

§21. Фазовый объем идеального газа. Энтропия идеального газа, его температура и уравнение состояния.

Прежде чем приступить к вычислению объема Ω части фазового пространства, доступной нашей системе, сделаем небольшое отступление, касающееся вычисления объема тела или замкнутой области в обычном трехмерном пространстве. Формальная запись $V = \int dV$ говорит лишь о нашем намерении вычислить объем. Задача становится конкретной, если к данной записи добавляется уравнение поверхности тела или поверхности, ограничивающей область пространства. В трехмерном пространстве это уравнение имеет вид $f(x, y, z) = 0$, где $f(x, y, z)$ – заданная функция декартовых, к примеру, координат x, y, z точки пространства. Вычисление объема фактически сводится к составлению интегральной суммы. Отдельные слагаемые суммы представляют собой элементарные объемы, на которые разбивается тело или замкнутая область пространства. Каждый элементарный объем характеризуется своим положением и величиной, символом которой в записи интеграла $\int dV$ является элемент объема dV . Элемент объема dV выражается через дифференциалы координат точки пространства. При использовании декартовых координат это выражение имеет простой вид $dV = dx dy dz$ и показывает, что вычисляемый объем при составлении интегральной суммы разбивается на параллелепипеды с ребрами dx, dy, dz . Вычисление исходного интеграла (суммирование интегральной суммы) происходит путем последовательного вычисления трех определенных интегралов, пределы в которых находятся из уравнения ограничивающей тело поверхности. Каждое интегрирование означает суммирование соответствующей подпоследовательности элементарных объемов. Если тело или область пространства обладает сферической симметрией, то при вычислении объема наиболее удобной является сферическая система координат. Вместо координат x, y, z исходной декартовой системы в сферической системе вводятся координаты r, θ, φ . Радиальная координата r представляет собой расстояние от точки пространства до начала системы координат, угол θ , называемый

полярным, есть угол между направлением на точку из начала координат и осью z , азимутальный угол φ составляет с осью x проекция на плоскость xy направления на точку из начала координат. Элементарный объем dV , расположенный в точке с координатами r, θ, φ выражается через дифференциалы данных координат следующим образом

$$dV = r d\theta \cdot r \sin \theta d\varphi \cdot dr = r^2 \sin \theta dr d\varphi d\theta. \quad (21.1)$$

Сферическая система координат с наглядными иллюстрациями подробно обсуждается в §6 (п.62) учебника В.И.Смирнова «Курс высшей математики. Том второй».

Вычисление объема сферы радиуса R , когда уравнение ограничивающей объем поверхности в декартовой системе координат имеет вид $x^2 + y^2 + z^2 = R^2$, а в сферической становится предельно простым: $r = R$, естественно проводить в сферической системе координат. Вычисление дает знакомую формулу

$$V = \int_0^R dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi r^2 \sin \theta = \frac{4\pi}{3} R^3. \quad (21.2)$$

Если речь идет об объеме сферического слоя, заключенного между концентрическими сферами с радиусом R_1 внутренней сферы и R внешней сферы, то дающий данный объем интеграл будет отличаться от интеграла в (20.2) нижним пределом внешнего интеграла. Вместо нуля будет стоять R_1 . Ответ можно, однако получить и без вычисления интегралов простым вычитанием из объема сферы с радиусом R объема сферы с радиусом R_1 . Если радиус R_1 отличается от R на малую величину dR , то объем dV такого (тонкого) сферического слоя можно получить как дифференциал объема V из (21.2):

$$dV = 4\pi R^2 dR \quad (21.3)$$

Согласно (21.3) объем тонкого сферического слоя равен произведению площади поверхности сферы $4\pi R^2$ на толщину слоя dR .

Главная цель приведенного отступления в действительности проста. Мы показали, что в трехмерном пространстве объем сферы радиуса R пропорционален

радиусу в степени размерность пространства, а объем тонкого сферического слоя пропорционален радиусу в степени, на единицу меньшей размерности пространства. В дальнейших рассуждениях нам потребуется объем тонкого сферического слоя в n -мерном пространстве. Уравнение сферы при использовании декартовых координат x_1, x_2, \dots, x_n для определения положения точки в таком пространстве имеет вид

$$x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 = R^2. \quad (21.4)$$

Известным будем считать выражение для площади поверхности S_n сферы радиуса R в n -мерном пространстве. Это выражение приводится в математических справочниках и имеет вид

$$S_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} R^{n-1}, \quad (21.5)$$

где $\Gamma(z)$ – гамма-функция (не путать с числом состояний) от аргумента z , которая обычно определяется как

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{z-1} dt \quad (\operatorname{Re} z > 0). \quad (21.6)$$

Гамма-функция детально изучается в курсе математической физики. Здесь же нам потребуются лишь несколько ее свойств, выраженных соотношениями, которые легко проверяются:

$$\Gamma(n+1) = n! \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad \Gamma(1) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \pi^{1/2}, \quad (21.7)$$

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z). \quad (21.8)$$

По аналогии с (21.3) и при учете (21.5), объем сферического слоя dV_n толщиной dR в n -мерном пространстве равен:

$$dV_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} R^{n-1} dR. \quad (21.9)$$

Полная энергия идеального газа не зависит от пространственных координат составляющих его молекул и равна сумме их кинетических энергий

$$U(q, p) = U(p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}. \quad (21.10)$$

Постоянство полной энергии изолированной системы и равенство ее некоторому значению U дает условие

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = U, \quad (21.11)$$

которое определяет сферу в $3N$ -мерном ($p_i^2 = p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2$) подпространстве **импульсов** фазового пространства системы. Радиус R_P этой сферы, согласно (21.11), равен

$$R_P = (2Um)^{1/2}. \quad (21.12)$$

На поверхности заданной уравнением (21.11) сферы должны располагаться фазовые точки в подпространстве импульсов фазового пространства. Введение в формализме микроканонического ансамбля разброса δU возможных значений полной энергии означает введение разброса δR_P значений радиуса R_P . Этот разброс ввиду (21.12) равен

$$\delta R_P = \left(\frac{m}{2U} \right)^{1/2} \delta U. \quad (21.13)$$

В $3N$ -мерном подпространстве **координат** молекул движение фазовой точки ограничивается лишь объемом сосуда V . Суммирование элементарных объемов $d\Omega$ вида (20.2), доступных для фазовых точек системы, при указанных ограничениях даст тогда для фазового объема Ω идеального газа результат

$$\Omega = \int d\Omega = V^N dV_{3N}^{(p)}, \quad (21.14)$$

где $dV_{3N}^{(p)}$ есть объем сферического слоя с радиусом R_P и толщиной δR_P в $3N$ -мерном подпространстве импульсов фазового пространства. Принимая во внимание (21.9), (21.11)-(21.13) и полагая в (21.9) $n = 3N$, из (21.14) для фазового объе-

ма $\Omega(U, V)$ идеального газа из N молекул с полной (внутренней) энергией U в объеме V окончательно получим

$$\Omega(U, V) = V^N \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2Um)^{\frac{3N-1}{2}} \left(\frac{m}{2U}\right)^{1/2} \delta U. \quad (21.15)$$

Число различных состояний идеального газа с данными значениями величин U и V согласно общему соотношению (20.5) ввиду (21.15) равно

$$\Gamma = \frac{\Omega(U, V)}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} = \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2Um)^{\frac{3N-1}{2}} \left(\frac{m}{2U}\right)^{1/2} \delta U. \quad (21.16)$$

Отметим, что без введения формального разброса δU значений полной энергии системы вычисляемое по (21.16) число состояний Γ оказалось бы размерным с размерностью обратной импульсу. Зная число состояний Γ , по формуле Больцмана находим энтропию идеального газа $S(U, V)$ как функцию внутренней энергии и объема

$$S(U, V) = k_B \ln \Gamma = k_B \left(\frac{3N-2}{2} \ln U + N \ln V \right) + S_0, \quad (21.17)$$

где S_0 - постоянная при данном числе молекул газа величина, равная

$$S_0 = k_B \ln \frac{2(2\pi m)^{\frac{3N}{2}} \delta U}{N!(2\pi\hbar)^{3N} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}. \quad (21.18)$$

Из первого начала термодинамики для дифференциала энтропии, как функции внутренней энергии и объема мы имели общее соотношение

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV. \quad (21.19)$$

Согласно (21.19) частная производная $(\partial S / \partial U)_V$ есть величина, обратная температуре термодинамической системы. Посмотрим, что дает для температуры полу-

ченное нами средствами статистической физики выражение (21.17). Вычисляя по (21.17) частную производную $(\partial S/\partial U)_V$, найдем

$$T = \frac{1}{(\partial S/\partial U)_V} = \frac{U}{k_B \frac{3N-2}{2}}. \quad (21.20)$$

Поскольку при реалистичных числах молекул в газе можно пренебречь двойкой по сравнению с числом $3N$, то верно также

$$T = \frac{U}{k_B \frac{3N}{2}}. \quad (21.21)$$

Величина $\frac{3}{2}k_B N$, есть теплоемкость C_V рассматриваемого идеального газа (газа из молекул без внутренних степеней свободы) при постоянном объеме, поэтому определяемая соотношениями (21.20), (21.21) температура идентична абсолютной температуре, введенной в термодинамике. Из формулы (21.21) и представления внутренней энергии идеального газа в виде

$$U = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} N, \quad (21.22)$$

где $m \langle v^2 \rangle / 2$ есть средняя кинетическая энергия молекулы газа, следует

$$\frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T. \quad (21.23)$$

Принимая во внимание равенство $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$, из (21.23) видим, что на каждую поступательную степень свободы молекулы в среднем приходится кинетическая энергия, равная

$$\frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2} k_B T. \quad (21.24)$$

Для среднего квадрата компоненты скорости молекулы отсюда получаем

$$\langle v_x^2 \rangle = k_B T / m. \quad (21.25)$$

Для получения из (21.17) уравнения состояния идеального газа примем во внимание, что по (21.19) должно быть

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}. \quad (21.26)$$

Согласно же (21.17) имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = k_B \frac{N}{V}. \quad (21.27)$$

Из (21.26), (21.27) находим

$$pV = k_B NT.$$

Следовательно, вводимые в статистической физике термодинамические величины, например энтропия, обладают всеми необходимыми термодинамическими свойствами соответствующих реальных величин. В отличие от термодинамики статистическая физика позволяет, однако, (хотя бы в принципе) находить численные значения величин.