

## Глава V

### ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СВОЙСТВ ГАЗОВ

В данной главе мы переходим от изложения основ статистической физики к ее приложениям. С помощью статистических методов наиболее полно изучены свойства газов. Прежде всего обратимся к идеальному одноатомному газу, как к простейшей системе, для которой все выкладки могут быть проведены до конца. Естественно, что многие результаты читателю будут заранее известны как эмпирические законы или как выводы молекулярно-кинетической теории. Однако решение указанной задачи полезно для овладения методами статистической физики. Кроме того, всегда немалую эвристическую ценность имеет вывод конкретных формул, описывающих те или иные объекты или явления, из основных положений физической теории.

#### § 16. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ КЛАССИЧЕСКОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

##### 16.1. Статистический интеграл для идеального газа

В § 14 получены общие выражения для расчета характеристик термодинамической системы. Согласно этим формулам для нахождения термодинамических функций идеального газа прежде всего необходимо вычислить статистическую сумму (7.6).

Из нескольких различных форм записи этой величины мы выберем выражение (7.22):

$$Z = \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{E(q, p)}{kT}} dq dp.$$

Это означает, что используется квазиклассическое приближение.

Если внешние поля отсутствуют, то энергия идеального газа равна

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2; \quad p_i^2 = p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2$$

и

$$Z = \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{1}{2mkT} \sum_{i=1}^N p_i^2} \prod_{i=1}^N (dx dy dz dp_x dp_y dp_z). \quad (16.1)$$

Изменение координат любого атома ограничено пределами объема, где находится газ. Подынтегральная функция быстро убывает с ростом переменных интегрирования  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$ . Поэтому можно принять, что проекции импульсов изменяются от  $-\infty$  до  $\infty$ , т. е. возможны любые направления движения атома и любые энергии в пределах от 0 до  $\infty$  (на самом деле изменение энергии частицы ограничено сверху значением полной энергии газа).

В данном случае энергия системы равна сумме энергий отдельных атомов. Поэтому интеграл (16.1) можно представить в виде произведения однотипных интегралов, где интегрирование ведется по координатам и импульсам отдельных частиц:

$$Z = \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \prod_{i=1}^N \int e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dx_i dy_i dz_i dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz}.$$

Учтем также, что координаты и импульсы всех частиц пробегают одни и те же значения. Следовательно, все интегралы-сомножители численно равны, и поэтому

$$Z = \frac{A^N}{N! (2\pi\hbar)^{3N}}, \quad (16.2)$$

где

$$A = \int e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z. \quad (16.3)$$

Очевидно, что

$$A = \int_V dx dy dz \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z.$$

Причем

$$\int_V dx dy dz = V.$$

Используя формулу (П. 6), получаем:

$$A = V (2\pi mkT)^{3/2}. \quad (16.4)$$

Таким образом, статистическая сумма для идеального газа равна

$$Z = \frac{1}{N!} V^N \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}}. \quad (16.5)$$

Для дальнейших вычислений нужен  $\ln Z$ . С помощью приближенного выражения (П.10) находим:

$$\ln Z \approx N \ln N - N + \ln V^N \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} = N \ln \frac{Ve}{N} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (16.6)$$

## 16.2. Основные термодинамические функции и уравнение состояния идеального газа

Если известен статистический интеграл, то найти термодинамические величины несложно. Применяя формулы (14.12) для энергии, (14.14) для свободной энергии и (14.13) для энтропии, в результате вычислений имеем:

$$U = \frac{3}{2} NkT. \quad (16.7)$$

$$F = -kNT \ln \frac{Ve}{N} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (16.8)$$

$$S = kN \ln \frac{Ve^{5/2}}{N} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (16.9)$$

Используя термодинамическое соотношение (12.7) для давления газа и формулу (16.8), можно получить уравнение состояния:

$$PV = NkT = \frac{m}{\mu} RT. \quad (16.10)$$

Уместно заметить, что с помощью этого уравнения можно определить постоянную Больцмана  $k$ . В самом деле,  $R = kN_A$ , где  $R$  — константа, измеряемая экспериментально, а  $N_A$  — постоянная Авогадро.

Согласно выражению (16.9) энтропия идеального газа при  $T \rightarrow 0$  обращается в бесконечность ( $S(0) = -\infty$ ). Это противоречит наблюдаемым фактам и третьему началу термодинамики. Следовательно, классическая статистика при низких температурах неприменима. В этой области и другие, полученные с помощью (16.1), выражения для термодинамических функций являются неверными.

Совпадение выведенного термического уравнения состояния (16.10) с эмпирическим уравнением Менделеева — Клапейрона является подтверждением статистической теории. С другой стороны, сделанный вывод представляет собой теоретическое обоснование термодинамической формулы уравнения состояния идеального газа.

## § 17. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА—БОЛЬЦМАНА

### 17.1. Молекула идеального газа как квазинезависимая подсистема

Для решения ряда задач надо знать распределение вероятностей для координат и импульсов отдельных частиц. Рассмотрим одноатомный идеальный газ, состоящий из атомов одного сорта. Искомое распределение получим с помощью классического канонического распределения Гиббса (7.20).

Сначала убедимся в том, что отдельные частицы идеального газа удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к квазинезависимым подсистемам. Энергия газа равна сумме мгновенных значений энергии атомов, так как взаимодействия на расстоянии между атомами нет. Механическое состояние каждой частицы есть движение с не-