

## 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-

которой скоростью в каком-то направлении. Спектр возможных состояний каждого атома не зависит от состояния движения и взаимодействия остальных частиц газа. Он определяется внешними условиями, в число которых входит объем и характеристики действующих на газ внешних полей. Пределы изменения энергии частицы, как и ранее, примем равными нулю и бесконечности. Хаотические столкновения переводят каждую частицу из одного состояния движения в другое. От столкновения до столкновения большую часть времени каждая молекула движется совершенно независимо от всех других частиц.

Если молекулу газа допустимо рассматривать как квазинезависимую подсистему, то распределение для ее координат и проекций импульса можно получить прямым применением канонического распределения к одной частице. Возможность такого способа изучения газа уже была указана ранее в § 7.2.

## 17.2. Распределение по импульсам и координатам

Рассмотрим наиболее общий случай: идеальный газ находится во внешнем поле. Энергия одной частицы равна

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + U(x, y, z); p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2,$$

где  $U(x, y, z)$  — потенциальная энергия частицы во внешнем поле. Каноническое распределение (7.20) определяет вероятность того, что координаты и проекции импульса имеют заданные значения. Применяя его к молекуле газа, получаем

$$dW(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{I} e^{-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{U}{kT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z, \quad (17.1)$$

$$I = \int e^{-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{U}{kT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z.$$

Интегрирование по координатам производится по всему объему, занимаемому газом. Пределы изменения проекций импульса полагаем равными  $\pm\infty$ . Выражение (17.1) называется распределением Максвелла — Больцмана и может быть представлено в виде произведения двух распределений вероятностей: распределения Максвелла для импульсов

$$dW(p_x, p_y, p_z) = A_M e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z, \quad (17.2)$$

где

$$A_M = \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z \right]^{-1},$$

и распределения Больцмана для координат

$$dW(x, y, z) = B e^{-\frac{U(x, y, z)}{kT}} dx dy dz, \quad (17.3)$$

где

$$B = \left[ \iiint_V e^{-\frac{U(x, y, z)}{kT}} dx dy dz \right]^{-1}.$$

Заметим, что возможность записать распределение Максвелла — Больцмана в виде произведения распределений (17.2) и (17.3) связана физически с независимостью положения частицы в пространстве от состояния ее движения.

Распределение Максвелла универсально, т. е. оно не зависит ни от вида частиц, составляющих газ, ни от наложенных силовых полей (оно справедливо и для неидеального газа). Нормировочный множитель  $A_M$  найдем с помощью (16.3) и (16.4):

$$A_M = (2\pi mkT)^{3/2}.$$

### 17.3. Распределение по скоростям и энергиям

Распределение по импульсам (17.2) легко преобразуется в распределение по скоростям:

$$dW(v_x, v_y, v_z) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z. \quad (17.4)$$

Его можно представить как произведение трех распределений вероятности для проекций скорости:

$$dW(v_x, v_y, v_z) = dW(v_x) dW(v_y) dW(v_z), \quad (17.5)$$

$$dW(v_\alpha) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_\alpha^2}{2kT}} dv_\alpha; \quad \alpha = x; y; z. \quad (17.6)$$

Формула (17.5) свидетельствует о статистической независимости всех трех проекций скорости.

Как было показано в § 2.2, из распределения (17.4) можно получить распределение для модуля скорости:

$$dW(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv. \quad (17.7)$$

И наконец, если использовать формулу  $\varepsilon = \frac{mv^2}{2}$ , то можно получить распределение вероятностей для значений энергии свободной частицы:

$$dW(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (17.8)$$

Свойства распределений (17.7) и (17.6) обсуждались в § 2.4.

#### 17.4. Распределение молекул по высоте в поле сил тяготения

Познакомимся с двумя частными случаями применения распределения Больцмана. Если  $U(x, y, z) = 0$ , то

$$dW(x, y, z) = B dx dy dz; B = \frac{1}{V}.$$

Следовательно, все положения частицы в пространстве равновероятны.

В однородном поле тяготения вблизи поверхности Земли  $U = mgz$  и

$$dW(z) \sim e^{-\frac{mgz}{kT}} dz.$$

Число частиц в объеме, равном  $1 \text{ см}^3$ , будет изменяться с высотой. Оно должно быть пропорционально плотности вероятности для координаты  $z$ :

$$n(z) = n(0)e^{-\frac{mgz}{kT}}. \quad (17.9)$$

Если учесть, что давление газа пропорционально его плотности, то получим барометрическую формулу для изменения давления с высотой

$$P(z) = P(0)e^{-\frac{mgz}{kT}}. \quad (17.10)$$

Реальный ход зависимости давления от высоты может отличаться от закона (17.10). Это связано с тем, что атмосфера не находится в равновесном состоянии, она неоднородна по составу; ее температура сложным образом изменяется по мере подъема над поверхностью Земли.

Если проследить за изменением плотности атмосферы на больших высотах, то следует воспользоваться другим выражением для потенциальной энергии:

$$U = -\gamma \frac{mM}{r},$$

где  $M$  — масса Земли, а  $r$  — расстояние до ее центра. Запишем формулу (17.3) в сферических координатах:

$$dW(r, \theta, \varphi) = B e^{\frac{\gamma m M}{rkT}} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi. \quad (17.11)$$

Из этого распределения следует, что вероятность обнаружить частицу в сферическом слое толщиной  $dr$  на расстоянии  $r$  от центра Земли равна

$$dW(r) = B_r e^{\frac{\gamma m M}{rkT}} r^2 dr. \quad (17.12)$$

Согласно полученному выражению плотность вероятности для координаты  $r$  пропорциональна

$$e^{\frac{\gamma m M}{rkT}} r^2.$$

Она неограниченно возрастает при  $r \rightarrow \infty$ .

Нормировочный множитель, входящий в соотношение (17.12), равен

$$B_r = \left[ \int_{R_0}^{R_{\max}} e^{-\frac{\gamma m M}{rkT}} r^2 dr \right]^{-1}.$$

Интеграл в этом выражении расходится при  $R_{\max} \rightarrow \infty$ . Это обстоятельство связано с отсутствием статистического равновесия вследствие растекания газа в космическое пространство. С физической точки зрения рассеивание атмосферы становится понятным, если учесть, что среди молекул всегда имеются такие, скорости которых превышают вторую космическую.

Характер полученных результатов не изменился, если учесть непостоянство температуры и состава атмосферы на различных расстояниях от Земли. Можно показать также, что более легкие частицы рассеиваются быстрее тяжелых.

## § 18. НЕИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

### 18.1\*. Вычисление статистического интеграла для неидеального одноатомного газа

Наличие сил взаимодействия между молекулами реального газа осложняет вычисление статистического интеграла. Обычно расчет производится путем ряда приближений. При этом действительная газовая система описывается какой-нибудь упрощенной моделью. Основные допущения состоят в предположениях о малой плотности и малом радиусе действия сил притяжения между атомами.

Если энергию газа записать как

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (18.1)$$

то статистический интеграл (7.22) можно привести к виду

$$Z = \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \left[ \int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z \right]^N \int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N$$

(см. § 16). Здесь введено обозначение:  $dV_i = (dx dy dz)_i$ .

Интеграл по импульсам нами уже вычислялся. Если использовать формулу (16.4), то

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N.$$

Вся трудность состоит в расчете оставшегося, так называемого конфигурационного интеграла. Если переменные не разделяются, то даже с помощью ЭВМ интегрирование оказывается невозможным, так как это  $3N$ -кратный интеграл.

Предположим, что всю потенциальную энергию можно разбить на слагаемые, соответствующие взаимодействиям отдельных пар частиц:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N U_{ik}(\vec{r}_i, \vec{r}_k).$$