Статистическая физика. Классический предел. Газ Больцмана. Газ Ван-дер-Ваальса. Распределение Максвелла-Больцмана.

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

1. Классический предел

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:

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

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:

$$\int \mathrm{d}r^N \int \mathrm{d}p^N = \left(\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1 \cdots \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N\right)\left(\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}_1 \cdots \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}_N\right) = \prod_i^N \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_i \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}_i. \tag{4}$$

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 взаимодействие между частицами, и зачастую его вычисление непросто. В отсутствии взаимодействия (и внешних сил!), 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 его взять: 1) перейти в сферические координаты и использовать технику дифференцирования по параметру; 2) заметить, что исходный интеграл факторизуется покомпонентно. 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 $I = (2\pi mT)^{3/2}$. Итого статинтеграл идеального газа:

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

Статсумма вычислена, можно находить все ТД величины.

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = \frac{3}{2}NT, \quad C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2}N \tag{10}$$

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

$$P = T\frac{\partial}{\partial V}\ln Z = T\frac{N}{V}, \quad PV = NT \tag{11}$$

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

Найдите энтропию S (формула Сакура-Тетроде) и химический потенциал μ идеального газа.

3. Слабонеидеальный газ. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Взаимодействие учитывается вычислением Z_{conf}. Рассмотрим слабое парное взаимодействие $U\left(r^N\right) = \sum_{j<k}^N U_{jk}$[1], где $U_{jk} = U\left(\left|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k\right|\right)$. Введём ***f*-функцию Майера**:

$$f(r) = e^{-\beta U(r)} - 1, \quad f_{jk} = f\left(\left|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k\right|\right) \tag{12}$$

у которой есть асимптотики $f(r \to \infty) \to 0$ и $f(r \to 0) \to -1$.

$$\begin{aligned} Z_{\mathrm{conf}} &= \frac{1}{V^N}\prod_i^N \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_i \prod_{j<k}^N e^{-\beta U_{jk}} = \frac{1}{V^N}\prod_i^N \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_i \prod_{j<k}^N \left(1 + f_{jk}\right) = \\ &= \frac{1}{V^N}\prod_i^N \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_i \left(1 + \sum_{j<k}^N f_{jk} + \sum_{j<k}^N\sum_{l<m}^N f_{jk}f_{lm} + \mathcal{O}\left(f^3\right)\right) \simeq \frac{1}{V^N}\prod_i^N \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_i \left(1 + \sum_{j<k}^N f_{jk}\right) \end{aligned} \tag{13}$$

Первое подынтегральное слагаемое даёт тривиальный вклад V^N. Второе слагаемое является произведением из $N(N-1)/2 \simeq N^2/2$ одинаковых интегралов.

[1] $\sum_{j<k}^N U_{jk} = \frac{1}{2}\sum_{j\neq k}^N U_{jk}$. Так, для $N = 3$ получится $U_{12} + U_{13} + U_{23}$.

$$\prod_i^N \int d^3\boldsymbol{r}_i\, f_{12} = V^{N-2} \int d^3\boldsymbol{r}_1 \int d^3\boldsymbol{r}_2\, f_{12} \tag{14}$$

Переход к переменным центра тяжести $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$, $\boldsymbol{R} = \left(\boldsymbol{r}_1 + \boldsymbol{r}_2\right)/2$ устранит интеграл по $\boldsymbol{R}$ и даст ещё одну степень V.

$$\prod_i^N \int d^3\boldsymbol{r}_i\, f_{12} = V^{N-1} \int d^3\boldsymbol{r}\, f(r) \tag{15}$$

$$Z_{\text{conf}} = 1 + \frac{N^2}{2V} I \simeq \left(1 + \frac{N}{2V} I\right)^N, \quad I = \int d^3\boldsymbol{r}\, f(r) \tag{16}$$

$$\ln Z_{\text{conf}} = N \ln\left(1 + \frac{N}{2V} I\right) \simeq \frac{N^2}{2V^2} I \tag{17}$$

$$P = T\frac{\partial}{\partial V}\left(\ln Z_{\text{id}} + \ln Z_{\text{conf}}\right) = T\left(\frac{N}{V} - \frac{N^2}{2V^2} I\right) = \frac{NT}{V}\left(1 - \frac{N}{2V} I\right) \tag{18}$$

Для вычисления I придётся выбрать конкретный потенциал, который описывал бы феноменологическую картину — резкое отталкивание частиц друг от друга на малом расстоянии r_0, и слабое притяжение при $r > r_0$. Например, можно использовать **потенциал Леннарда-Джонса в приближении твёрдых сфер**:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, \text{ если } r < r_0 \\ -U_0\left(\frac{r_0}{r}\right)^6, \text{ если } r \geq r_0 \end{cases}. \tag{19}$$

Бесконечно сильное отталкивание при $r < r_0$ соответствует приближению твёрдых сфер радиусом r_0. На большом расстоянии потенциал является притягивающим, притом степень r^{-6} теоретически обоснована — она соответствует т.н. диполь-дипольному индуцированному взаимодействию.

Покажите, что для потенциала Леннарда-Джонса (в первом порядке по $\beta U_0 \ll 1$):

$$I = \frac{4\pi r_0^3}{3}\left(\frac{U_0}{T} - 1\right). \tag{20}$$

$$\frac{PV}{NT} = 1 - \frac{N}{V}\left(\frac{a}{T} - b\right), \tag{21}$$

где мы ввели $a = 2\pi r_0^3 U_0/3$, $b = 2\pi r_0^3/3$. Выражая температуру

$$T = \frac{V}{N}\left(P + \frac{N^2}{V^2} a\right)\left(1 + \frac{N}{V} b\right)^{-1} \simeq \left(P + \frac{N^2}{V^2} a\right)\left(\frac{V}{N} - b\right), \tag{22}$$

получаем **уравнение состояния Ван-дер-Ваальса**. Перепишем его ещё раз, выразив давление:

$$P = \frac{NT}{V - bN} - a\frac{N^2}{V^2}. \tag{23}$$

Становится понятен смысл коэффициентов. $a \sim U_0$ отвечает за притяжение частиц на дальних расстояниях, притом слагаемое, содержащее a, эффективно снижает давление газа P. Это снижение пропорционально квадрату числа частиц, потому что оно зависит от числа притягивающихся пар. Коэффициент b, в свою очередь, отвечает отталкиванию твёрдых частиц. Слагаемое, содержащее b, эффективно сокращает свободный объём (в котором частицы могут двигаться), учитывая тем самым конечный радиус r_0 твёрдых частиц.

4. 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:

$$f\left(r^N, p^N\right) = \frac{\exp\left[-\beta H\left(r^N, p^N\right)\right]}{\int \mathrm{d}r^N \int \mathrm{d}p^N \exp\left[-\beta H\left(r^N, p^N\right)\right]}. \tag{24}$$

Это т.н. **распределение Максвелла-Больцмана**. Удобно, что все префакторы сокращаются. Как и статсумму, это выражение можно факторизовать: $f = \Phi_M \Phi_B$.

$$\Phi_M\left(p^N\right) = \frac{\exp\left[-\beta K\left(p^N\right)\right]}{\int \mathrm{d}p^N \exp\left[-\beta K\left(p^N\right)\right]}, \quad \Phi_B\left(r^N\right) = \frac{\exp\left[-\beta U\left(r^N\right)\right]}{\int \mathrm{d}r^N \exp\left[-\beta U\left(p^N\right)\right]} \tag{25}$$

4.1. Распределение Максвелла

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

$$\varphi_M(\boldsymbol{p}) = \frac{\exp\left[-p^2 / 2mT\right]}{\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\ \exp\left[-p^2 / 2mT\right]} = \frac{1}{(2\pi mT)^{3/2}} \exp\left[-p^2 / 2mT\right] \tag{26}$$

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 $\varphi_M(\boldsymbol{p}) = \varphi_M\left(p_x\right) \varphi_M\left(p_y\right) \varphi_M\left(p_z\right)$.

$$\varphi_M\left(p_i\right) = \frac{\exp\left[-p_i^2 / 2mT\right]}{\int \mathrm{d}p_i\ \exp\left[-p^2 / 2mT\right]} = \frac{1}{\sqrt{2\pi mT}} \exp\left[-p_i^2 / 2mT\right] \tag{27}$$

4.2. Распределение Больцмана

При учёте межчастичных взаимодействий $\Phi_B\left(r^N\right)$ не факторизуется. Вместо этого рассмотрим потенциал $U(\boldsymbol{r})$ внешней силы $\boldsymbol{F} = -\nabla U(\boldsymbol{r})$. Тогда получим **распределение Больцмана**:

$$\varphi_B(\boldsymbol{r}) = \frac{\exp[-U(\boldsymbol{r}) / T]}{\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \exp[-U(\boldsymbol{r}) / T]} \tag{28}$$

Важный частный случай — распределение в поле силы тяжести $U(z) = mgz$ в трубе высотой h.

$$\varphi_B(z) = \frac{\exp[-mgz / T]}{\int_0^h \mathrm{d}z\ \exp[-mgz / T]} \tag{29}$$

Легко видеть, что для плотности ρ и давления P получается т.н. **барометрическая формула** (где ρ_0, P_0 — плотность и давление на дне трубы):

$$\rho(z) = \rho_0 e^{-mgz/T}, \quad P(z) = P_0 e^{-mgz/T}. \tag{30}$$

4.3. Вычисление среднего по классическому распределению

Напомним, что среднее по ансамблю A микроскопической величины $\mathscr{A}$ в общем случае:

$$A = \langle \mathscr{A} \rangle = \sum_a \rho_a \mathscr{A}_a. \tag{31}$$

По аналогии, в классическом пределе среднее по Максвеллу (по импульсам) и по Больцману (по координатам):

$$A = \langle \mathscr{A} \rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\, \varphi_M(\boldsymbol{p})\mathscr{A}(\boldsymbol{p}), \quad A = \langle \mathscr{A} \rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, \varphi_B(\boldsymbol{r})\mathscr{A}(\boldsymbol{r}). \tag{32}$$

Меру интегрирования и конкретный вид распределения нужно подбирать в соответствии с задачей.

4.4. Пример вычисления среднего по Максвеллу

Докажем, что $\langle p^2 \rangle = 3mT$ (из чего следует, что $\langle E \rangle = \frac{3}{2}T$).

Способ 1. Пойдём «в лоб», используя распределение Максвелла по вектору импульса:

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\, p^2 \varphi_M(\boldsymbol{p}) = \frac{1}{(2\pi mT)^{3/2}} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\, p^2 \exp\left[-p^2/2mT\right] = \\ = \frac{4\pi}{(2\pi mT)^{3/2}} \int_0^\infty \mathrm{d}p\, p^4 \exp\left(-p^2/2mT\right) \end{aligned} \tag{33}$$

Этот интеграл берётся через дифференцирование формулы (8) по параметру два раза (с учётом фактора 1/2 из-за пределов интегрирования), после чего получается искомый ответ.

Способ 2. Заметим, что так как $\langle p^2 \rangle = \langle p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \rangle = 3\langle p_x^2 \rangle$, можно воспользоваться распределением Максвелла по компоненте импульса:

$$\langle p_x^2 \rangle = \int \mathrm{d}p_x\, p_x^2 \varphi_M\left(p_x\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi mT}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_x\, p_x^2 \exp\left[-p_x^2/2mT\right]. \tag{34}$$

Этот интеграл берётся через однократное дифференцирование формулы (8) по параметру, и мы приходим к тому же ответу проще.

Докажите, усредняя по Максвеллу.

$$\langle p \rangle = \langle |\boldsymbol{p}| \rangle = \sqrt{8Tm/\pi} \tag{35}$$

Вычислите наиболее вероятные (модальные) импульс p_{prob} и энергию E_{prob}. Сравните со средними $\langle p \rangle$ и $\langle E \rangle$.

Докажите, усредняя по Больцману. Рассмотрите пределы $T \gg mgh$ и $T \ll mgh$.

$$\langle z \rangle = \frac{T}{mg} - \frac{h}{\exp(mgh/T) - 1} \tag{36}$$

Найдите наиболее вероятную (модальную) координату z_{prob}.