

## Глава 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА

### 2.1. Вывод распределения Гиббса.

#### 2.1.1. Функция распределения Гиббса.

Найдем функцию распределения по энергиям, которая была определена в Главе 1 (§1.7):

$$\rho_E(E) = \rho(E) \frac{d\Gamma_E}{dE}. \quad (2.1.1)$$

Эта функция распределения по энергиям была введена для некоторого макроскопического равновесного тела (подсистемы), помещенного в окружающую среду (термостат) и составляющего с этой средой замкнутую систему. Взаимодействие такого тела с окружающей средой слабое и в полном балансе энергий им можно пренебречь. В этом случае тело и

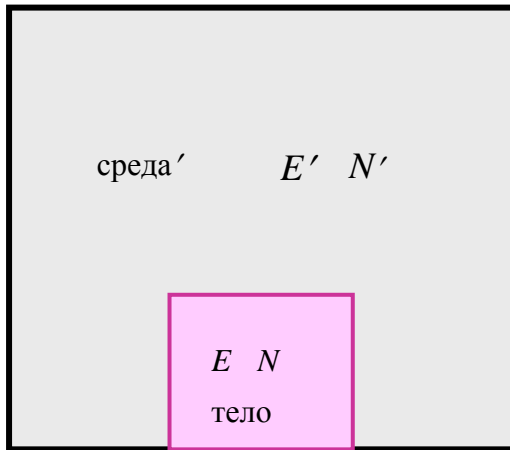


Рис. 1.1.

окружающую среду можно считать квазинезависимыми (квазизамкнутость, см §1.5). Тогда полная энергия замкнутой системы равна:

$$E_0 = E + E' = const, \quad (2.1.2)$$

где  $E$  – энергия тела (подсистемы),  $E'$  – энергия среды. При этом рассматриваем размер подсистемы (тела) значительно меньше размера системы (среды), т.е.

$$E' \gg E.$$

Можно также говорить о числе частиц в полной системе  $N_0$  и подсистеме  $N$ :

$$N_0 = N + N' \gg N. \quad (2.1.3)$$

Как было показано в §1.8 Главы 1, в макроскопических телах флуктуации энергии в состоянии равновесия малы. Поэтому можно считать, что энергия среды  $E'$  есть среднее значение энергии  $\langle E' \rangle$ . Однако, в дальнейшем знак усреднения  $\langle E' \rangle$  писать больше не будем, подразумевая средние значения энергии для больших систем, находящихся в равновесии.

Отметим, что в общем случае для подсистемы ее энергию  $E$  в принципе мы не можем заменить на среднее значение энергии, т.к. в качестве подсистемы можно выбрать и 1 молекулу, а поскольку это малая подсистема, то для нее флуктуации могут быть велики. Поэтому мы и будем искать вероятность подсистемы иметь энергию  $E$ , считая, что энергия среды в силу своего большого размера практически не отклоняется от своего среднего значения.

Итак, будем определять вероятность  $dP(E)$  такого состояния подсистемы, в котором тело находится в состоянии с энергией от  $E$  до  $E + dE$ , а окружающая среда – в равновесном макроскопическом состоянии со средней энергией  $E'$ . Это равновесное состояние среды характеризуется фазовым объемом  $\Delta\Gamma_{E'}$ . Напомним (рис.1.2), что тогда можно записать

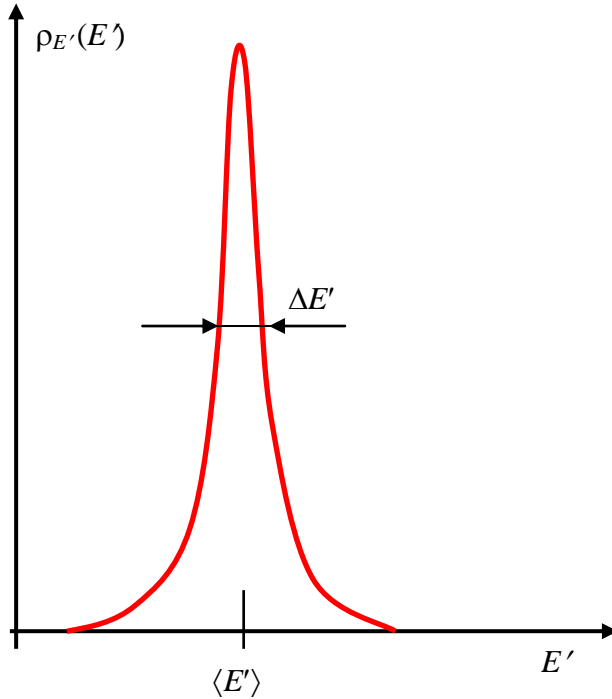


Рис. 1.2.

соотношение нормировки в виде:

$$\rho(\langle E' \rangle) \frac{d\Gamma_{E'}}{dE'} \Delta E' = \rho(\langle E' \rangle) \Delta\Gamma_{E'} = 1, \quad (2.1.4)$$

при этом статистический вес состояния среды равен:

$$\Delta\Omega(E') = a\Delta\Gamma_{E'} \quad (2.1.5)$$

Фазовый объем  $\Delta\Gamma_{E'}$  пропорционален числу способов распределения энергии  $E' = E_0 - E$  по окружающей среде. Так как тело и среда статистически квазинезависимы, то искомая вероятность  $dP(E)$  пропорциональна произведению фазового объема состояния тела  $d\Gamma_E$  и фазового объема макроскопического состояния окружающей среды  $\Delta\Gamma_{E'}$ :

$$dP(E) \sim \Delta\Gamma_{E'} d\Gamma_E \quad (2.1.6)$$

Согласно формулам §1.8 Главы 1 фазовый объем макроскопического состояния среды можно выразить через энтропию окружающей среды:

$$S'(E') = \ln \Delta\Omega(E') = \ln a\Delta\Gamma_{E'} \quad (2.1.7)$$

Т.е. имеем:

$$\begin{aligned} S'(E_0 - E) &= \ln a\Delta\Gamma_{E'} \\ \Delta\Gamma_{E'} &= \frac{1}{a} \exp(S'(E_0 - E)) \end{aligned} \quad (2.1.8)$$

Подставляя в вероятность, получаем:

$$dP(E) \sim \frac{1}{a} e^{S'(E_0 - E)} d\Gamma_E \quad (2.1.9)$$

Учтем, что тело составляет малую часть всей системы, т.е.  $E \ll E_0$ . Разложим энтропию среды  $S'(E_0 - E)$  в ряд в окрестности точки  $E_0$  по степеням  $E$ :

$$S'(E_0 - E) = S'(E_0) - \left. \frac{dS'(E_0 - E)}{d(E_0 - E)} \right|_{E=0} \cdot E + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2 S'(E_0 - E)}{d(E_0 - E)^2} \right|_{E=0} \cdot E^2 + \dots \quad (2.1.10)$$

Ограничимся первым порядком по энергии  $E$  в разложении (2.1.10). Вспомним определение температуры (10.5) из §1.10 предыдущей главы

$$\frac{dS'(E)}{dE} = \frac{1}{T},$$

и тогда получаем:

$$dP(E) = A \exp\left(-\frac{E}{T}\right) d\Gamma_E \quad (2.1.11)$$

Здесь  $E$  – энергия изучаемого тела, зависящая от координат и скоростей составляющих его атомов или молекул. Постоянная  $A$  включает все постоянные, независящие от энергии подсистемы (в частности, множители  $a$ ,  $\exp(S'(E_0))$  и коэффициент пропорциональности). Постоянную  $A$  можно найти из нормировки:

$$\int_0^{E_0} dP(E) = 1 \quad (2.1.12)$$

Подставляя сюда (2.1.11), получаем для постоянной  $A$ :

$$A = \frac{1}{\int \exp\left(-\frac{E}{T}\right) d\Gamma_E} \quad (2.1.13)$$

Сравнивая выражение для вероятности макроскопического состояния тела с аналогичными выражениями § 1.7<sup>1</sup> (1.7.16 - 1.7.22):

$$dP(E) = \rho_E(E) dE = \rho(E) \frac{d\Gamma_E}{dE} dE = \rho(E) d\Gamma_E,$$

получаем плотность вероятности – *функцию статистического распределения*:

$$\rho(E) = A \cdot e^{-\frac{E}{T}} \quad (2.1.14)$$

Это и есть *распределение Гиббса*. Формула (2.1.14) дает распределение вероятностей различных *микроскопических* состояний подсистемы, являющейся малой частью некоторой большой замкнутой системы. Это распределение, называемое иногда *микрораспределением*, было найдено Гиббсом в 1901 году.

### 2.1.2. Распределения по кинетическим и потенциальным энергиям.

В классической физике полная энергия всегда может быть разделена на кинетическую  $K$  и потенциальную  $U$  энергии:

$$E = E_k + E_p = K + U, \quad (2.1.15)$$

<sup>1</sup> Напомним, что  $\rho_E(E)$  есть плотность вероятности иметь энергию от  $E$  до  $E+dE$ , а  $\rho(E)$  – плотность вероятности иметь энергию от  $E$  до  $E + dE$ , но в единице фазового объема  $d\Gamma$ .

где  $K = K(v)$  – функция скоростей (или импульсов),  $U = U(q)$  – функция координат. Энергия  $U$ , вообще говоря, состоит из потенциальной энергии взаимодействия атомов между собой и из потенциальной энергии подсистемы во внешнем поле. При этом элемент фазового объема можно представить в виде произведения двух элементов:

$$d\Gamma = d\Gamma_p d\Gamma_q, \quad (2.1.16)$$

где  $d\Gamma_K = d\Gamma_p$  – элемент фазового объема в пространстве импульсов (скоростей),  $d\Gamma_U = d\Gamma_q$  – фазовый объем в пространстве координат. Тогда вероятность записывается

$$dP(E) = dP(K) \cdot dP(U) \quad (2.1.17)$$

Такое разбиение вероятности  $dP(E)$  на 2 независимых сомножителя означает, что вероятность иметь определенные значения для кинетической энергии никак не влияет на вероятность иметь какие-то значения для потенциальной энергии. Поэтому вероятности  $dP(K)$  и  $dP(U)$  должны удовлетворять независимым условиям нормировки для определения постоянных коэффициентов  $a$  и  $b$ :

$$\begin{aligned} dP(K) &= a \exp\left(-\frac{K}{T}\right) d\Gamma_p \\ dP(U) &= b \exp\left(-\frac{U}{T}\right) d\Gamma_q \end{aligned} \quad (2.1.18)$$

Заметим, что такое разбиение распределения по полным энергиям на 2 независимых распределения по кинетическим и потенциальным энергиям возможно лишь в классической физике. При квантовом рассмотрении вероятности различных значений координат и импульсов оказываются связанными друг с другом за счет соотношения неопределенностей.

Если имеем физическую величину, зависящую от координат и импульсов  $L = L(p, q)$ , то можно определить среднее значение этой величины:

$$\langle L \rangle = A \int L(p, q) \exp\left(-\frac{E}{T}\right) d\Gamma \quad (2.1.19)$$

Конкретные вычисления средних физических величин, в частности для идеального газа, будут проведены в последующих параграфах.

---

Примечание 1. Джозайя Уиллард Гиббс, американский физик-теоретик, 1839-1903

---

## 2.2. Распределение Максвелла по абсолютным значениям скорости.

### 2.2.1. Функция распределения по скоростям.

Разбиение вероятности  $dP$  на произведение вероятностей  $dP_K dP_U$  позволяет найти распределение молекул газа по абсолютным значениям скоростей. Рассмотрим вероятность распределения по кинетическим энергиям  $dP_K$  отдельно.

Пусть система состоит из большого числа  $N$  невзаимодействующих молекул, т.е. рассматриваем идеальный газ. В качестве *квазизамкнутых подсистем рассмотрим отдельные молекулы*. Кинетическая энергия всей системы может быть представлена в виде суммы кинетических энергий каждой молекулы:

$$K = K_1 + K_2 + \dots + K_i + \dots, \quad (2.2.1)$$

где  $K_i = p_i^2/2m = \frac{1}{2}mv_i^2$  – кинетическая энергия молекулы. Соответствующий элемент фазового объема может быть записан:

$$d\Gamma_p = d\Gamma_{p_1} \cdot d\Gamma_{p_2} \cdot d\Gamma_{p_3} \cdot \dots \quad (2.2.2)$$

Тогда, поскольку все частицы системы одинаковы, а каждую из них можно рассматривать как квазинезависимую подсистему, то вероятность того, что система имеет кинетическую энергию  $K$  в выделенном элементе фазового объема  $d\Gamma_p$  можно записать в виде произведения (см (2.1.18)):

$$dP_K = a \cdot e^{-\frac{\sum_i K_i}{T}} d\Gamma_p = a \prod_i \left[ e^{-\frac{K_i}{T}} d\Gamma_{p_i} \right] = a \left[ e^{-\frac{K_1}{T}} d\Gamma_{p_1} \right]^N = (dP_{K_1})^N, \quad (2.2.3)$$

Здесь величина  $dP_{K_1}$  – пропорциональна распределению вероятностей по абсолютным значениям скоростей каждой отдельной молекулы:

$$dP_{K_1} = A \exp\left(-\frac{mv_1^2}{2T}\right) d\Gamma_{p_1} \quad (2.2.4)$$

$$A^N = a,$$

Здесь элемент объема  $d\Gamma_{p_1}$  есть элемент объема пространства импульсов или скоростей одной молекулы, поэтому его можно представить в виде:  $d\Gamma_{p_1} = dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z}$  или  $d\Gamma_{p_1} = dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z}$ . Итак, функция распределения вероятностей по кинетическим энергиям для одной молекулы, т.е. распределение вероятностей различных *микроскопических* состояний, имеет вид:

$$\rho(K_1) = A \exp\left(-\frac{mv_1^2}{2T}\right) \quad (2.2.5)$$

Вероятность молекулы иметь кинетическую энергию от  $K_1$  до  $K_1 + dK_1$ , обладая при этом определенными проекциями импульсов в пределах объема малого «параллелепипеда»  $p_x \div p_x + dp_x$ ,  $p_y \div p_y + dp_y$ ,  $p_z \div p_z + dp_z$ , равна:

$$dP_{p_x, p_y, p_z} = A_p \exp\left(-\frac{p^2}{2mT}\right) dp_x dp_y dp_z \quad (2.2.6)$$

Аналогично, вероятность молекулы иметь кинетическую энергию от  $K_1$  до  $K_1 + dK_1$ , обладая при этом определенными проекциями скоростей (в пределах  $v_x \div v_x + dv_x$ ,  $v_y \div v_y + dv_y$ ,  $v_z \div v_z + dv_z$ ), равна:

$$dP_{v_x, v_y, v_z} = A_v \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) dv_x dv_y dv_z \quad (2.2.7)$$

Соответствующие постоянные  $A_p$  и  $A_v$  находятся из условия нормировки.

Чтобы найти вероятность того, что молекула имеет кинетическую энергию в диапазоне от  $K_1$  до  $K_1 + dK_1$  при *всех возможных импульсах* (или скоростях), необходимо просуммировать по всем импульсам (скоростям) соответствующим “шаровому слою” (см §1.7 Главы 1). Фазовый объем, соответствующий кинетической энергии, лежащей в диапазоне от  $K_1$  до  $K_1 + dK_1$ , определяется “шаровым слоем”:

$$d\Gamma_K = 4\pi p^2 dp \quad \text{или} \quad d\Gamma_K = 4\pi v^2 dv \quad (2.2.8)$$

Тогда вероятность иметь кинетическую энергию от  $K_1$  до  $K_1 + dK_1$  при *всех возможных импульсах* равна:

$$dP_K = A_p \exp\left(-\frac{p^2}{2mT}\right) 4\pi p^2 dp \quad (2.2.9)$$

Иногда удобнее записать эту вероятность через скорости:

$$dP_K = A_v \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) 4\pi v^2 dv \quad (2.2.10)$$

Напомним (из §1.10 Главы 1), что температура здесь измеряется в энергетических единицах:  $T = kT_k$ . Постоянные  $A$  в (2.2.9 - 2.2.10) найдем из нормировки вероятности на единицу, в частности для последнего выражения взяв интеграл по всем возможным скоростям от 0 до  $\infty$ :

$$\int dP_K = 4\pi A_v \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) v^2 dv = 1 \quad (2.2.11)$$

Этот интеграл представляет собой известный табличный интеграл – интеграл Пуассона (см Приложение 1 в конце этого параграфа):

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^2 dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}} \quad (2.2.12)$$

Пользуясь результатом вычисления этого интеграла (2.2.12) и значением  $\beta = m/2T$ , получаем для коэффициента  $A_v$  следующее значение:

$$A_v = \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} = \left( \frac{m}{2\pi k T_k} \right)^{3/2} \quad (2.2.13)$$

Окончательно для вероятности получаем:

$$dP(v) = dP_{v \div v+dv} = \left( \frac{m}{2\pi k T_k} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT_k}} 4\pi v^2 dv \quad (2.2.14)$$

Или записывают иначе:

$$dP(v) = f(v)dv \quad (2.2.15)$$

Здесь  $f(v)$  – *функция распределения Максвелла* по абсолютным значениям скоростей молекул. Джеймс Максвелл получил это распределение в 1859 г.:

$$f(v) \equiv \left( \frac{m}{2\pi k T_k} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT_k}} 4\pi v^2 \quad (2.2.16)$$

Это выражение дает плотность вероятности того, что скорость молекулы лежит в диапазоне от  $v$  до  $v + dv$ , т.е. в “шаровом слое” в пространстве скоростей.

---

*Примечание 1. Джеймс Клерк Максвелл, великий английский физик, 1831-1879*

---

### 2.2.2. Свойства распределения Максвелла.

1). Функция распределения по абсолютным значениям скоростей, или плотность вероятности  $f(v) = dP(v)/dv$ , имеет максимум при некоторой скорости  $v$  молекул. Действительно, построим график плотности вероятности (см рис. 2.1.) как функции модуля скорости:

$$\rho(v) \equiv f(v) = \frac{dP(v)}{dv} = \frac{dN_v}{Ndv} = \left( \frac{m}{2\pi k T_k} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT_k}} 4\pi v^2 \quad (2.2.17)$$

Здесь  $N$  – полное число частиц в системе, а  $dN_v$  – число частиц в малом интервале скоростей  $v \div v + dv$ :

$$dN_v = Nf(v)dv.$$

Вначале при малых скоростях плотность вероятности растет пропорционально  $v^2$  из-за увеличения фазового объема (шарового слоя), но далее с ростом скорости  $v$  функция резко убывает из-за экспоненциального множителя.

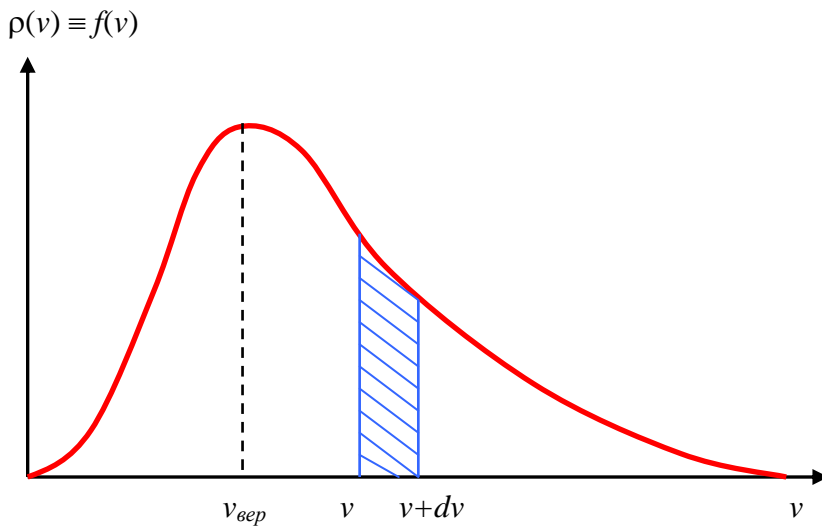


Рис.2.1.

2). Найдём *наиболее вероятную скорость*  $v_{вер}$ , т.е. скорость, при которой имеется максимум функции  $f(v)$ . Так как зависимость плотности

вероятности от скорости имеет вид  $f(v) \sim v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right)$ , то приравняем нулю производную от этой величины:

$$\left(v^2 e^{-\frac{mv^2}{2T}}\right)' = 0 = 2ve^{-\frac{mv^2}{2T}} - \frac{m}{T} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2T}}$$

Два решения с  $v = 0$  и  $v = \infty$  относятся к минимумам в функции распределения. Максимум функции распределения  $f(v)$  получается при третьем решении – при скорости, которая и называется *наиболее вероятной скоростью*  $v_{вер}$ :

$$v_{вер} = \sqrt{\frac{2T}{m}} = \sqrt{\frac{2kT_k}{m}} \quad (2.2.18)$$

3). Полная площадь под кривой  $f(v)$  (рис. 2.1) равна 1, поскольку она равна нормировочному интегралу. Интерпретация участка заштрихованной области под кривой на рис. 2.1 такова: площадь заштрихованной области равна вероятности того, что скорость молекулы находится в диапазоне от  $v$  до  $v + dv$ . Для вероятности получить скорость молекул в конечном интервале скоростей ( $v_1 \div v_2$ ) необходимо вычислить интеграл:

$$\Delta P_{v_1 \div v_2} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) 4\pi v^2 dv \quad (2.2.19)$$

Этот интеграл при произвольных значениях  $v_1$  и  $v_2$  в общем виде в элементарных функциях не берется, но определяется численно.



4). Распределение плотности вероятностей зависит от температуры. На рис. 2.2 представлено несколько кривых  $f(v)$  при разных температурах. С ростом температуры диапазон возможных скоростей все расширяется, а наиболее вероятная скорость сдвигается в область больших скоростей

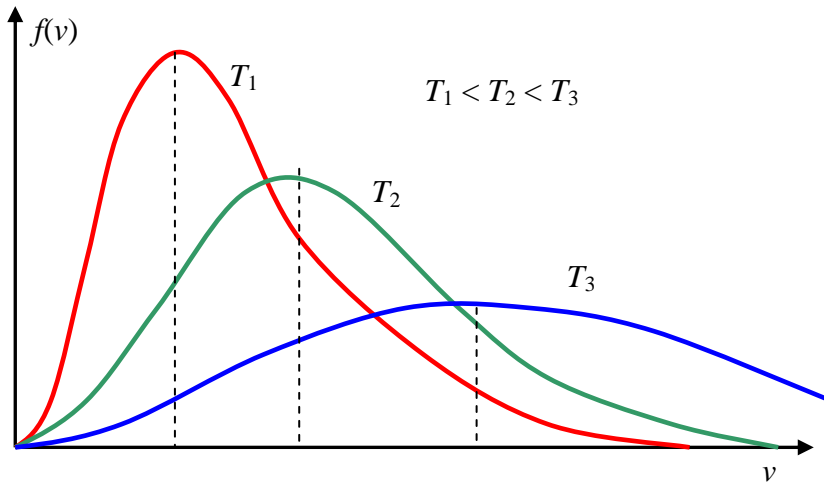


Рис. 2.2.

( $v_{\text{вер}} \sim \sqrt{T}$ ), при этом наиболее вероятной скоростью обладают все меньшее число молекул (максимум функции распределения с ростом  $T$  уменьшается). Однако в силу условия нормировки площадь под каждым графиком по-прежнему равна единице.

### 2.2.3. Характерные средние скорости.

1). *Средняя скорость.* По определению среднего значения случайной величины имеем:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \rho(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) dv \quad (2.2.20)$$

Произведем в интеграле замену переменных:

$$y \equiv \frac{mv^2}{2T} \quad \text{и} \quad v dv = \frac{T}{m} dy \quad (2.2.21)$$

Тогда получаем следующий интеграл:

$$\langle v \rangle = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{2T}{m} y \exp(-y) \frac{T}{m} dy = 4 \sqrt{\frac{T}{2\pi m}} \int_0^{\infty} e^{-y} y dy \quad (2.2.22)$$

Интеграл, входящий в (2.2.22), проинтегрируем по частям по известной формуле:  $\int U dV = UV - \int V dU$ .

Обозначая:  $U = y$ ,  $dV = e^{-y} dy$ , и далее  $dU = dy$ ,  $V = -e^{-y}$ , имеем:

$$\int_0^{\infty} e^{-y} y dy = -ye^{-y} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-y} dy = -e^{-y} \Big|_0^{\infty} = 1$$

Откуда получаем, что средняя скорость молекул равна:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8kT_k}{\pi m}} \quad (2.2.23)$$

2). *Средняя квадратичная скорость.* Снова по определению среднего значения пишем:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \rho(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2T}} dv \quad (2.2.24)$$

Интеграл в (2.2.24) может быть представлен как результат дифференцирования по параметру  $\beta$  от интеграла Пуассона и сосчитан в приложении 1 (см далее (2.2.34)):

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-\beta x^2} dx = \frac{d^2}{d\beta^2} \int_0^{\infty} e^{-\beta x^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \beta^{-5/2}$$

В нашем случае имеем:  $\beta = m/2T = m/2kT_k$ . Откуда получаем среднее значение квадрата скорости:

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left( \frac{2T}{m} \right)^{5/2} = \frac{3T}{m} \quad (2.2.25)$$

И средняя квадратичная скорость равна:

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3T}{m}} = \sqrt{\frac{3kT_k}{m}} \quad (2.2.26)$$

Зная среднюю квадратичную скорость можно получить *среднюю кинетическую энергию*, приходящуюся на одну молекулу:

$$\langle K \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} T = \frac{3}{2} kT_k \quad (2.2.27)$$

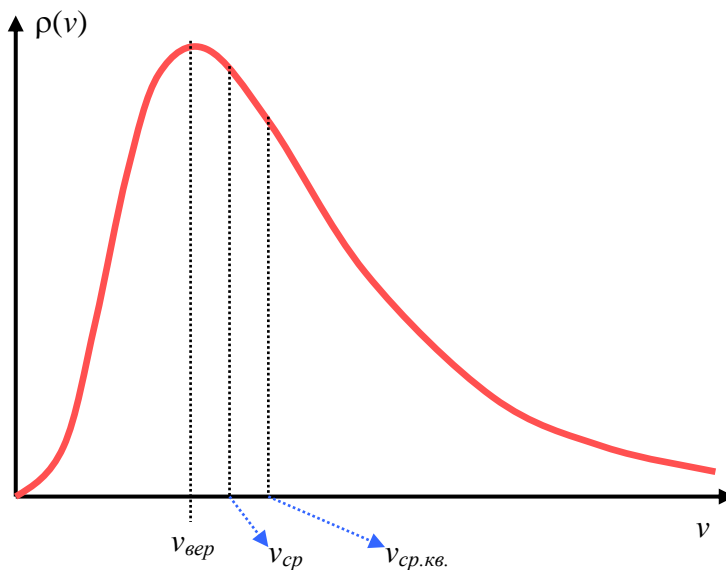


Рис. 2.3.

На графике (рис. 2.3) для функции распределения  $\rho(v)$  показано примерное расположение всех характерных скоростей, которые удовлетворяют следующим неравенствам:

$$v_{\text{вер}} < v_{\text{ср}} < v_{\text{ср.кв.}}$$

Как видно из графика для функции распределения по абсолютным значениям скорости (рис. 2.1-2.3), ширина максимума функции распределения  $\rho(v)$  довольно велика. Это

отражает большой разброс в абсолютных значениях скоростей молекулы, т.е. большие флуктуации скорости (и соответственно энергии) одной молекулы.

Одна (1!!) молекула – подсистема, которая содержит малое число частиц, поэтому флуктуации в такой подсистеме велики.

Рассмотрим подсистему с  $N$  частицами, тогда полная кинетическая энергия подсистемы  $K$  равна по (2.2.1):

$$K_c = K_1 + K_2 + K_3 + \dots = \frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2} + \frac{mv_3^2}{2} + \dots, \quad (2.2.28)$$

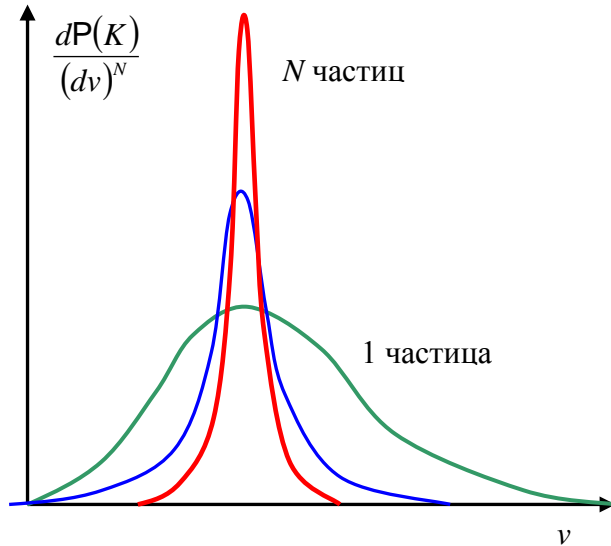


Рис. 2.4.

Из этих  $N$  частиц доля молекул, имеющих скорости от  $v$  до  $v + dv$ , в силу независимости будет равна произведению (см формулу (2.2.3)):

$$dP(K) = \left[ \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} 4\pi v^2 dv \right]^N \quad (2.2.29)$$

Эта вероятность как функция скорости  $v$  имеет очень резкий максимум (рис. 2.4), при этом функция распределения по скоростям в системе равна:

$$\frac{dP(K)}{(dv)^N} = \rho_N(v) \quad (2.2.30)$$

При больших скоростях эта вероятность быстро падает по экспоненте, степень которой усилена числом частиц  $N$ :

$$\sim \exp\left(-N \frac{mv^2}{2kT_k}\right),$$

а при малых ведет себя как  $\sim v^{2N}$ . Таким образом в распределении получаем резкий максимум. Этот максимум происходит в окрестности наиболее вероятной и средней скорости. Полученный результат полностью согласуется с предыдущими рассуждениями. А именно, когда подсистема состоит из большого числа частиц (степеней свободы), то распределение имеет максимум при средних значениях своей случайной величины, и она практически все время находится в состоянии со своими средними значениями энергии (скорости).

Еще лучше можно понять это распределение, если выразить фазовый объем через энергию каждой частицы, а именно:

$$4\pi v_i^2 dv_i = \frac{4\pi}{m^3} p_i^2 dp_i = \frac{4\pi m^{3/2}}{m^3} \sqrt{2E_i} dE_i = \frac{4\pi}{m^{3/2}} \sqrt{2K_i} dK_i \quad (2.2.31)$$

Тогда вероятность того, что в системе из  $N$  частиц, вероятность обнаружить частицу с кинетической энергией в диапазоне от  $K_i$  до  $K_i + dK_i$  равна:

$$dP(K) = \prod_i \left[ \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-\frac{K_i}{T}} \frac{4\pi}{m^{3/2}} \sqrt{2K_i} dK_i \right] = e^{-\sum_i \frac{K_i}{T}} \prod_i \left[ \frac{2}{\pi^{1/2} T^{3/2}} \sqrt{K_i} dK_i \right] \quad (2.2.32)$$

Далее в силу равноправности и одинаковости подсистем – частиц – для вероятности имеем:

$$dP(K) = \left[ \frac{2}{\pi^{1/2} T^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{K}{T}\right) \sqrt{2K} dK \right]^N \quad (2.2.33)$$

Эта вероятность имеет очень резкий максимум как функция кинетической энергии  $K$  в окрестности ее среднего значения.

Приложение 1. Интеграл Пуассона

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \quad (2.2.34)$$

Этот интеграл легко вычислить, используя геометрическую интерпретацию, а именно исходя из интегрирования по плоскости. В самом деле, рассмотрим плоскость  $x$  и  $y$  и запишем, что квадрат расстояния до точки на плоскости равен  $\rho^2 = x^2 + y^2$ . Тогда можно сосчитать квадрат нашего интеграла, представив его как интеграл по плоскости. В самом деле записываем:

$$\begin{aligned} \left( \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta x^2] dx \right)^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta x^2] dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta y^2] dy = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta(x^2 + y^2)] dx dy = \\ &= \int_0^{\infty} \exp[-\beta \rho^2] \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\phi = \int_0^{\infty} \exp[-\beta \rho^2] 2\pi \rho d\rho = \frac{\pi}{\beta} \int_0^{\infty} \exp[-\beta \rho^2] d(\beta \rho^2) = \frac{\pi}{\beta} \end{aligned}$$

Здесь мы от интегрирования по координатам  $(x, y)$  перешли к интегрированию по полярным координатам  $(\rho, \phi)$ . Откуда получаем:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx &= \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \\ \int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \end{aligned} \quad (2.2.35)$$

Интегралы с добавлением четных степеней аргумента  $x$  под интегралом получаются дифференцированием по параметру  $\beta$ . Так, имеем:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^2 dx = -\frac{d}{d\beta} \int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx = -\int_0^{\infty} \frac{d}{d\beta} \exp(-\beta x^2) dx = \frac{d}{d\beta} \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \right) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}$$

Аналогично имеем далее:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^4 dx = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^5}} \quad (2.2.36)$$

Интегралы с нечетными степенями  $x$  вычисляются по частям. При этом получаем:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^{2n+1} dx = \frac{n!}{2\beta^{n+1}} \quad (2.2.37)$$

## 2.3. Распределение Максвелла по проекциям скорости.

### 2.3.1. Распределение по проекциям скорости.

Обычно, когда проводится экспериментальная проверка распределения Максвелла по скоростям, то регистрируются молекулы, летящие в одну сторону. Чтобы получить число молекул, летящих в одну сторону с определенной скоростью, необходимо знать составляющую скорости молекул вдоль определенной оси, например, вдоль оси  $x$  – проекцию скорости  $v_x$ .

Воспользуемся снова микрораспределением молекул по энергиям, а именно тем, что вероятность молекуле иметь определенную энергию в малом элементе фазового объема равна произведению распределения Гиббса на соответствующий фазовый объем:

$$\rho(E) = A \cdot e^{-\frac{E}{T}}, \quad dP(E) = A \cdot e^{-\frac{E}{T}} d\Gamma_E \quad (2.3.1)$$

Подставляя кинетическую энергию одной молекулы  $E = K = \frac{1}{2}mv^2$ , как и в предыдущем параграфе, рассмотрим фазовый объем, соответствующий элементу объема в пространстве скоростей:  $d\Gamma_E = d\Gamma_v = dv_x dv_y dv_z$ . Тогда получаем распределение Максвелла, дающее вероятность того, что молекула

имеет скорость в следующем малом диапазоне скоростей  $\left\{ \begin{array}{l} v_x \div v_x + dv_x \\ v_y \div v_y + dv_y \\ v_z \div v_z + dv_z \end{array} \right\}$ :

$$dP(K) = \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2T}} dv_x dv_y dv_z \quad (2.3.2)$$

В силу независимости движения молекулы по координатным осям вероятность (2.3.2) можно представить в виде произведения вероятностей:  $dP(K) = dP(v_x) dP(v_y) dP(v_z)$ , где каждый из сомножителей представляет собой распределение Максвелла (1859 г.) для проекций скорости молекул. Так, вероятность того, что молекула имеет  $x$ -ую проекцию скорости в пределах  $v_x \div v_x + dv_x$ , имеет вид:

$$dP(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2T}} dv_x \quad (2.3.3)$$

Или иначе, распределение Максвелла по  $x$ -ой проекции скорости (плотность вероятности) записывается:

$$\rho(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2T}} = \frac{dP(v_x)}{dv_x} \quad (2.3.4)$$

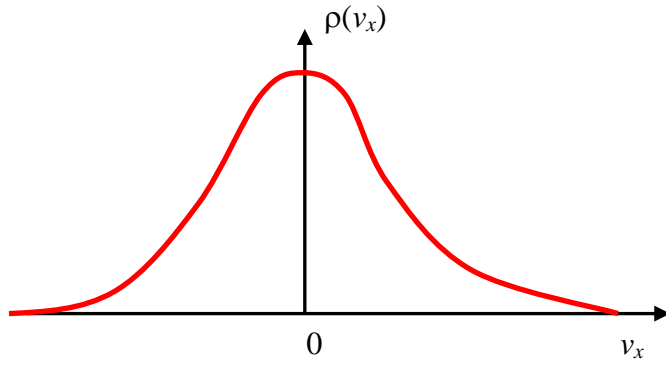


Рис. 3.1.

Функция распределения по проекции скорости изображена на рис. 3.1. Легко увидеть, что распределение (2.3.4) симметрично относительно начала координат и имеет максимум при проекции скорости  $v_x = 0$ . Положительные и отрицательные значения  $v_x$  имеют одинаковую вероятность, поэтому наиболее вероятная проекция и средняя

проекция скорости равны нулю  $\langle v_x \rangle = 0$ .

Этот, на первый взгляд, неожиданный результат, что наиболее вероятная проекция скорости равна нулю, можно пояснить на простых картинках фазового объема. При этом нетрудно выяснить различие в распределениях по абсолютным значениям скорости и по проекциям. Как это следует из микрораспределения Гиббса:

$$\rho(E) = \rho(K) = A e^{-\frac{mv^2}{2T}},$$

плотность числа точек, соответствующих скоростям частиц системы, наибольшая в центре системы координат скоростей, а затем падает экспоненциально, как это примерно показано на рисунках 3.2 и 3.3.

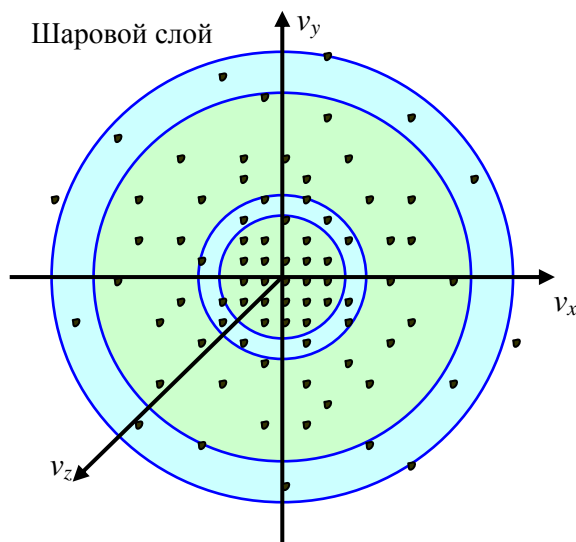


Рис. 3.2.

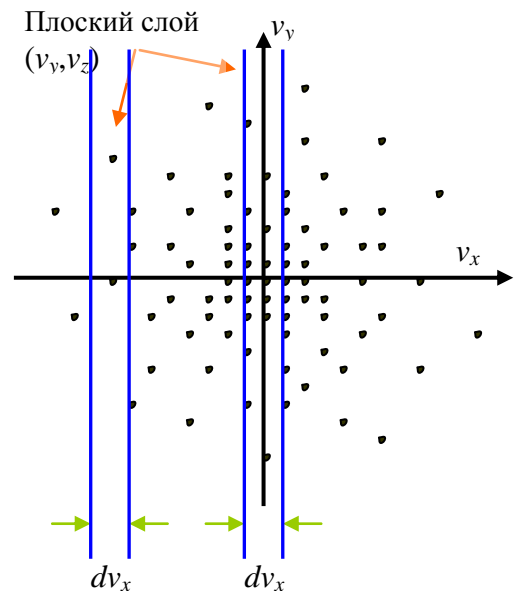


Рис. 3.3.

Для абсолютных значений скорости (см рис. 3.2) для разных  $v$  имеем различный фазовый объем, который растет с увеличением абсолютного значения скорости пропорционально  $\sim 4\pi v^2 dv$  (объем “шарового слоя”).

Однако плотность точек падает. Поэтому при малых скоростях функция распределения, пропорциональная числу точек попадающих в объем, растет из-за увеличения фазового объема, достигает максимального значения и затем убывает из-за быстрого падения плотности частиц с ростом скорости (хотя фазовый объем по-прежнему растет пропорционально квадрату скорости).

Если рассматривать фазовый объем в распределении по проекциям скорости (см рис. 3.3 справа), то этот фазовый объем представляет собой плоский слой толщины  $dv_x$ , и он постоянен для всех значений  $v_x$ . Меняя  $v_x$ , нетрудно убедиться, что плотность вероятности больше в том слое, который захватывает область с большей плотностью частиц, т.е. для тех значений проекции скорости, при которых плоскость толщины  $dv_x$  проходит через центр пространства скоростей.

Распределение по проекциям скорости зависит от температуры. Качественная зависимость распределения по проекциям скорости в зависимости от температуры, которая показана на рис. 3.4 для двух разных температур, не меняется. Максимум функции распределения по-прежнему соответствует нулевой проекции скорости и равен

$$\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2} = \left(\frac{m}{2\pi kT_k}\right)^{1/2}.$$

Чем выше температура ( $T_2 > T_1$ ), тем более полой становится кривая. Легко видеть, что площадь под кривой равна 1 (единице), т.е. выполняется условие нормировки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2T}} dv_x = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{m/2T}} = 1 \quad (2.3.5)$$

Для системы частиц из  $N$  молекул вероятность того, что молекула обладает кинетической энергией  $K = \frac{1}{2}mv^2$  в определенном элементе объема фазового пространства, равна:

$$dP_K = \left[ \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) dv_x dv_y dv_z \right]^N \quad (2.3.6)$$

Это распределение справедливо для любой системы с произвольным взаимодействием между молекулами, подчиняющейся законам классической физике.

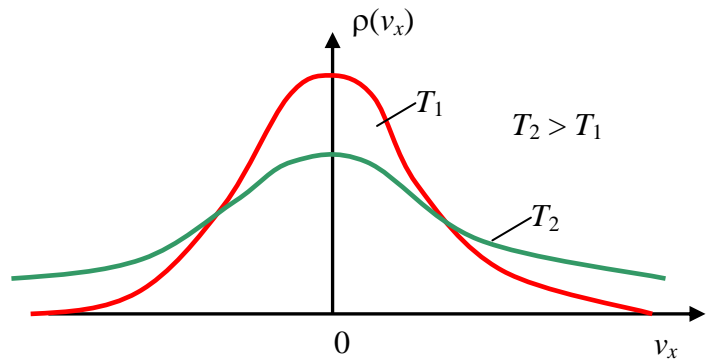


Рис. 3.4.

### 2.3.2. Средняя кинетическая энергия на одну степень свободы

Вычислим среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы. Для этого рассмотрим одноатомный газ и сосчитаем  $\langle E_x \rangle$  – долю кинетической энергии, относящуюся к движению молекулы по оси  $x$ . Полная кинетическая энергия может быть записана в виде следующей суммы :

$$E = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2} = E_x + E_y + E_z \quad (2.3.7)$$

**(Внимание, не пугать!  $E_x, E_y, E_z$  – не проекции энергии на координатные оси, а доли кинетической энергии, отвечающие за движение молекулы по этим осям).**

По определению среднего значения случайной величины можем записать выражение для среднего значения доли энергии  $\langle E_x \rangle$ :

$$\langle E_x \rangle = \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) v_x^2 dv_x \quad (2.3.8)$$

Так как знаем значение табличного интеграла (см Приложение 1 к § 2.2):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^2 dx = -\frac{d}{d\beta} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx = -\frac{d}{d\beta} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \beta^{-3/2},$$

то получаем для средней энергии следующее выражение:

$$\langle E_x \rangle = \frac{m}{2} \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{m}{2T} \right)^{3/2} = \frac{1}{2} T = \frac{1}{2} kT_k \quad (2.3.9)$$

Итак, кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы, равна “половинке”  $kT_k$ , причем

$$\langle E_x \rangle = \langle E_y \rangle = \langle E_z \rangle = \frac{1}{2} kT_k \quad (2.3.10)$$

Тогда среднее значение полной кинетической энергии одноатомной молекулы равно

$$\langle E \rangle = \langle E_x \rangle + \langle E_y \rangle + \langle E_z \rangle = \frac{3}{2} kT_k, \quad (2.3.11)$$

что естественно совпадает с (2.2.27).

### 2.3.3. Число ударов о единицу поверхности в единицу времени.

Молекулы находятся в непрерывном движении и естественно ударяются о поверхность, ограничивающие их движение. Определим частоту этих соударений молекул о поверхность. Нахождение числа ударов в единицу времени на единицу поверхности  $\nu$  есть не что иное, как определение плотности потока частиц (см Раздел Классическая Механика §1.15).



Сосчитаем число молекул, летящих по оси  $x$ , как количество молекул, находящихся в цилиндрическом объеме высоты  $v_x \cdot \Delta t$  и площадью основания  $S$ , изображенном на рис. 3.5. При этом можно не обращать внимания на проекции по другим осям, поскольку

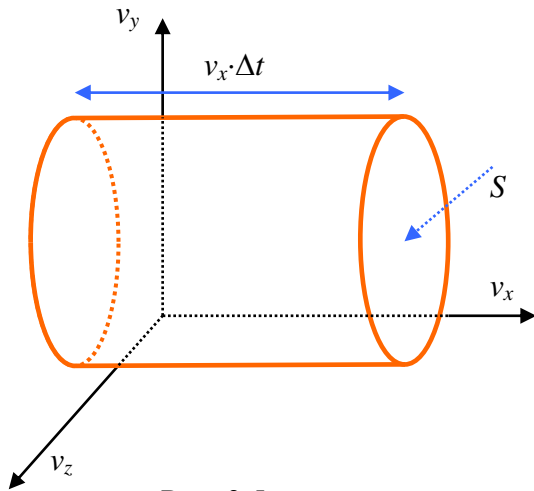


Рис. 3.5.

число молекул, выходящих за боковые стенки цилиндра, равно числу молекул, входящих в объем, в силу равновесного состояния газа.

Пусть концентрация частиц равна  $n$ . Тогда в единице объема число молекул, обладающих проекцией скорости от  $v_x$  до  $v_x + dv_x$ , равно:

$$dn(v_x) = n \cdot dP(v_x) \quad (2.3.12)$$

Число молекул с этими проекциями, содержащихся в объеме цилиндра, равно:

$$dN(v_x) = S v_x \Delta t \cdot dn(v_x) \quad (2.3.13)$$

Все эти молекулы за время  $\Delta t$  пересекут площадку  $S$ . Поэтому число молекул с проекциями от  $v_x$  до  $v_x + dv_x$ , проходящих за единицу времени через единицу площадки, записывается:

$$dv = \frac{dN}{S \Delta t} = n \cdot v_x \cdot dP(v_x) \quad (2.3.14)$$

Физическое содержание (2.3.14) состоит в том, что число соударений частиц о единицу площадки в единицу времени, имеющих проекцию скорости  $v_x$ , равно плотности потока таких частиц, умноженную на вероятность молекул иметь проекцию  $v_x$ . Полное число соударяющихся молекул (с любыми скоростями по оси  $x$ ) записывается через интеграл:

$$v = n \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} \cdot \int_0^{\infty} v_x \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) dv_x = n \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} \cdot \frac{T}{m} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) \cdot d\left(\frac{mv_x^2}{2T}\right) = n \sqrt{\frac{T}{2\pi m}}$$

Вспоминая выражение для средней скорости молекул (2.2.21), получаем окончательно *число ударов молекул о единицу поверхности в единицу времени*:

$$v = \frac{1}{4} n \langle v \rangle \quad (2.3.15)$$

Эту же формулу легко получить, исходя из распределения Максвелла по абсолютным значениям скорости, если интегрировать по всем возможным углам падения молекул на данную площадку.

## 2.4. Экспериментальная проверка распределения Максвелла.

### 2.4.1. Опыты Штерна.

Первым экспериментальным подтверждением распределения Максвелла по скоростям были опыты Оуэна Ричардсона (1921), который изучал явление термоэлектронной эмиссии с поверхности металла. В состоянии равновесия над поверхностью нагретого металла образуется электронный газ, в котором электроны при высокой температуре  $T$  имеют максвелловское распределение по скоростям, а при малых плотностях или концентрации электронный газ подобен классическому газу.

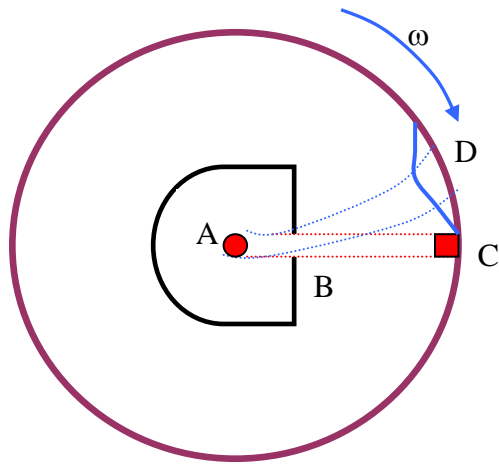


Рис. 4.1.

Отто Штерн (1920) качественно подтвердил распределение Максвелла, определив разброс молекул газа по скоростям при помощи вращающегося цилиндра (см рис. 4.1). Платиновая нить  $A$ , покрытая серебром, располагалась вдоль цилиндра, способного вращаться вокруг собственной оси. Через нить пропускался ток, нить нагревалась, и серебро испарялось (температура плавления  $\approx 961.9$  °C). Пространство внутри цилиндра откачивалось до вакуума  $\sim 10^{-6}$  мм рт.ст., и атомы серебра, проходя через узкую диафрагму  $B$ , осаждались на внутренней поверхности

цилиндра, стенки которого охлаждались для более быстрого осаждения серебра. Когда цилиндр неподвижен, то на внутренней стенке цилиндра получали резкое изображение щели  $B$  в точке  $C$ . Когда система вращалась (вся система вместе: цилиндр, экран и нить), тогда наблюдалось смещенное и размазанное изображение щели, например, в точке  $D$ . Тогда расстояние между изображениями  $C$  и  $D$  –  $S$  определяется как:

$$S = \omega R \tau, \quad (2.4.1)$$

где  $\omega$  – угловая скорость вращения цилиндра,  $R$  – его радиус, а  $\tau$  – время прохождения атомами серебра расстояния  $L$  от точки  $B$  до поверхности цилиндра:  $\tau = L/v$ . Тогда некоторую среднюю скорость молекул можно найти исходя из соотношения:

$$v = \frac{\omega RL}{S} \quad (2.4.2)$$

Однако разброс скоростей атомов серебра был велик, поэтому речь шла только о некоторой средней скорости. Штерн получил скорости молекул  $v \sim 560 \div 640$  м/с при температуре  $T = 1200^\circ\text{C}$ , что оказалось близким к значениям наиболее вероятной и средней квадратичной скоростям. Таким образом,

результаты опытов Штерна находились в качественном согласии с выводами теории Максвелла.

#### 2.4.2. Усовершенствованные опыты Штерна.

Джон Элдридж (1927 г.) и Бертольд Ламмерт (1926-1929) ввели селекторы скоростей, работающие на принципе зубчатого колеса (как в опытах Физо со светом). Идея опыта схематически изображена на рис. 4.2. Пучок молекул из печи А коллимировался на щелях и попадал на

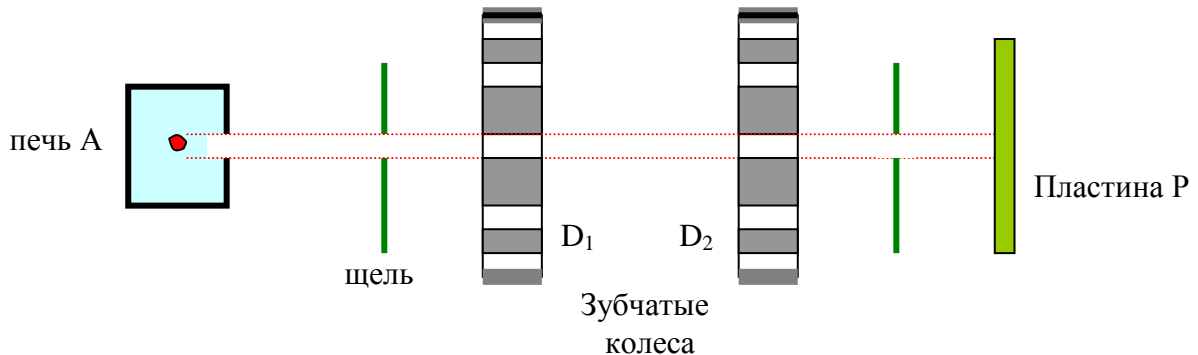


Рис. 4.2.

вращающиеся зубчатые диски  $D_1$  и  $D_2$ . Прорезы у зубчатых дисков смещены на угол  $\alpha$ . Когда зубчатые диски покоятся (не вращаются), то атомы не проходят к регистрирующей пластинке Р (не осаждаются), поскольку щель одного диска попадает на "зуб" второго. Когда диски вращаются, то проходят атомы определенных скоростей, т.е. только те, которые пролетят расстояние между дисками за время их поворота на угол  $\alpha$ . По количеству атомов, осажденных на пластине Р, можно судить о распределении молекул по проекции скорости вдоль направления пучка. Недостатком этого метода является то, что на пластинку приходят атомы с другими относительно небольшими скоростями, когда поворот происходит на большие углы.

Цартман (1931 г.) попытался избежать этого эффекта и усовершенствовал опыты (рис. 4.3) по измерению распределения молекул по

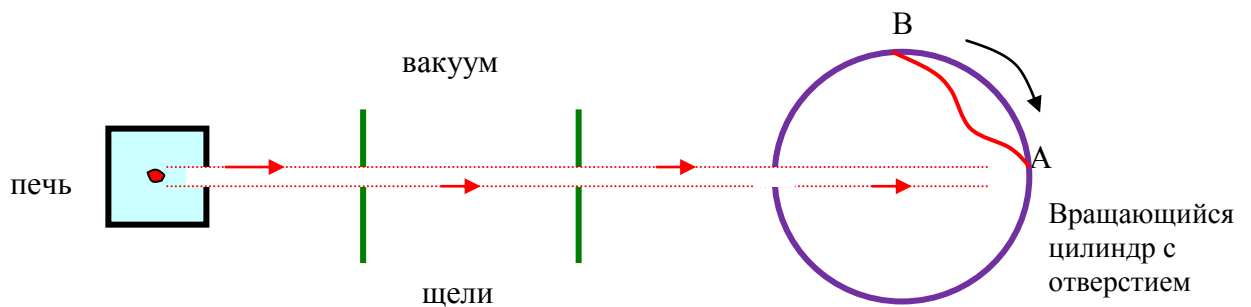


Рис. 4.3.

скоростям. Из печи коллимированный пучок атомов попадал на вращающийся цилиндр с отверстием. При попадании пучка в отверстие

молекулы осаждались на внутренней стенке цилиндра. При этом у точки А собирались атомы или молекулы с очень большими скоростями, а к точке В – более медленные молекулы. Если диаметр цилиндра равен  $d$ , то расстояние от точки А на стенку цилиндра, куда осаждаются молекулы равно:

$$x = \frac{1}{2} \omega d \cdot t = \frac{1}{2} \omega d \cdot \frac{d}{v} \quad (2.4.3)$$

где  $v$  – скорость молекул, а  $\omega$  – угловая скорость вращения цилиндра. По числу осажденных молекул (по почернению пластины) можно судить о распределении молекул по скоростям.

Несколько иначе был организован эксперимент по определению распределения по скоростям для атомов цезия, выполненный в 1947 году немецким физиком-экспериментатором Иммануэлем Эстерманом совместно с О. Симпсоном и О. Штерном. Пучок атомов цезия вылетал через отверстие в печи с некоторой скоростью  $v$  и под действием силы тяжести начинал двигаться по параболе. Атомы, прошедшие через узкую щель в диафрагме, улавливались детектором, который можно было располагать на различных высотах  $h$ . Перемещая датчик и регистрируя количество атомов цезия, попадающих в детектор за единицу времени, можно было построить зависимость интенсивности пучка от величины  $h$ . Последующий пересчет, с учетом известной зависимости высоты  $h$  от скорости атома  $v$ , давал распределение по скоростям атомов цезия

В результате проведения всех экспериментов были получены результаты в согласии с Максвелловским распределением молекул по скоростям.

---

**Примечание 1.** *Оуэн Вильямс Ричардсон, английский физик, 1879–1959, Нобелевская премия 1928г. за определение законов термоэлектронной эмиссии;*

*Отто Штерн, немецкий физик, 1888–1969, Нобелевская премия 1943г. за развитие молекулярно-лучевого метода и открытие магнитного момента протона;*

*Джон Эдридж, американский физик-экспериментатор;*

*Бертольд Ламмерт, немецкий физик-экспериментатор,*

*Иммануэль Эстерман, немецкий физик-экспериментатор, 1900–1973.*

---

## 2.5. Распределение Больцмана.

### 2.5.1. Распределение Максвелла-Больцмана

В § 2.1 настоящей главы отмечалось, что для классической подсистемы полная энергия равна сумме кинетической и потенциальной (см (2.1.15) – (2.1.17)):  $E = K + U$ . И поскольку кинетическая энергия является функцией скоростей, а потенциальная энергия – функцией координат, то вероятность иметь для подсистемы полную энергию  $E$  равна произведению вероятностей:

$$dP(E) = dP(K)dP(U) \quad (2.5.1)$$

Если в качестве подсистемы выбираем одну частицу, то для одной частицы имеем следующее распределение по энергиям:

$$dP(E) = A \exp \left\{ -\frac{\frac{p^2}{2m} + U(x, y, z)}{T} \right\} dp_x dp_y dp_z dx dy dz \quad (2.5.2)$$

Формула (2.5.2) определяет вероятность иметь определенные кинетическую и потенциальную энергии частицы одновременно и носит название: *распределение Максвелла-Больцмана*.

### 2.5.2. Распределение Больцмана.

В классической физике в силу независимости событий вероятность иметь для молекул определенные значения кинетической и потенциальной энергий определяется произведением этих вероятностей (2.5.1). Такое разделение позволяет отдельно рассматривать распределение частиц по импульсам, что рассматривалось в предыдущих параграфах, и по координатам. Итак, распределение частиц по объему во внешнем потенциальном поле  $U(x, y, z)$  записывается:

$$dP(U) = B e^{-\frac{U(x, y, z)}{T}} dx dy dz, \quad (2.5.3)$$

Это соотношение дает вероятность того, что частица обладает потенциальной энергией  $U(x, y, z)$  и находится в элементе объема  $dV = dx dy dz$  вблизи точки с координатами  $(x, y, z)$ . Так как вероятность можно определить через отношение числа частиц, которые попадают в этот объем к полному числу частиц

$$dP(U) = dP(x, y, z) = \frac{dN}{N},$$

то число молекул в объеме  $dV$  определяется формулой:

$$dN_{x, y, z} = N \cdot B \exp \left\{ -\frac{U(x, y, z)}{T} \right\} dx dy dz \quad (2.5.4)$$

Смысл множителя  $N \cdot B$  легко понять, если рассматривать число частиц в единице объема, т.е. плотность (концентрацию) числа частиц:

$$\frac{dN_{x, y, z}}{dx dy dz} = n(x, y, z) = N \cdot B e^{-\frac{U(x, y, z)}{T}} \quad (2.5.5)$$

Тогда из (2.5.5) видно, что произведение  $NB$  равно плотности числа частиц в той области пространства, где потенциальная энергия равна нулю  $U = 0$ . Обозначим эту плотность через  $n_0$ :

$$n(x, y, z) = n_0 e^{-\frac{U(x, y, z)}{T}} \quad (2.5.6)$$

Эта формула носит название *распределения Больцмана*, она определяет концентрацию числа частиц в различных областях пространства, характеризующихся своим значением потенциальной энергии.

**Примечание 1:** Если отсчет по энергии идет от пространственной точки, где  $U = U_0$ , тогда распределение Больцмана имеет вид:

$$n(x, y, z) = n_0 \exp\left\{-\frac{(U(x, y, z) - U_0)}{T}\right\} \quad (2.5.7)$$

**Примечание 2.** Людвиг Больцман, австрийский физик - теоретик, 1844-1906 г.г.,

### 2.5.3. Примеры применения распределения Больцмана.

1). *Распределение частиц в сосуде по высоте в однородном поле тяжести* (рис. 5.1) Будем считать, что ускорение свободного падения у поверхности Земли постоянно:  $g = const$ , а температура не меняется по высоте:  $T = const$ .

Напомним, для Земли однородное поле тяжести получаем для небольших высот  $h$  относительно поверхности Земли, когда  $h \ll R_3$  ( $R_3$  – радиус Земли). Тогда потенциальную энергию молекулы в гравитационном поле Земли раскладываем в ряд по степеням отношения  $h/R_3$ :

$$U(r) = -\gamma \frac{Mm}{r} = -\gamma \frac{Mm}{R_3 + h} \approx -\gamma \frac{Mm}{R_3} + \gamma \frac{Mm}{R_3^2} h = U(0) + \gamma \frac{Mm}{R_3^2} h$$

$$U(h) - U(0) = \gamma \frac{Mm}{R_3^2} h = mgh \quad (2.5.8)$$

Здесь  $M$  – масса Земли, а  $m$  – масса молекулы,  $\gamma$  – гравитационная постоянная. Тогда подставляя в (2.5.7), получаем известную *формулу Больцмана*, определяющую зависимость концентрации молекул от высоты:

$$n(h) = n(0) \exp\left\{-\frac{mgh}{T}\right\} = n(0) \exp\left\{-\frac{mgh}{kT_k}\right\} = n(0) \exp\left\{-\frac{\mu gh}{RT_k}\right\} \quad (2.5.9)$$

Здесь  $n(0)$  – концентрация молекул у поверхности Земли (или дна сосуда),  $\mu$  – молярная масса газа ( $\mu = mN_A$ ),  $R$  – универсальная газовая постоянная, которая определяется через постоянную Больцмана и число Авогадро:  $R = kN_A$ .

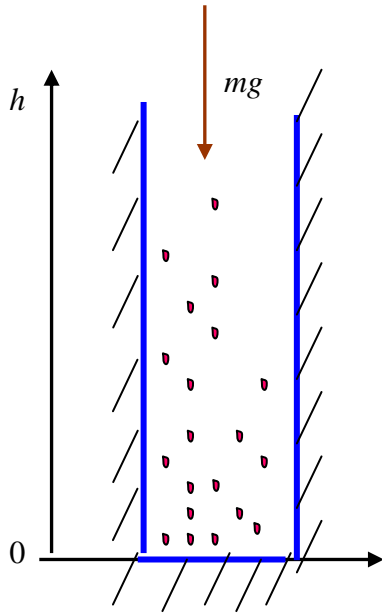


Рис. 5.1.

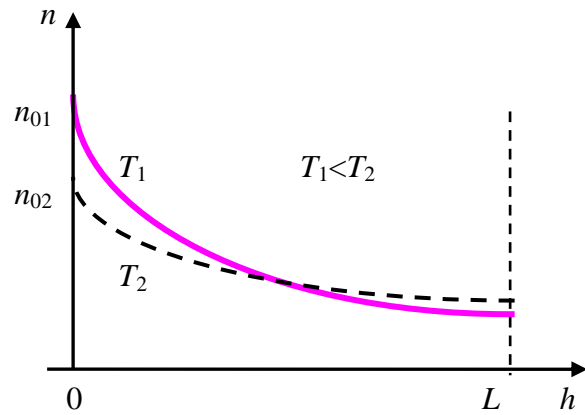


Рис. 5.2.

Итак, концентрация частиц убывает с высотой  $h$  (рис. 5.2), причем концентрация более тяжелых частиц убывает с высотой быстрее. Последнее обстоятельство объясняет появление подъемной силы – сила Архимеда – для более легких объектов относительно воздуха (воздушные шары, аэростаты, дирижабли).

Воспользовавшись известной формулой, связывающей концентрацию и давление для идеального газа:

$$P = nkT$$

получаем *барометрическую формулу Больцмана*, определяющую зависимость давления от высоты в однородном поле тяжести:

$$P = P_0 \exp\left\{-\frac{mgh}{kT_k}\right\} \quad (2.5.10)$$

где  $P_0$  - давление у дна сосуда.

Для сосудов конечного объема распределение молекул по высоте сосуда становится более равномерным для более высоких температур (см рис. 5.2). При этом полное число частиц в сосуде  $N$  постоянно и определяется выражением:

$$\Delta S \int_0^L n_0 \exp\left\{-\frac{mgh}{kT_k}\right\} dh = N. \quad (2.5.11)$$

Здесь  $\Delta S$  – площадь сечения сосуда, а  $L$  его полная высота.

2). *О распределении молекул в атмосфере планет.* Потенциальная энергия молекул в гравитационном поле планеты равна:

$$U(h) = -\gamma \frac{Mm}{R_n + h},$$

где  $M$  и  $R_n$  масса и радиус планеты, соответственно. В равновесном состоянии, когда температура  $T = const$ , получаем следующее распределение концентрации молекул:

$$n = n_0 \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left( -\gamma \frac{Mm}{R_n + h} + \gamma \frac{Mm}{R_n} \right) \right\}. \quad (2.5.12)$$

Однако прямое применение этой формулы для рассмотрения распределения атмосферы в гравитационном поле планет противоречиво. Если бы это распределение было справедливо на всех расстояниях от планеты, то на больших расстояниях от поверхности планет, т.е. при  $h \rightarrow \infty$ , мы бы получили следующее выражение для концентрации молекул:

$$n(\infty) = n_0 \exp \left\{ -\gamma \frac{Mm}{R_n} \right\}. \quad (2.5.13)$$

Таким образом, для равновесного состояния газа в гравитационном поле получаем *конечное значение* концентрации молекул на бесконечности. Однако, в действительности такое невозможно, т.к. объем вокруг планеты бесконечен и, следовательно, число частиц должно быть тоже равно бесконечности. Поскольку общее число молекул в атмосфере планет ограничено, то равновесие может быть лишь при  $n(\infty) = 0$ , что не получается из формул (2.5.12)-(2.5.13), или как следует из (2.5.13) при  $n_0 = 0$ . Последнее соотношение означает отсутствие атмосферы у планеты. Таким образом, из (2.5.13) получаем, что у планеты не может быть атмосферы, находящейся в равновесии.

Получаем важный вывод: *невозможность существования равновесного состояния* планетной атмосферы. Это связано с тем, что разность потенциальной энергии молекулы в поле тяготения планеты на поверхности и на бесконечности остается конечной.

3). *Распределение частиц во вращающемся сосуде*. Имеем сосуд длины  $L$ , который вращается с угловой скоростью  $\omega$  вокруг одного из его оснований (рис. 5.3). Сила инерции, действующая на молекулу массы  $m$ , находящуюся на расстоянии  $r$  от основания (оси вращения), определяется

$$F = m\omega^2 r,$$

а потенциальная энергия молекулы (центробежная энергия) равна

$$U(r) = -\frac{m\omega^2 r^2}{2}.$$

Тогда распределение частиц как функция расстояния от оси вращения имеет вид:



$$n(r) = n_0 \exp\left\{\frac{m\omega^2 r^2}{2kT_k}\right\} \quad (2.5.14)$$

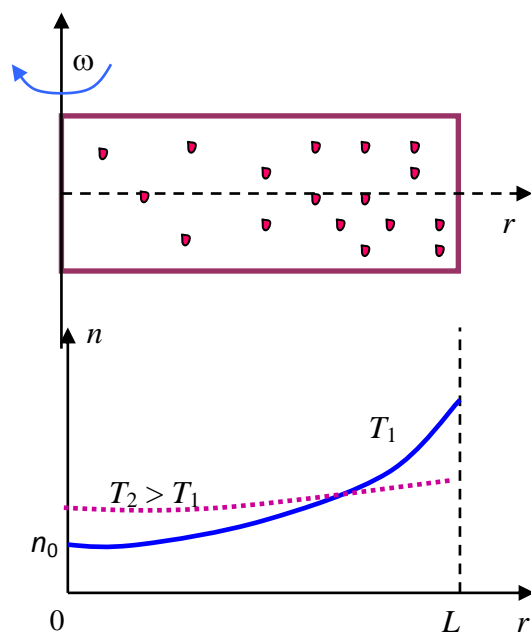


Рис. 5.3.

Таким образом, из (2.5.14) получаем, что концентрация молекул растет с радиусом  $r$  и достигает максимального значения у противоположного основания, т.е. на расстоянии  $L$  (рис. 5.3) от оси вращения.

Ясно также, что чем выше температура, тем распределение молекул становится более равномерным по длине сосуда. Концентрация молекул у оси вращения  $n_0$  (при  $r \sim 0$ ) также зависит от температуры как показано на рис. 5.3, т.к. полное число частиц в сосуде неизменно.

Следует отметить, что распределение зависит от массы молекул. Это обстоятельство широко используется в центрифугах для разделения газов и жидкостей по массам молекул.

#### 2.5.4. Средняя энергия, приходящаяся на колебательную степень свободы.

Распределение Максвелла-Больцмана позволяет получить среднюю энергию, приходящуюся на колебательную степень свободы. В этом пункте мы подтвердим теорему о равнораспределении энергии по степеням свободы, а с другой стороны, получим в дальнейшем теплоемкость твердых тел при высоких температурах  $T$ , при которых применимо классическое описание.

Равновесное состояние кристалла – периодическое расположение атомов в пространстве. Однако, атомы не находятся в покое, они совершают малые тепловые колебания относительно положений равновесия. Пусть колебания совершаются вдоль оси  $Ox$ , тогда энергия такого осциллятора равна сумме кинетической и потенциальной энергий:

$$E = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2} \quad (2.5.15)$$

где  $m$  – масса атома,  $\kappa$  – упругая постоянная. Статистическое описание атомов с энергией  $E$  можно вести с помощью распределения Максвелла-Больцмана, которое для одного одномерного осциллятора имеет вид:

$$dP = A \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) \exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2T}\right) dv_x dx \quad (2.5.16)$$

Здесь  $A$  – нормировочная постоянная, она состоит из произведения 2-х постоянных:  $A = A_1 A_2$ , которые равны соответственно:

$$A_1 = \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2}, \quad A_2 = \left( \frac{\kappa}{2\pi T} \right)^{1/2}. \quad (2.5.17)$$

Найдем среднюю энергию тела, испытывающего колебания вдоль оси  $x$ , по стандартным формулам:

$$\begin{aligned} \langle E_x \rangle &= A_1 A_2 \int \left( \frac{mv_x^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2} \right) \cdot \exp\left( -\frac{mv_x^2 + \kappa x^2}{2T} \right) dv_x dx = \\ &= A_1 A_2 \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left( -\frac{mv_x^2}{2T} \right) dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left( -\frac{\kappa x^2}{2T} \right) dx + A_1 A_2 \frac{\kappa}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left( -\frac{mv_x^2}{2T} \right) dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left( -\frac{\kappa x^2}{2T} \right) dx \end{aligned}$$

Второй интеграл по координате  $x$  в первом слагаемом есть по сути нормировочный интеграл и равен  $(A_2)^{-1}$ . То же относится к первому интегралу (по проекции скорости  $v_x$ ) во втором слагаемом, который в силу нормировки равен  $(A_1)^{-1}$ .

Другие интегралы вычисляются по известным формулам из Приложения 1 §2.2. Они равны:

$$\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left( -\frac{mv_x^2}{2T} \right) dv_x = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{2T}{m} \right)^{3/2}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left( -\frac{\kappa x^2}{2T} \right) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{2T}{\kappa} \right)^{3/2} \quad (2.5.18)$$

Далее, подставляя все это в выражение для средней энергии, получаем:

$$\langle E_x \rangle = \frac{m}{2} \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{2T}{m} \right)^{3/2} + \frac{\kappa}{2} \left( \frac{\kappa}{2\pi T} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{2T}{\kappa} \right)^{3/2} = \frac{1}{2} T + \frac{1}{2} T = T = kT_k \quad (2.5.19)$$

Итак, на 1 колебательную степень свободы приходится энергия, равная  $\langle E_x \rangle = T = kT_k$ . Из расчета видно, что  $T/2$  возникла из-за усреднения кинетической энергии колебательного движения, а  $T/2$  – из-за усреднения потенциальной энергии колебательного движения. Напомним, что при рассмотрении колебаний мы также получали, что полная энергия осциллятора состояла из суммы средних значений кинетической и потенциальной энергий.

В этом пункте мы окончательно доказали теорему *о равномерном распределении энергии по степеням свободы*. Согласно этой теореме на каждую колебательную степень свободы приходится энергия, равная  $T$ . Ранее в §2.3 показали, что на поступательную (или вращательную) кинетическую энергию приходилась энергия, равная  $T/2$ .