столько же раз.

Может показаться странным, что вычисленная нами энтропия не содержит никакой произвольной постоянной, тогда как согласно сказанному в § 24 энтропия определена с точностью до неопределенной постоянной. В действительности в формуле отсутствует произвольная постоянная потому, что мы в основу вычисления F и S положили формулы (29,7) и (32,1), в которых произвольная постоянная энтропии была выбрана за условное начало отсчета энтропии.

Выражение (37,9) для энтропии теряет свою применимость при $T \rightarrow 0$. При выводе (37,9) мы не учитывали явления квантового вырождения газа, играющего основную роль в его поведении при весьма низких температурах. Это явление будет рассматриваться нами в гл. X.

Без учета явления вырождения невозможно получить правильное выражение для энтропии, удовлетворяющее третьему началу термодинамики. Нужно, однако, заметить, что обычных газов при столь низких температурах, при которых наступает вырождение, не существует. Задолго до этих температур наступает ожидение газов при всех реальных значениях плотности.

При весьма высоких температурах формула (37,9) вновь неприменима, так как она не учитывает тепловой ионизации атомов. Тем не менее интервал применимости формулы (37,9) весьма широк — от точки ожигения до нескольких тысяч градусов.

На практике часто удобнее выражать энтропию через давление и температуру. Подставляя в (37,9) значение V , выраженное через давление, находим

$$S = \frac{5}{2} Nk \ln kT - Nk \ln p + \frac{5}{2} Nk + Nkj = \\ = C_p \ln kT - Nk \ln p + \frac{5}{2} Nk + Nkj. \quad (37,10)$$

Вычислим еще термодинамический потенциал Гиббса (Φ). Имеем для Φ на основании (28,11) и (37,7)

$$\Phi = F + pV = -\frac{5}{2} NkT \ln kT + NkT \ln p - NkTj = \\ = NkT \ln p - C_p T \ln kT - NkTj. \quad (37,11)$$

Полученное выше выражение для теплоемкости можно сравнить с опытными данными. Число одноатомных газов сравнительно невелико. Одноатомными являются благородные газы и пары металлов.

В табл. 3 приведены измеренные значения теплоемкости.

Таблица 3

Теплоемкость (при постоянном объеме)
одноатомных газов

Вещество	Температура, °С	$C_V \cdot \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$
He	291	3,008
	93	2,93
	26	3,00
	18	3,02
	288	3,07
Ar	288	3,07
Na (пар) . . .	750—920	2,95
Hg (пар) . . .	548—629	2,97

Из таблицы видно, что предсказания теории хорошо оправдываются на опыте; теплоемкость одноатомных газов постоянна в широком интервале температур и имеет значение, почти точно совпадающее с теоретическим значением

$$C_V = 3 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}.$$

В заключение рассмотрим важный вопрос о смешивании газов.

Для наглядности предположим, что газ помещен в две камеры с объемами V_1 и V_2 , разделенные вначале непроницаемой перегородкой. Затем перегородка удаляется, и молекулы обеих порций газа начинают взаимно диффундировать. В результате этого процесса происходит перемешивание газов. Мы будем считать, что температуры и давления газов до смешивания были равны между собой.

Найдем изменение энтропии при смешивании двух порций газа. При этом нужно различать два случая: смешивание различных и одинаковых по своей природе газов.

Мы начнем с рассмотрения первого случая.

Согласно (37,9) энтропии различных газов до смешивания даются выражениями

$$S_1^{(0)} = N_1 k \ln \frac{V_1}{N_1} + N_1 f(T),$$

$$S_2^{(0)} = N_2 k \ln \frac{V_2}{N_2} + N_2 f(T),$$

где $f(T)$ — слагаемые в формуле для энтропии, не зависящие от объема.

Полная энтропия системы до смешивания равна

$$S^{(0)} = S_1^{(0)} + S_2^{(0)}.$$

После смешивания каждый из идеальных газов будет вести себя так, как будто бы другого газа не было, и занимать весь суммарный объем $(V_1 + V_2)$. Температура смеси будет равна исходной температуре газа. Поэтому после смешивания энтропия каждого из газов будет равна

$$S_1 = N_1 k \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1} + N_1 f(T),$$

$$S_2 = N_2 k \ln \frac{V_1 + V_2}{N_2} + N_2 f(T).$$

Энтропия смеси, состоящей из двух невзаимодействующих идеальных газов, равна сумме их энтропий, т. е.

$$S = S_1 + S_2.$$

Изменение полной энтропии всей системы при смешивании равно

$$\begin{aligned} \Delta S &= S - S^{(0)} = \\ &= N_1 k \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1} + N_2 k \ln \frac{V_1 + V_2}{N_2} - N_1 k \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 k \ln \frac{V_2}{N_2} = \\ &= N_1 k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \end{aligned}$$

При данной температуре и давлении

$$\frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{(N_1 + N_2) kT}{p}; \quad \frac{N_1 kT}{p} = \frac{N_1 + N_2}{N_1}$$

и аналогично для $\frac{V_1 + V_2}{V_2}$, так что изменение энтропии равно

$$\Delta S = N_1 k \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 k \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2}.$$

Таким образом, энтропия смеси больше, чем энтропия исходных газов.

Процесс смешивания двух различных газов является необратимым процессом. Происхождение этой необратимости вполне понятно. Когда перегородка, разделяющая газы, удаляется, начинается взаимная диффузия газов. До смешения существовала «правильность» в расположении молекул: молекулы одного газа находились в одной части сосуда, молекулы второго газа — в другой.

После того как диффузия полностью перемешает оба газа, наступает равномерное, совершенно хаотическое распределение молекул и вероятность состояния увеличивается. Для обратного разделения газов необходимо затратить некоторую работу, которую в принципе можно вычислить.

Рассмотрим теперь процесс смешивания двух порций одинаковых газов. Газы могут считаться одинаковыми в том случае, когда они ведут себя идентично во всех возможных внешних полях.

Энтропия двух порций одного газа до смешивания равна

$$S_1 = N_1 k \ln \frac{V_1}{N_1} + N_2 k \ln \frac{V_2}{N_2} + (N_1 + N_2) f(T).$$

Энтропия всего газа после смешивания равна

$$S_2 = (N_1 + N_2) k \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} + (N_1 + N_2) f(T).$$

Тогда для изменения энтропии получаем

$$\Delta S = S_2 - S_1 = (N_1 + N_2) k \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - N_1 k \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 k \ln \frac{V_2}{N_2}.$$

Но из уравнения состояния газа следует, что при постоянном давлении и температуре

$$\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} = \frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2},$$

поэтому

$$\Delta S \equiv 0.$$

Таким образом, изменение энтропии при смешивании двух порций одного газа действительно тождественно равно нулю.

Этот результат, находящийся в полном согласии с опытом, тесно связан с предположением о тождественности между собой всех частиц данного газа. Благодаря этой тождественности перемешивание их между собой не является физическим событием. При смешивании двух порций одного газа при постоянном давлении и температуре распределение молекул во всем объеме сразу оказывается равномерным и хаотическим и никакой взаимной диффузии не происходит. Нужно подчеркнуть, что молекулы или атомы могут считаться принадлежащими к одному сорту и потому тождественными только в том случае, когда они имеют одинаковую химическую структуру, массу и все другие характеристики. Это означает, что даже различные изотопы одного элемента или атомы, находящиеся в разных энергетических состояниях, нельзя считать тождественными. Так, например, смешение двух разных изотопов газа или двух порций газа, состоящих из нормальных и возбужденных молекул, представляет необратимый процесс. Это особенно ясно видно из того, что самопроизвольного обратного разделения смешавшихся газов не происходит, и для их разделения нужно затратить некоторую работу.

§ 38. Распределение Максвелла — Больцмана и распределение Больцмана в однородном поле сил

На практике часто приходится иметь дело с газом, находящимся в однородном внешнем поле сил. Наиболее важным примером такого поля является поле тяжести. До сих пор мы отвлекались от действия поля тяжести на поведение газа. Мы рассмотрим теперь идеальный газ, помещенный в однородное силовое поле. В таком поле каждая молекула обладает полной энергией

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{поступ}} + u(x, y, z),$$

где $\varepsilon_{\text{поступ}}$ — кинетическая энергия ее поступательного движения, а u — потенциальная энергия во внешнем поле, зависящая от положения частицы.

Подставляя это выражение для энергии в распределение Гиббса (19,6) для молекулы идеального газа, имеем

$$dw = \frac{1}{zh^3} e^{-\frac{\varepsilon_{\text{поступ}} + u}{kT}} dp_x dp_y dp_z dV, \quad (38,1)$$

где интеграл состояний равен, очевидно,

$$z = \int e^{-\frac{\varepsilon_{\text{поступ}} + u}{kT}} \frac{dp_x dp_y dp_z dV}{h^3}. \quad (38,2)$$