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

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

Соответственно, энергия состояния теперь является функцией Гамильтона от точки в фазовом пространстве:

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

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, на самом деле, 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:

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

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

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

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 $I = (2\pi mT)^{3/2}$. 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.

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

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

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.

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

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

$$\Phi_M\left(p^N\right) = \prod_{i=1}^{N} \varphi_M\left(\boldsymbol{p}_i\right), \quad \varphi_M(\boldsymbol{p}) = \frac{\exp\left[-p^2/2mT\right]}{\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\ \exp\left[-p^2/2mT\right]}. \tag{15}$$