



энергостроение.

6

Лекция №33

Статистическая термодинамика

- Распределение Максвелла – Больцмана.
- Статистический интеграл для идеального одноатомного газа.
- Учет внутренних степеней свободы.
- Смесь идеальных газов.
- Большое каноническое распределение Гиббса. Теорема Гиббса.

Распределение Максвелла-Больцмана

Поскольку взаимодействием между частицами идеального газа пренебрегаем, гамильтониан единственной частицы имеет вид:

$$H_I = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \quad (55)$$

В общем случае

$$H_I = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \tilde{U}(x, y, z) \quad (56)$$

Формула (55) получается из (56) при условии $|\tilde{U}(x, y, z)| \ll \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$. Именно это является

определением идеальной системы в статистической термодинамике. Это важно подчеркнуть, поскольку при полном отсутствии взаимодействия между частицами: $\tilde{U}(x, y, z) \equiv 0$ невозможно установление равновесного распределения по энергиям. Выражение для функции распределения частицы получаем, подставляя (55) в (35):

$$f(p_x, p_y, p_z) = A \exp \left[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT} \right] \quad (57)$$

Это – одна из возможных записей знаменитого распределения Максвелла-Больцмана. Нормирующий множитель A определяется из условий нормировки функции распределения. В качестве такого условия обычно используется либо нормирование на единицу, либо на концентрацию атомов n .

Если f нормируется на единицу

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f \, d p_x \, d p_y \, d p_z = 1$$

то из $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) \, dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ следует $A = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}}$

При нормировании на число частиц в единице объема получаем

$$\iiint f(p_x, p_y, p_z) \, d p_x \, d p_y \, d p_z = N / V$$

Тогда $A = \frac{N}{V(2\pi mkT)^{3/2}}$.

Обычно используется функция распределения не по импульсам, а по скоростям. Тогда нормированное на концентрацию выражение имеет вид:

$$f(w_x, w_y, w_z) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp \left[-\frac{m}{2kT} (w_x^2 + w_y^2 + w_z^2) \right] \quad (58)$$

Функция распределения (58) симметрична. Часто от переменных w_x, w_y, w_z переходят к абсолютной скорости: $w^2 = w_x^2 + w_y^2 + w_z^2$. В этом случае необходим переход к сферическим координатам: w, θ (полярный угол), φ (азимут). Тогда: $dw_x dw_y dw_z = w^2 \sin \theta d\theta d\varphi dw$

Нормировка функции распределения:

$$A \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp\left(-\frac{mw^2}{2kT}\right) \cdot w^2 \sin \theta d\theta d\varphi dw = 1$$

Где $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\varphi = 4\pi$

$$\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mw^2}{2kT}\right) w^2 dw = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \cdot \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2}$$

Отсюда получаем:

$$A = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$$

Окончательно, функция распределения записывается в виде (после интегрирования по θ и φ):

$$f(w) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} w^2 \exp\left(-\frac{mw^2}{2kT}\right) \quad (59)$$

Статистический интеграл для идеального одноатомного газа

В качестве примера здесь мы рассмотрим расчет функции для идеального одноатомного газа, содержащего N частиц, учитывающей только поступательные степени свободы. Расчет сводится к последовательному вычислению интегралов по $d q_i$ в пределах рассматриваемого объема V (т.е. для

каждой частицы $\int_V d q_i d q_{i+1} d q_{i+2} = V$ и интегралов по $d p_i$ в пределах $(-\infty, +\infty)$

$$\begin{aligned} Z_{\text{пост}}(T) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int \exp\left[-\frac{\mathcal{E}(q_i, p_i)}{kT}\right] \cdot \prod_{i=1}^{3N} d q_i d p_i = \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int \prod_{i=1}^{3N} d q_i \int \dots \int \exp\left[-\frac{\mathcal{E}(p_i)}{kT}\right] \cdot \prod_{i=1}^{3N} d p_i = \\ &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \cdot \int \dots \int \exp\left[-\frac{\mathcal{E}(p_i)}{kT}\right] \cdot \prod_{i=1}^{3N} d p_i. \end{aligned}$$

Энергия идеального одноатомного газа:

$$\mathcal{E}(p_i) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2\right] \prod_{i=1}^{3N} d p_i = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2m}\right) d p \right]^{3N} = (2\pi m k T)^{3N/2}.$$

Таким образом

$$Z_{\text{пост}}(T) = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right]^N = \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{eV}{N} \right]^N \quad (60)$$

Здесь использована формула Стирлинга: $\frac{1}{N!} \cong \left(\frac{e}{N} \right)^N$, где e – основание натурального логарифма.

Иногда вводят величину $z_{\text{пост}}(T)$ – статистическую сумму для одной частицы:

$$z_{\text{пост}}(T) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V. \quad (61)$$

$$Z_{\text{пост}}(T) = \frac{[z_{\text{пост}}(T)]^N}{N!} \cong \left[\frac{z_{\text{пост}}(T)e}{N} \right]^N \quad (62)$$

Рассматриваемой модели термодинамической системы можно получить окончательные выражения для характеристических функций:

$$F = -kT \ln Z(T) = -kT \ln \left[\frac{V^N}{N!} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \right]. \quad (63)$$

По формуле Стирлинга

$$\ln N! = N \ln N - N = N \ln \frac{N}{e}$$

Получаем

$$F = -kTN \cdot \ln \left[\frac{V \cdot e}{N} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right].$$

Отсюда получаем:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{kTN}{V} \quad (64)$$

Мы получили уравнение состояния идеального газа.

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = kN \cdot \ln \left[\frac{V \cdot e}{N} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + kTN \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} = \\ &= kN \ln Z + \frac{3}{2} kN. \end{aligned} \quad (65)$$

$$U = F + TS = -kT \ln Z + kT \ln Z + \frac{3}{2} kTN = \frac{3}{2} kTN \quad (66)$$

Так как $kN = R$ то

$$U = \frac{3}{2} RT \quad (67)$$

Таким образом, мы вывели калорическое уравнение состояния.

Для одной молекулы:

$$u = \frac{3}{2} kT \quad (68)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R, \quad (69)$$

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} k. \quad (70)$$

Энтальпия:

$$H = U + pV = \frac{3}{2} RT + RT = \frac{5}{2} RT \quad (71)$$

Аналогично (69), (70), теплоемкости

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} R, \quad c_p = \frac{5}{2} k. \quad (72)$$

$$(73)$$

Переходя в выражении $Z(T)$ от V к p с использованием уравнения состояния идеального газа:

$$\begin{aligned} G &= H - TS = \frac{5}{2} NkT - \frac{3}{2} NkT - NkT \cdot \ln \left[\frac{e}{p} \cdot \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot (kT)^{5/2} \right] = \\ &= \frac{5}{2} NkT - \frac{5}{2} NkT - NkT \ln \left[\frac{1}{p} \cdot \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot (kT)^{5/2} \right] = \\ &= RT \ln p - RT \ln \left[\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot (kT)^{5/2} \right] \end{aligned} \quad (74)$$

Соответственно для одной частицы мы имеем выражение химического потенциала

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p, T} = kT \ln p - kT \ln \left[\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot (kT)^{5/2} \right] \quad (75)$$

Таким образом, используя методы статистической теории, удается получить $\mu(p, T)$ в явном виде.

Учет внутренних степеней свободы

В тех случаях, когда наряду с поступательными степенями свободы необходимо учесть другие, например, учитывающие вращения молекул, колебания атомов внутри них, возбужденные состояния атомов и молекул, мы должны следующим образом записать полную энергию каждой частицы:

$$\epsilon_k = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \epsilon'_k, \quad (76)$$

где ϵ'_k – внутренняя энергия.

В общем случае величина $z(T)$ может быть представлена в виде:

$$z(T) = z_{\text{пост}}(T) \cdot z_{\text{внутр}}(T)$$

где $z_{\text{пост}}(T)$ дается формулой (58), а должна учитывать соответствующие внутренние степени свободы. Двух- и многоатомных молекул внутренние степени свободы соответствуют вращательным движениям молекулы как целого и колебаниям отдельных атомов. К внутренним степеням свободы относятся также возбужденные квантовые состояния атомов и молекул

Соответственно сказанному внутреннюю энергию молекул можно представить в виде суммы:

$$\varepsilon_{\text{внутр}} = \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{вр}} + \varepsilon_{\text{возб}}$$

Как показано ниже, колебательные и вращательные энергии молекулы необходимо рассматривать с позиций квантовой теории: они принимают дискретные значения. Таким образом, в целом $z_{\text{внутр}}(T)$ представляет собой статистическую сумму вида (42):

$$z_{\text{внутр}}(T) = \sum_j g(j) \cdot e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$$

где $g(j)$ – статистический вес состояния молекулы с внутренней энергией.

Величина $z_{\text{внутр}}(T)$, в свою очередь, в общем случае может быть разложена на множители, отвечающие вращательному, колебательному движениям и возбуждению молекул, атомов, ионов.

Каждому состоянию вращательного движения может соответствовать любое состояние колебательного и любое возбуждение частиц. Поэтому $g(j) = g(l)g(m)g(n)$, где l – квантовые числа, характеризующие вращательные состояния, m – колебательные состояния, n – возбужденные состояния молекулы. Получаем:

$$\begin{aligned} z_{\text{внутр}} &= \sum_j g(j) \exp\left[-\frac{\varepsilon'_j}{kT}\right] = V \sum_l \sum_m \sum_n g(l)g(m)g(n) \cdot \exp\left[-\frac{\varepsilon'_l + \varepsilon'_m + \varepsilon'_n}{kT}\right] = \\ &= \sum_l g(l) \exp\left[-\frac{\varepsilon'_l}{kT}\right] \cdot \sum_m g(m) \exp\left[-\frac{\varepsilon'_m}{kT}\right] \cdot \sum_n g(n) \exp\left[-\frac{\varepsilon'_n}{kT}\right] = \\ &= z_{\text{вр}} z_{\text{кол}} z_{\text{возб}}. \end{aligned} \tag{77} \quad 10$$

Тогда

$$Z(T) = \frac{z_{\text{пост}}^N \cdot z_{\text{вр}}^N \cdot z_{\text{кол}}^N \cdot z_{\text{возб}}^N}{N!}. \quad (78)$$

Следовательно, статистическая сумма представляется в виде произведения сомножителей.

Необходимо подчеркнуть, что из (62) и (78) следует соотношение между статистическими функциями одной и N частиц любых внутренних степеней свободы:

$$Z_{\text{внутр}}(T) = [z_{\text{внутр}}(T)]^N \quad (78a)$$

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z = -kT \ln [Z_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{вр}} \cdot Z_{\text{кол}} \cdot Z_{\text{возб}}] = \\ &= -kT \ln Z_{\text{пост}} - kT \ln Z_{\text{вр}} - kT \ln Z_{\text{кол}} - \\ &- kT \ln Z_{\text{возб}} = F_{\text{пост}} + F_{\text{вр}} + F_{\text{кол}} + F_{\text{возб}}. \end{aligned} \quad (79)$$

Аналогично:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S_{\text{пост}} + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}} + S_{\text{возб}}. \quad (80)$$

$$U = F + TS = U_{\text{пост}} + U_{\text{вр}} + U_{\text{кол}} + U_{\text{возб}}. \quad (81)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}} + C_{\text{возб}}. \quad (82)$$

Особый случай представляют собой термодинамические системы, в которых происходит изменение компонентного состава при изменении термодинамических параметров. Примерами таких систем являются системы с диссоциацией или ионизацией частиц.

Рассмотрим, например, ионизацию атомов. В этом случае атом A распадается на ион A^+ и электрон e^- :



Внутренними степенями свободы атомов и ионов являются электронные возбужденные состояния. Что касается электронов, то их внутренние состояния зависят только от направления спина – собственного момента количества движения. Однако в отсутствие внешнего магнитного поля энергия частицы от этого не зависит. Поэтому во всех случаях статистический вес состояния свободного электрона .

За нулевую энергию электрона в рассматриваемом случае принимается энергия его основного состояния в атоме. Поэтому полной энергией электрона является следующая величина:

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_e} + \epsilon_{i0n}, \quad (83)$$

где: ϵ_{i0n} – энергия ионизации атома, т.е. энергия, необходимая для удаления электрона из атомной оболочки. Таким образом, величина $z(T)$ для электрона имеет вид:

$$\begin{aligned} z(T) &= g_e \exp\left(-\frac{\epsilon_{i0n}}{kT}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_V \exp\left[\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_e kT}\right] \cdot \frac{d p_x d p_y d p_z dV}{h^3} = \\ &= g_e \exp\left(-\frac{\epsilon_{i0n}}{kT}\right) \cdot \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V. \end{aligned} \quad (84)$$

Смесь идеальных газов

В случае смеси двух идеальных атомарных газов 1 и 2, отличающихся массами: M_1 и M_2 числом частиц, заключенных в объеме V : N_1 и N_2 , функция Гамильтона записывается так:

$$H = \sum_{i=1}^{3N_1} \frac{p_i^2}{2M_1} + \sum_{k=1}^{3N_2} \frac{p_k^2}{2M_2}$$

Соответственно:

$$\begin{aligned} Z(T) &= \int \dots \int \exp\left[-\sum_{i=1}^{3N_1} \frac{p_i^2}{2M_1}\right] \exp\left[-\sum_{k=1}^{3N_2} \frac{p_k^2}{2M_2}\right] d\Gamma_1 d\Gamma_2 = \\ &= \frac{1}{N_1!} \left(\frac{2\pi M_1 kT}{h^2}\right)^{3N_1/2} \cdot \frac{1}{N_2!} \left(\frac{2\pi M_2 kT}{h^2}\right)^{3N_2/2} \cdot V^{N_1+N_2}, \end{aligned}$$

Откуда

$$Z(T) = Z_1(T) \cdot Z_2(T) \tag{85}$$

Аналогично предыдущему, можно показать, что статистический интеграл для смеси m идеальных атомарных газов, атомы которых обладают тремя степенями свободы, может быть записан так:

$$Z(T) = \prod_{i=1}^m Z_i(T) \tag{85a}$$

где величины $Z_i(T)$ для одноатомных газов записываются как (60):

$$Z_i(T) = \frac{1}{N_i!} \left[\left(\frac{2\pi M_i kT}{h^2} \right)^{3/2} V \right]^{N_i} = \left(\frac{eV}{N_i} \right)^{N_i} \left(\frac{2\pi M_i kT}{h^2} \right)^{3N_i/2}$$

Это значит, что свободная энергия смеси следующим образом зависит от объема:

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln V \sum_{i=1}^m N_i + \text{const} \quad (86)$$

где const от объема не зависит. Отсюда следует:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{kT}{V} \sum_{i=1}^m N_i$$

Учитывая, что

$$\frac{N_i kT}{V} = p_i$$

$$p = \sum_{i=1}^m p_i \quad F(T, V, N_1, N_2, \dots, N_m) = \sum_{i=1}^m F_i(T, V, N_i) \quad S = \frac{U - F}{T} \quad (87), (88)$$

$$U = \sum_{i=1}^m U_i \quad S = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^m (U_i - F_i), \quad S = \sum_{i=1}^m S_i \quad (89)$$

т.е. энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий всех компонент смеси, взятых при парциальных давлениях p_i и температуре смеси T .

Закон равнораспределения. Классическая теория теплоемкости идеальных газов

Рассчитаем среднюю энергию частиц $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$ при их движении вдоль осей координат $0x, 0y, 0z$.
Например,

$$\begin{aligned} \epsilon_x = \frac{m}{2} \langle w_x^2 \rangle &= \frac{m}{2} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} w_x^2 \exp \left[-\frac{m}{2kT} \cdot (w_x^2 + w_y^2 + w_z^2) \right] dw_x dw_y dw_z = \\ &= \frac{m}{2} \frac{2\pi kT}{m} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} w_x^2 \exp \left(-\frac{m w_x^2}{2kT} \right) dw_x = \\ &= \frac{m}{2} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \left(\frac{2kT}{m} \right)^{3/2} = \frac{kT}{2}. \end{aligned} \quad (90)$$

Аналогично получаем:

$$\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z = \frac{kT}{2}.$$

Среднее значение энергии получается следующим образом при использовании f типа (58):

$$\langle \epsilon \rangle = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{m}{2} (w_x^2 + w_y^2 + w_z^2) \cdot \exp \left[-\frac{m}{2kT} (w_x^2 + w_y^2 + w_z^2) \right] dw_x dw_y dw_z = \frac{3}{2} kT \quad (91)$$

$$\varepsilon = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{m}{2} \int_0^{\infty} w^4 \exp\left(-\frac{mw^2}{2kT} \right) dw = \frac{3}{2} kT \quad (92)$$

т.е. :

$$\langle \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon_x \rangle + \langle \varepsilon_y \rangle + \langle \varepsilon_z \rangle$$

Таким образом, полная кинетическая энергия каждой частицы равномерно распределяется между степенями свободы частицы. Выше это показано для случая, когда степени свободы частиц связаны только с поступательным движением. В общем случае это справедливо и для других степеней свободы.

Данное утверждение называется **законом равнораспределения**.

Мы рассмотрели выше частный случай **теоремы Больцмана о равнораспределении энергии по степеням свободы**: на каждую степень свободы молекулы приходится энергия (доказательство теоремы приведено в задаче к этому параграфу). Данная теорема справедлива лишь в тех случаях, когда все рассматриваемые виды движения молекул описываются методами классической механики.

Полная энергия H молекулы представляет собой сумму кинетической и потенциальной энергии и может быть представлена в общем случае таким выражением:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s \frac{p_i^2}{m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r \chi_i q_i^2 + \tilde{U}(q_1, \dots, q_s) \quad (93)$$

Соответственно, энергия $kT/2$ приходится на каждую из s степеней свободы, представляющих кинетическую энергию атомов в молекуле и на каждую из r степеней свободы, представляющих потенциальную энергию, имеющую вид квадратичного слагаемого по q_i .

Рассмотрим конкретные примеры классических идеальных газов.
 Атомарный газ. Функция H зависит от трех поступательных степеней свободы:

$$H = \sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2}{2m}$$

Соответственно, внутренняя энергия моля такого газа:

$$U = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT \quad (94)$$

Газ из двухатомных молекул. Кроме трех поступательных степеней свободы, молекулы имеют две вращательные степени свободы и одну колебательную (колебания атомов около их равновесного положения). Соответствующий гамильтониан для одной двухатомной молекулы:

$$H = \sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2I} [M_\theta^2 + M_\varphi^2] + \frac{p^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega_0^2 q^2}{2} \quad (95)$$

где $\mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}$ – приведенная масса атомов в молекуле (m_1, m_2 – массы атомов, составляющих молекулу, $m = m_1 + m_2$ – масса молекулы).

Здесь первое слагаемое – кинетическая энергия поступательного, второе слагаемое – две компоненты вращательного движения, третье слагаемое – кинетическая энергия колебаний атомов, последнее слагаемое – потенциальная энергия колебаний.

Таким образом, в соответствии с законом равнораспределения, внутренняя энергия моля вещества, состоящая из двухатомных молекул, равна:

$$U = N_A (3 + 2 + 1 + 1) \frac{kT}{2} = N_A \frac{7}{2} kT \quad (96)$$

Мы видим, что каждая колебательная степень свободы вносит в U величину $N_A kT$, поскольку включает в себя как кинетическую, так и потенциальную энергию.

В случае, когда число атомов в молекуле больше двух, для трех поступательных, трех вращательных и r колебательных степеней свободы имеем:

$$U = N_A (3 + 3 + 2r) \frac{kT}{2} \quad (97)$$

Заметим, что для **линейной** многоатомной молекулы второе слагаемое в (97) равно 2, так как она обладает всего двумя степенями свободы.

Исходя из полученных формул (94), (96), (97) и закона Майера, мы имеем следующие результаты по определению теплоемкостей идеальных газов.

Атомарные газы:

$$C_V = \frac{3}{2}R, \quad C_p = \frac{5}{2}R \quad (98)$$

Двухатомные газы:

$$C_V = \frac{7}{2}R, \quad C_p = \frac{9}{2}R \quad (99)$$

При учете только поступательных и вращательных степеней свободы:

$$C_V = \frac{5}{2}R, \quad C_p = \frac{7}{2}R \quad (99a)$$

Многоатомные газы:

$$C_V = (3 + r) \cdot kN_A, \quad C_p = (4 + r) \cdot kN_A \quad (100)$$

Большое каноническое распределение Гиббса. Теорема Гиббса

При выводе канонического ансамбля мы исходили из представления о подсистеме, взаимодействующей с термостатом. энергия которой может изменяться, а число частиц остается постоянным. Здесь мы рассмотрим открытую подсистему, в которой может меняться не только энергия, но и число частиц, а объем фиксирован. Соответствующий статистический ансамбль называется **большим статистическим ансамблем**.

Теорема Гиббса

Мы должны доказать, что **большое каноническое распределение** для классических систем имеет вид:

$$f_N(q, p) = \tilde{Z}^{-1}(T, \mu, V) \exp\left[-\frac{H(q, p) - \mu N}{kT}\right] \quad (210)$$

где μ – химический потенциал, $\tilde{Z}(T, \mu, V)$ – большая статистическая функция состояния, определяемая из условия нормировки:

$$\sum_{N_I} \frac{1}{N_I! h^{3N}} \int f_{N_I}(q, p) dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N = 1$$

$$\tilde{Z}(T, \mu, V) = \sum_{N_I} \int \exp\left[-\frac{H_I - \mu N_I}{kT}\right] d\Gamma_{N_I} \quad (211)$$

$$\langle A \rangle = \sum_{N_I} \int A(q, p) f_{N_I}(q, p) d\Gamma_{N_I} \quad (212)$$

Функция Гамильтона изолированной системы в пренебрежении энергией взаимодействия подсистемы и термостата определяется в виде:

$$H = H_{N_I}(q, p) + H_{N_{II}}(q', p') \quad (213)$$

Однако, так как число частиц N_I переменное, к соотношению (213) добавляется еще одно:

$$N = N_I + N_{II} \quad (214)$$

Считаем, что средние значения: $H_I \ll H$, $N_I \ll N$. Состояние изолированной термодинамической системы описывается микроканоническим распределением (23):

$$f_N = f_{N_I+N_{II}}(q, p; q', p') = \begin{cases} Q^{-1}(E, V, N) & \text{при } E \leq H \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{вне этого слоя} \end{cases}$$

Аналогично тому, как это сделано при выводе (30), функция распределения $f_{N_I}(q, p)$ определяется как интеграл от $f_{N_I+N_{II}}(q, p; q', p')$:

$$f_{N_I}(q, p) = \int_{E-H_I \leq H_{II} < E-H_I+\Delta E} f_{N_I+N_{II}}(q, p; q', p') d\Gamma_{N_{II}} \quad (215)$$

где,

$$d\Gamma_{N_{II}} = \frac{dq'_1 \dots dq'_{N_{II}} dp'_1 \dots dp'_{N_{II}}}{N_{II}! \cdot h^{3N_{II}}}$$

$$f_{N_I}(q, p) = \frac{Q_{II}[E - H_{N_I}(q, p); N - N_I]}{Q(E, N)} \quad (216)$$

В соответствии с определением энтропии [см. (22), (23), (26), (28)]:

$$S_{II} = k \ln Q_{II} \quad (217)$$

$$S = k \ln Q \quad (218)$$

Получаем из (216):

$$f_{N_I}(q, p) = \exp \left[\frac{S_{II}(E - H_I(q, p); N - N_I) - S(E, N)}{k} \right] \quad (219)$$

Учитывая малость H_I и N_I , разлагаем S_{II} в ряд:

$$S_{II}(E - H_I; N - N_I) = S(E, N) - H_I \frac{\partial S}{\partial E} - \mu \frac{\partial S}{\partial N}$$

Используя это разложение, запишем:

$$f_{N_I}(q, p) = \frac{1}{\tilde{Z}_{N_I}(T, \mu, V)} \cdot \exp \left[- \frac{H_I(q, p) - \mu N_I}{kT} \right] \quad (220)$$

где учтено, что:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}, \quad \tilde{Z}(T, \mu, V)$$

Аналогично определению свободной энергии F через функцию состояния $Z(T, V, N)$ канонического ансамбля Гиббса (43) большая термодинамическая функция Ω выражается через $\tilde{Z}(T, \mu, V)$

$$\Omega(T, \mu, V) = -kT \ln \tilde{Z}(T, \mu, V) \quad (221)$$

Заметим, что выражая $\tilde{Z}(T, \mu, V)$ из (220) через Ω , представляем функцию (220) в виде:

$$f_{N_I}(q, p) = \exp \left[\frac{\Omega + \mu N_I - H_I(q, p)}{kT} \right] \quad (222)$$

Выражение для средней энергии получаем дифференцированием $\ln \tilde{Z}(T, \mu, V)$:

$$\langle H_I \rangle - \mu \langle N_I \rangle = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \tilde{Z}(T, \mu, V) = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Omega}{kT} \right)_{\mu, V} \quad (223)$$

Первое равенство доказывается аналогично (45), второе – очевидно из определения (221).

Среднее число частиц подсистемы:

$$\langle N_I \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \tilde{Z}(T, \mu, V) \quad (224)$$

Первое из равенств (214) следует из определения функции Ω , второе – из (221).

Энтропия большого канонического распределения:

$$S = \langle \eta \rangle = - \sum \int f_{N_I} \ln f_{N_I} d\Gamma_{N_I} = \frac{\langle H_I \rangle - \Omega - \mu \langle N_I \rangle}{T} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (225)$$

Вывод первого равенства (225) аналогичен выводу (47), второе равенство получается дифференцированием правой части выражения (223):

$$\langle H_I \rangle - \mu \langle N_I \rangle = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Omega}{kT} \right)_{\mu, V}$$

В случае квантовой термодинамической системы Ω означает вероятность системы из N частиц иметь Энергию E_n . Эта вероятность:

$$W_n(N) = \frac{1}{\tilde{Z}(T, \mu, V)} \cdot \exp\left[\frac{\mu N - E_n(N)}{kT} \right] \quad (226)$$

Условие нормировки:

$$\sum_N \sum_n W_n(N) = 1 \quad (227)$$

причем суммирование ведется сначала по всем квантовым состояниям при заданном числе частиц в системе. В этом случае большая статистическая сумма по состояниям имеет вид:

$$\tilde{Z}(T, \mu, V) = \sum_N \exp\left(\frac{\mu N}{kT} \right) \cdot \sum_n \exp\left(-\frac{\mu E_n(N)}{kT} \right) \quad (228)$$

Согласно

$$\tilde{Z}(T, \mu, V) = \exp\left(-\frac{\Omega}{kT} \right)$$

Откуда

$$W_n(N) = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - E_n(N)}{kT} \right) \quad (229)$$

Это – окончательная формула большого канонического распределения Гиббса.

Условие нормировки этого распределения требуют равенства единице результата суммирования W_{nN} сначала по всем квантовым состояниям (при данном N) и затем по всем значениям N :

$$\sum_N \sum_n W_n(N) = \exp\left(\frac{\Omega}{kT}\right) \cdot \sum_N \left[\exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right) \cdot \sum_n \exp\left(\frac{E_n(N)}{kT}\right) \right] = 1. \quad (230)$$

Отсюда для Ω получаем следующее выражение:

$$\Omega = -kT \ln \left\{ \sum_N \left[\exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right) \cdot \sum_n \exp\left(\frac{E_n(N)}{kT}\right) \right] \right\}. \quad (231)$$

В классической статистике пишем распределение вероятностей в виде

$$dW(N) = f_N(p^{(N)}, q^{(N)}) \cdot dp^{(N)} dq^{(N)},$$

Где

$$f_N = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left[\frac{\Omega + \mu N - \varepsilon(p, q)}{kT}\right] \quad (232)$$

(s – число степеней свободы подсистемы).

Переменную N мы пишем в виде индекса у функции распределения. Такой же индекс мы приписываем элементу фазового объема, подчеркивая этим, что каждому значению N соответствует свое фазовое пространство (со своим числом степеней свободы $2N_s$). Формула для Ω напишется в виде

$$\Omega = -kT \ln \left\{ \sum_N \exp\left[\frac{\mu N}{kT}\right] \cdot \frac{1}{N!} \int \exp\left[-\frac{E_N(p^{(N)}, q^{(N)})}{kT}\right] dp^{(N)} dq^{(N)} \right\}. \quad (233)$$

Контрольные вопросы

- Распределение Максвелла – Больцмана
- Статистический интеграл для идеального одноатомного газа
- Учет внутренних степеней свободы
- Смесь идеальных газов
- Закон равнораспределения. Классическая теория теплоемкости идеальных газов
- Большое каноническое распределение Гиббса. Теорема Гиббса