Статистическая физика. Классический предел. Газ Больцмана. Распределение Максвелла.

Владислав Дмитриевич Кочев, 2023.
Веб-сайт: *https://vdkochev.github.io*
Электронная почта: *vd.kochev@misis.ru, vd.kochev@gmail.com*

1. Переход к классическому пределу

Построим классический аналог статистической суммы $Z = \sum_a \exp\left(-\beta \mathscr{E}_a\right)$. В классике состояние определяется не набором квантовых чисел a, а точкой в фазовом пространстве:

$$a \to \left(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \dots, \boldsymbol{r}_N; \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, \dots, \boldsymbol{p}_N\right) = \left(r^N, p^N\right). \tag{1}$$

Соответственно, энергия состояния теперь является функцией Гамильтона от фазовой точки:

$$\mathscr{E}_a \to H\left(r^N, p^N\right) = K\left(p^N\right) + U\left(r^N\right). \tag{2}$$

Кинетическая энергия одной частицы газа $K(\boldsymbol{p}) = p^2 / 2m$.

От суммы надо перейти к интегралу. Чтобы статсумма осталась безразмерной, надо поделить на размерность действия, например, на постоянную Планка $h = 2\pi\hbar$. Кроме того, нужно учесть квантовую тождественность частиц, т.е. поделить на число перестановок, соответствующих одному и тому же состоянию. Можно строго показать, что переход выглядит так:

$$\sum_a \to \frac{1}{N! h^{3N}} \int \mathrm{d}r^N \int \mathrm{d}p^N, \tag{3}$$

где введено условное обозначения интегрирования по фазовому пространству:

$$\int \mathrm{d}r^N \int \mathrm{d}p^N = \left[\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \cdots \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N\right]\left[\int \mathrm{d}\boldsymbol{p}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{p}_2 \cdots \int \mathrm{d}\boldsymbol{p}_N\right]. \tag{4}$$

Итого получается:

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \mathrm{d}r^N \int \mathrm{d}p^N \exp\left[-\beta H\left(r^N, p^N\right)\right]. \tag{5}$$

Статсумму всегда можно факторизовать на статистический интеграл идеального газа Z_{id} (по импульсам) и на т.н. конфигурационный интеграл Z_{conf} (по координатам):

$$\begin{gathered} Z = Z_{\mathrm{id}} Z_{\mathrm{conf}}, \\ Z_{\mathrm{id}} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left[\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\ \exp\left(-\beta p^2 / 2m\right)\right]^N, \\ Z_{\mathrm{conf}} = \frac{1}{V^N} \int \mathrm{d}r^N \exp\left[-\beta U\left(r^N\right)\right]. \end{gathered} \tag{6}$$

Конфигурационный интеграл учитывает взаимодействия между частицами, и зачастую его вычисление непросто. В отсутствии взаимодействия, конечно, $Z_{\mathrm{conf}} = 1$. Статистический интеграл идеального газа же, как видно, факторизуется, и его можно взять.

2. Уравнение идеального газа

Рассмотрим интеграл по импульсу.

$$I = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\ \exp\left(-p^2/2mT\right) = 4\pi \int_0^\infty \mathrm{d}p\ p^2 \exp\left(-p^2/2mT\right) \tag{7}$$

Это гауссов интеграл (или Эйлера-Пуассона). Есть по крайней мере 2 способа есть взять: 1) заметить, что исходный интеграл факторизуется покомпонентно; 2) в сферических координатах использовать технику дифференцирования по параметру. В обоих случаях необходима формула:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ \exp\left(-\alpha x^2/\beta^2\right) = \beta\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \tag{8}$$

Получается $I = (2\pi m T)^{3/2}$. Итого статинтеграл идеального газа:

$$Z_{\mathrm{id}} = \frac{V^N}{N!h^{3N}}(2\pi m T)^{3N/2}. \tag{9}$$

Статсумма вычислена, можно находить все ТД величины.

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = \frac{3}{2}NT \tag{10}$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2}N, \quad \frac{C_V}{N} = \frac{3}{2} \tag{11}$$

Важный результат — кинетическая энергия идеального газа вносит вклад в удельную теплоёмкость на одну частицу, равный 3/2.

$$P = T\frac{\partial}{\partial V}\ln Z = T\frac{N}{V}, \quad PV = NT \tag{12}$$

Это знаменитое **уравнение состояния идеального газа Менделеева-Клапейрона**.

Найдите энтропию S и химический потенциал μ идеального газа.

3. Распределение Максвелла-Больцмана

Построим классический аналог вероятности состояния $\rho_a = \exp\left(-\beta\mathscr{E}_a\right)/Z$. Вероятность нахождения классической системы в фазовой точке $\left(r^N, p^N\right)$ есть $f\left(r^N, p^N\right)\mathrm{d}r^N\,\mathrm{d}p^N$, где плотность вероятности по определению:

$$f\left(r^N, p^N\right) = \frac{\exp\left[-\beta H\left(r^N, p^N\right)\right]}{\int \mathrm{d}r^N \int \mathrm{d}p^N \exp\left[-\beta H\left(r^N, p^N\right)\right]}. \tag{13}$$

Это т.н. **распределение Максвелла-Больцмана**. Удобно, что все префакторы сокращаются. Как и статсумму, это выражение можно факторизовать.

$$f = \Phi_M \Phi_B$$
$$\Phi_M\left(p^N\right) = \frac{\exp\left[-\beta K\left(p^N\right)\right]}{\int \mathrm{d}p^N \exp\left[-\beta K\left(p^N\right)\right]}, \quad \Phi_B\left(r^N\right) = \frac{\exp\left[-\beta U\left(r^N\right)\right]}{\int \mathrm{d}r^N \exp\left[-\beta U\left(p^N\right)\right]} \tag{14}$$

$\Phi_M\left(p^N\right) = \prod_{i=1}^N \varphi_M\left(\boldsymbol{p}_i\right)$ факторизуется дальше. $\varphi_M(\boldsymbol{p})$ называется **распределением Максвелла**.

$$\varphi_M(\boldsymbol{p}) = \frac{\exp\left[-p^2/2mT\right]}{\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\ \exp\left[-p^2/2mT\right]} = \frac{1}{(2\pi mT)^{3/2}}\exp\left[-p^2/2mT\right] \tag{15}$$

Учитывая, что $\mathrm{d}^3\boldsymbol{p} = \mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z$ и $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$, можно факторизовать распределение Максвелла покомпонентно $\varphi_M(\boldsymbol{p}) = \varphi_M\left(p_x\right)\ \varphi_M\left(p_y\right)\ \varphi_M\left(p_z\right)$.

$$\varphi_M\left(p_i\right) = \frac{\exp\left[-p_i^2/2mT\right]}{\int \mathrm{d}p_i\ \exp\left[-p^2/2mT\right]} = \frac{1}{\sqrt{2\pi mT}}\exp\left[-p_i^2/2mT\right] \tag{16}$$

Вычислите. Некоторые формулы можно получить как из $\varphi_M(\boldsymbol{p})$, так и из $\varphi_M\left(p_i\right)$.

$$\langle p\rangle = \sqrt{8Tm/\pi} \tag{17}$$

$$\langle p^2\rangle = 3\langle p_i^2\rangle = 3mT, \quad \langle E\rangle = \frac{3}{2}T \tag{18}$$

Вычислите наиболее вероятные импульс p_{prob} и энергию E_{prob}.