

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 5 Статистическая физика. Распределение Больцмана.

лектор: Образовский Е. Г.

17 февраля 2025 г.

Распределение Больцмана

В качестве примера использования канонического распределения рассмотрим идеальный газ из N частиц в ящике размера L_x, L_y, L_z при температуре T и вычислим для него термодинамические величины. Уровни энергии частицы

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad (1)$$

где $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$. Статистическая сумма для одной частицы есть

$$Z_1 = \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\varepsilon/T}. \quad (2)$$

Для ящика макроскопических размеров плотность уровней энергии очень высока, а движение является квазиклассическим, поэтому удобно перейти от суммирования по дискретным уровням энергии к интегрированию в фазовом пространстве.

Распределение Больцмана

Из выражения для энергии для одномерного случая

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \quad (3)$$

получаем

$$n_x = \frac{L_x \sqrt{2m\varepsilon}}{\pi \hbar}, \rightarrow dn_x = \frac{L_x dp_x}{2\pi \hbar}, \quad (4)$$

где дополнительный множитель 2 в знаменателе появился из-за того, что одному значению энергии ε соответствуют два значения импульса $\pm \sqrt{2m\varepsilon}$. Если система находится во внешнем поле, характерный масштаб изменения которого много больше длины волны частицы, то число состояний в физически малой области фазового пространства $dx dp_x$ дается выражением

$$dn_x = \frac{dx dp_x}{2\pi \hbar}. \quad (5)$$

Распределение Больцмана

Обобщение на три измерения очевидно

$$dn = \frac{d^3 r d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (6)$$

Для достаточно разреженного газа вероятность двум и более частицам оказаться на одном и том же уровне ничтожно мала, значит можно провести для каждой из N частиц независимое суммирование. Однако следует учесть, что нам нужны только различные конфигурации, то есть поделить полученный результат на число перестановок тождественных частиц $N!$:

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!}, \quad (7)$$

где

$$Z_1 = \int e^{-\varepsilon/T} \frac{d^3 r d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V 2\pi (2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\varepsilon/T} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (8)$$

Распределение Больцмана

Итого

$$Z_N = \left(\frac{eV}{N} \right)^N \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}, \quad (9)$$

где использовали $N! \approx (N/e)^N$. Свободная энергия равна

$$F = -T \ln Z_N = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (10)$$

Отсюда получаем давление

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NT}{V} \quad (11)$$

и энтропию как функцию температуры и объема

$$S(V, T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = N \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2}N. \quad (12)$$

Распределение Больцмана

Энтропия как функция температуры и давления равна

$$S(P, T) = N \ln \left[\frac{eT}{P} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2}N. \quad (13)$$

Отсюда находим теплоемкости при постоянном объеме и давлении

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}N, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2}N, \quad (14)$$

Следует отметить экстенсивность энтропии

$$S(V, T) \sim N \ln \left(\frac{V}{N} \right), \quad S(P, T) \sim N. \quad (15)$$

Распределение Больцмана

Зависимость

$$S(V, T) \sim N \ln \left(\frac{V}{N} \right), \quad (16)$$

полученная с помощью методов статистической механики, разрешает парадокс Гиббса. Найдем изменение энтропии при смешивании газов из одинаковых частиц, первоначально имеющих объемы V_1 , V_2 и число частиц N_1 , N_2 , но одинаковые температуры и давления.

Получим

$$\Delta S = N_1 \ln \left[\frac{(V_1 + V_2)N_1}{(N_1 + N_2)V_1} \right] + N_2 \ln \left[\frac{(V_1 + V_2)N_2}{(N_1 + N_2)V_2} \right] = 0. \quad (17)$$

В термодинамике было найдено выражение

$$S(V, T) \sim N \ln V, \quad (18)$$

которое приводило к парадоксу Гиббса.

Распределение Больцмана

Найдем другие термодинамические потенциалы. Средняя энергия

$$U = -\frac{d}{d\beta} \ln Z_N = \frac{d}{d\beta} N \ln \beta^{3/2} = \frac{3}{2} NT. \quad (19)$$

Энергия зависит только от температуры и не зависит от объема, как и положено идеальному газу. Энтальпия

$$H = U + PV = \frac{5}{2} NT. \quad (20)$$

Потенциал Гиббса

$$\Phi = F + PV = -NT \ln \left[\frac{T}{P} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (21)$$

Распределение Больцмана

Другой способ вычисления давления. Исходим из выражения

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad (22)$$

получая вклад в давление от одной частицы

$$P_1 = \frac{\bar{F}_x}{L_y L_z} = \frac{1}{L_y L_z} \frac{(-1)}{Z} \sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{\partial \varepsilon}{\partial L_x} e^{-\varepsilon/T}, \quad (23)$$

где

$$Z = \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\varepsilon/T} = Z_x Z_y Z_z. \quad (24)$$

а например

$$Z_x = \sum_{n_x} e^{-\hbar^2 \pi^2 n_x^2 / (2m T L_x^2)} \approx \int_0^\infty e^{-\beta \hbar^2 \pi^2 n_x^2 / (2m L_x^2)} dn_x \sim \beta^{-1/2}. \quad (25)$$

Распределение Больцмана

Тогда

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{1}{V} \frac{(-1)}{Z_x} \sum_{n_x} 2 \frac{\hbar^2 \pi^2 n_x^2}{2mL_x^2} e^{-\beta \hbar^2 \pi^2 n_x^2 / (2mL_x^2)} = \\ &= -\frac{2}{V} \frac{d}{d\beta} \ln Z_x = \frac{T}{V}. \end{aligned} \quad (26)$$

Для идеального газа вклады всех частиц независимы, поэтому полное давление есть

$$P = \frac{NT}{V}. \quad (27)$$

Распределение Больцмана

Критерий применимости больцмановского распределения. Доступный фазовый объем при данных температуре T и объеме V , который занимают частицы газа,

$$\Delta\Gamma \sim V (mT)^{3/2} \quad (28)$$

должен быть гораздо больше минимального фазового объема, доступного N частицам

$$\Delta\Gamma_0 \sim N\hbar^3, \quad (29)$$

Распределение Больцмана

Иначе

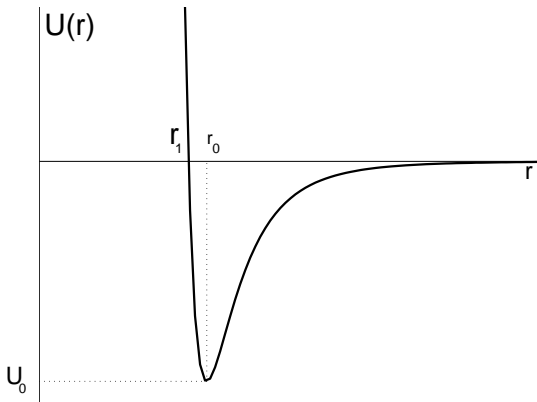
$$\frac{N}{V} \ll \left(\frac{mT}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (30)$$

Для применимости больцмановской статистики требуется маленькая плотность и высокая температура. Эквивалентное утверждение: характерная длина волны де Бройля должна быть много меньше среднего расстояния между частицами

$$\frac{\hbar}{\bar{p}} \sim \frac{\hbar}{\sqrt{mT}} \ll \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}. \quad (31)$$

двухатомные молекулы

Рис.1 Энергия взаимодействия атомов в молекуле в зависимости от расстояния между ними.



двухатомные молекулы

Энергия молекулы складывается из электронной ($\varepsilon_0 = u(r_0)$), колебательной, вращательной и поступательной:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{tr}. \quad (32)$$

Тогда статистическая сумма факторизуется (распадается на независимые множители)

$$Z = Z_{tr} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vib} e^{-\varepsilon_0/T}, \quad (33)$$

а свободная энергия представляется в виде суммы

$$F = F_{tr} + F_{rot} + F_{vib} + N\varepsilon_0. \quad (34)$$

Выражение для F_{tr} мы уже получили

$$F_{tr} = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (35)$$

двухатомные молекулы

Рассмотрим теперь вращательные степени свободы. Для двухатомной молекулы

$$\varepsilon_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1), \quad (36)$$

где $j = 0, 1, 2, \dots$ – квантовые числа углового момента, $I = \mu r_0^2$ – момент инерции молекулы. Статистическая сумма имеет вид

$$Z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2IT} j(j+1) \right]. \quad (37)$$

При низких температурах $T \ll \hbar^2/(2I)$

$$Z_{rot} \approx 1 + 3 \exp \left[-\frac{\hbar^2}{IT} \right]. \quad (38)$$

Средняя энергия равна

$$\bar{\varepsilon}_{rot} = -\frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial \beta} \approx \frac{3\hbar^2}{I} \exp \left[-\frac{\hbar^2}{IT} \right]. \quad (39)$$

Свободная энергия равна

$$F_{rot} = -T \ln Z_{rot} \approx -3T \exp \left[-\frac{\hbar^2}{IT} \right]. \quad (40)$$

Тогда энтропия

$$S_{rot} = -\frac{\partial F_{rot}}{\partial T} \approx 3 \left(1 + \frac{\hbar^2}{IT} \right) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{IT} \right]. \quad (41)$$

При $T \rightarrow 0$ вращательная энтропия и теплоемкость экспоненциально стремятся к нулю. Двухатомный газ ведет себя как одноатомный.

двухатомные молекулы

При высоких температурах $T \gg \hbar^2/(2I)$ можно перейти от суммирования к интегрированию. Для двухатомной молекулы, состоящей из разных атомов, получим

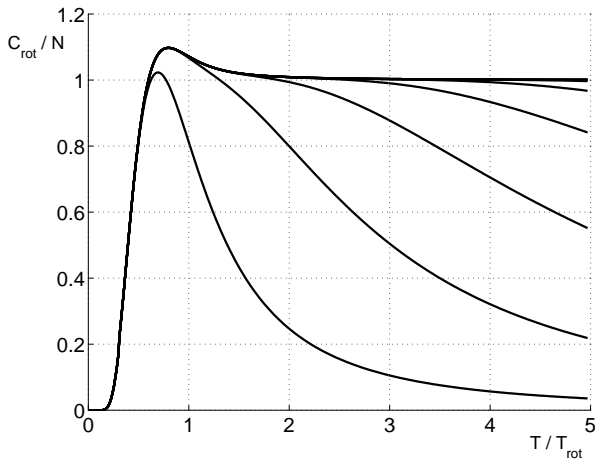
$$Z_{rot} \approx \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2IT} x \right] dx = \frac{2IT}{\hbar^2}, \quad (42)$$

где $x = j(j+1)$. При вычислении статсуммы молекулы, содержащей одинаковые атомы, нужно также принимать во внимание их тождественность. В частности, при высоких температурах нужно разделить статсумму на число возможных перестановок, сводящихся к поворотам (называемое *числом симметрии*); для двухатомной молекулы, состоящей из одинаковых атомов, это число равно 2. На теплоёмкость это не повлияет, но окажется существенно для определения условий химического равновесия.

Вклад в теплоемкость двухатомной молекулы от 2-х вращательных степеней свободы показана на рис. 2. Характерная температура $T_{rot} = \hbar^2/(2I)$, разделяющая области высокой и низкой температуры, для подавляющего большинства молекул составляет несколько $^{\circ}K$; исключение составляет водород $T_{rot} = 85^{\circ}K$ и его изотопы.

двухатомные молекулы

Рис.2 Вращательная теплоемкость в зависимости от температуры.
Учитывается 2, 3, ..., 7 вращательных уровней. Температура измерена в единицах $T_{rot} = \hbar^2/2I$



Колебательные степени свободы рассматриваем в гармоническом приближении, т.е. потенциальную энергию взаимодействия двух атомов вблизи минимума аппроксимируем потенциалом гармонического осциллятора. Обозначая через $W = U_0 - \hbar\omega/2$ энергию диссоциации молекулы (где U_0 – абсолютное значение потенциальной энергии в минимуме), запишем энергию колебаний как

$$\varepsilon_{vib} = n\hbar\omega - W, \quad (43)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$, так что

$$Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[\frac{W - n\hbar\omega}{T}\right] = \frac{\exp(W/T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/T)}. \quad (44)$$

Свободная энергия равна

$$F_{vib} = T \ln (1 - \exp(-\hbar\omega/T)) - W, \quad (45)$$

а энтропия

$$S_{vib} = -\ln (1 - \exp(-\hbar\omega/T)) + \frac{\hbar\omega/T}{\exp(\hbar\omega/T) - 1}. \quad (46)$$

двухатомные молекулы

Средняя энергия колебаний равна

$$\bar{\varepsilon}_{vib} = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/T) - 1} - W, \quad (47)$$

так что теплоемкость

$$C_{vib} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/T)}{(\exp(\hbar\omega/T) - 1)^2}. \quad (48)$$

При низких температурах $T \ll \hbar\omega$ вклад в теплоемкость от колебательной степени свободы экспоненциально мал, а при высокой температуре стремится к единице. Характерные значения $\hbar\omega$ для большинства молекул составляют несколько тысяч градусов.

Итак, суммарная теплоемкость двухатомного газа растет “ступеньками” от $c_v = 3/2$ при $T < \hbar^2/I$ до $c_v = 5/2$ при $T < \hbar\omega$ и, наконец, до $c_v = 7/2$ — до температур, при которых происходит диссоциация.

Электронные возбуждения имеют величину, сравнимую с энергией диссоциации молекулы; “разорванное” состояние молекулы имеет несколько большую энергию, чем возбужденное и гораздо больший статистический вес. Поэтому в области температур, где могли бы дать вклад в теплоемкость электронные возбуждения, газ оказывается уже диссоциировавшим.

У подавляющего большинства молекул в нормальном электронном состоянии спин $S = 0$ и нет орбитального момента вращения относительно оси молекулы $L = 0$.

двухатомные молекулы

Однако есть исключения, например молекула NO , для которой имеется дублетный электронный терм с шириной $\Delta = 178^\circ K$ и обе компоненты дублета двукратно вырождены. В этом случае в статистической сумме появляется множитель

$$Z_{el} = g_0 + g_1 e^{-\Delta/T}, \quad (49)$$

и вклад в теплоемкость

$$C_{el} = \frac{\Delta^2}{T^2} \frac{g e^{\Delta/T}}{(1 + g e^{\Delta/T})^2}, \quad (50)$$

где $g = g_0/g_1$. Этот вклад стремится к нулю при $T \ll \Delta$ и $T \gg \Delta$ и имеет максимум при $T \sim \Delta$.

двухатомные молекулы

Рассмотрим особенности молекул, состоящих из одинаковых атомов. В качестве примера найдем теплоемкости орто- и пара-водорода.

В случае молекулы, состоящей из одинаковых атомов, необходимо учитывать симметрию при перестановке ядер атомов. Например, для молекулы водорода волновая функция при перестановке двух протонов должна быть антисимметрична. Протоны могут находиться в состояниях с полным спином $S = 0$ (параводород) и $S = 1$ (ортоводород). Поскольку спиновая волновая функция ортоводорода симметрична, орбитальная должна быть антисимметрична, т. е. допустимы нечетные $j = 1, 3, 5, \dots$

$$Z_{orto} = 3 \sum_{j=1,3,5,\dots} (2j+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2IT} j(j+1) \right]. \quad (51)$$

При низких температурах $T \ll \hbar^2/2I$ можно сохранить лишь первый член суммы

$$Z_{orto} \approx 9 \exp \left[-\frac{\hbar^2}{IT} \right]. \quad (52)$$

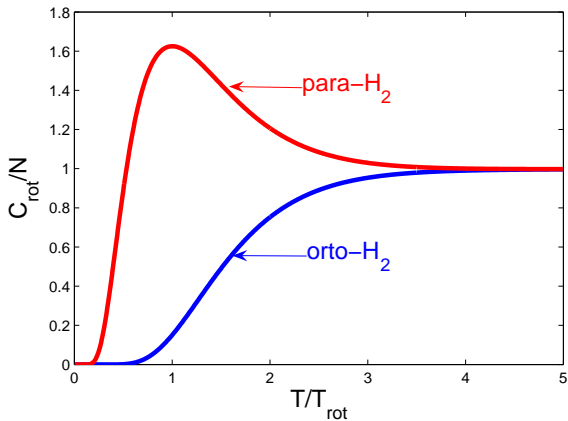
Поэтому вклад в энергию равен постоянной величине и вращательная теплоемкость равна нулю.

Спиновая волновая функция параводорода антисимметрична, тогда орбитальная должна быть симметрична, т. е. допустимы четные $j = 0, 2, 4, \dots$

$$Z_{para} = \sum_{j=0,2,4,\dots} (2j+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2IT} j(j+1) \right]. \quad (53)$$

Характерное время изменения спинового состояния ядер в нормальных условиях составляет несколько дней, поэтому пара- и ортоводород ведут себя как смеси разных газов. На рис. 3 приведены их теплоемкости. Заметный максимум для параводорода наблюдается за счет большого значения отношения степеней вырожденности состояний с $j = 0$ и $j = 2$.

Рис.3 Теплоемкость орто- пара-водорода



При высоких температурах отношение числа молекул в орто- и парасостояниях в равновесии равно 3, а при низких равно нулю.

Уровни энергии молекулы можно оценить, учитывая, что масса электрона мала по сравнению с массой иона, $m/M \sim 10^{-4}$. Для электронов в молекуле применимо *адиабатическое приближение*. Рассматривая их движение, можно считать ионы неподвижными. В итоге уровни энергии электронов будут зависеть от расстояний между ионами. Взаимодействие ионов в молекуле складывается из их электростатического взаимодействия и энергии электронов. Эта сумма для пары ионов имеет вид потенциальной ямы, причем ее глубина и ширина определяются уровнями энергии электронов (рис. 1).

Оценка:

$$E(r) \sim \frac{\hbar^2}{m_e r^2} - \frac{e^2}{r}. \quad (54)$$

Равновесное расстояние между ядрами

$$r_0 \sim \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \sim a_B \sim 10^{-8} \text{ см}. \quad (55)$$

Момент инерции $I \sim \mu r_0^2$, характерная для вращений температура

$$T_r \sim \frac{\hbar^2}{2I} \sim \frac{\hbar^2}{\mu r_0^2}. \quad (56)$$

двухатомные молекулы

Вблизи минимума

$$E(r) = E(r_0) + \frac{(r - r_0)^2}{2} \frac{d^2 E}{dr^2} \Big|_{r=r_0} = E(r_0) + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (r - r_0)^2, \quad (57)$$

где

$$E(r_0) \sim \frac{\hbar^2}{m_e r_0^2}, \quad \omega \sim \frac{\hbar}{r_0^2} \sqrt{\frac{1}{m_e \mu}}. \quad (58)$$

Характерная температура для колебаний

$$T_{vib} \sim \hbar \omega \sim \frac{\hbar^2}{r_0^2} \sqrt{\frac{1}{m_e \mu}}. \quad (59)$$

Тогда

$$\frac{T_{vib}}{E(r_0)} \sim \sqrt{\frac{m_e}{\mu}} \sim 10^{-2}, \quad \frac{T_r}{E(r_0)} \sim \frac{m_e}{\mu} \sim 10^{-3} - 10^{-4}. \quad (60)$$

двухатомные молекулы

Теплоемкость многоатомных газов также определяется вкладами поступательного движения, вращения и колебаний.

Вращения многоатомных молекул можно рассматривать классически.

Энергия вращения

$$\varepsilon_{rot} = \frac{M_1^2}{2I_1} + \frac{M_2^2}{2I_2} + \frac{M_3^2}{2I_3}, \quad (61)$$

где M_i – компоненты момента импульса, I_i – главные моменты инерции. Статистический интеграл

$$Z_{rot} \sim \prod_{i=1}^3 \int e^{-M_i^2/2I_i T} dM_i \sim T^{3/2}, \quad (62)$$

так что

$$C_{rot} = \frac{3}{2}. \quad (63)$$

двухатомные молекулы

При высоких температурах проявляются добавки, обусловленные, например, взаимным влиянием колебаний и вращения молекул. При вычислении статсуммы молекулы, содержащей одинаковые атомы, нужно также принимать во внимание их тождественность. В частности, при высоких температурах дело сводится к тому, что нужно разделить статсумму на число возможных перестановок, сводящихся к поворотам (называемое *числом симметрии*); для двухатомной молекулы, состоящей из одинаковых атомов, это число равно 2. На теплоёмкость это не повлияет, но окажется существенно для определения условий химического равновесия.