

Термодинамика и статистическая физика. Семинары.

12 сентября 2023 г.

Содержание

1	Распределение Гиббса	3
1.1	Случайные величины	3
1.1.1	Вероятность	3
1.1.2	Дискретные случайные величины	5
1.1.3	Непрерывные случайные величины	6
1.1.4	Совместное распределение случайных величин	6
1.1.5	Переход к новым координатам	7
1.1.6	Примеры	9
1.2	Основные понятия статистической физики	11
1.2.1	Термодинамические системы	11
1.2.2	Фазовое пространство	11
1.2.3	Функция распределения	12
1.2.4	Термодинамическое равновесие	13
1.2.5	Релаксация	14
1.2.6	Эргодическая гипотеза	14
1.2.7	Независимые подсистемы	14
1.3	Распределение Гиббса	15
1.3.1	Идеальный газ	16
1.3.2	Распределение молекул по высоте	17
1.4	Задачи с семинара	18
1.4.1	Двухуровневая система	18
1.4.2	Квантовый гармонический осциллятор	19
1.4.3	Одномерное распределение Максвелла	21
1.4.4	Масса атмосферы	22
2	Распределение Максвелла	24
2.1	Гамма-функция Эйлера	24
2.1.1	Гауссов интеграл	24
2.1.2	Гамма-функция	24
2.1.3	Метод Лапласа*	25
2.1.4	Формула Стирлинга*	26
2.2	Распределение Максвелла	26
2.2.1	Распределение по вектору скорости	26
2.2.2	Распределение по проекции скорости	27
2.2.3	Распределение по модулю скорости и по углам	28
2.2.4	Наиболее вероятная скорость и средние скорости	29
2.2.5	Распределение по импульсу и по энергии	30

2.2.6	Распределение по относительным скоростям*	30
2.3	Плотность потока частиц. Число соударений со стенкой	32
2.3.1	Определение плотности потока	32
2.3.2	Среднее число соударений	33
2.3.3	Давление идеального газа	34
2.3.4	Истечение газа через малое отверстие	35
2.4	Задачи с семинара	36
2.4.1	Скорость частиц в атмосфере Земли	36
2.4.2	Уравнение состояния ультрарелятивистского газа	37
2.4.3	Смешивание газов	38
2.4.4	Средняя энергия вылетающих частиц	40

1 Распределение Гиббса

1.1 Случайные величины

В физике зачастую встречаются *случайные величины*, которые в эксперименте могут принимать различные случайные значения с определёнными вероятностями. Примером случайной величины является число, выпадающее на игральном кубике или рост случайно выбранного человека из какой-то группы людей. В дальнейшем нам встретятся и другие примеры: энергия случайно выбранной частицы идеального газа, находящегося в термодинамическом равновесии, проекция спина частицы в магнитном поле и т. д.

1.1.1 Вероятность

Вначале кратко напомним определение и основные свойства вероятности. Пусть проводится некоторый опыт (эксперимент, испытание), в результате которого могут происходить различные события A , B , C и т. д. В отдельном опыте событие A может как произойти, так и не произойти. Проведём один и тот же опыт в одинаковых условиях N раз, считая, что результаты последующих опытов не зависят от результатов предшествующих опытов. Пусть в N_A случаях из N произошло событие A , в N_B случаях из N произошло событие B и т. д. *Относительной частотой* события A называется отношение числа опытов, в которых произошло событие A к общему числу опытов:

$$\nu_A = \frac{N_A}{N}. \quad (1.1)$$

Под вероятностью $P(A)$ какого-то события A , мы будем понимать относительную частоту этого события при очень большом числе опытов:

$$P(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \nu_A = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N}. \quad (1.2)$$

Хотя данное “частотное” определение не прижилось в математике¹, оно, во-первых, отражает интуитивный смысл понятия вероятности как частоты появления некоторого события, а во-вторых обладает всеми важными свойствами вероятности:

1. Вероятность каждого события лежит в диапазоне от 0 до 1 включительно:

$$0 \leq P(A) \leq 1. \quad (1.3)$$

Это следует из того, что $0 \leq N_A \leq N$, а потому $0 \leq \nu_A = N_A/N \leq 1$. Причём, вероятность невозможного события равна нулю (поскольку для невозможного события $N_A = 0$), а вероятность достоверного события, т. е. такого, которое всегда происходит, равна единице (поскольку для достоверного события $N_A = N$).

2. Если событие A включается в событие B , то есть если из наступления A обязательно следует, что произошло B , то

$$P(A) \leq P(B). \quad (1.4)$$

Действительно, всегда, когда происходит A , происходит и B , поэтому $N_B \geq N_A$, а потому и $P(B) \geq P(A)$.

¹В современном математическом подходе определение понятия вероятности даётся в рамках аксиоматики Колмогорова.

3. Вероятность несовместных событий аддитивна. Событие $A + B$ называют *суммой* событий A и B , если наступление **хотя бы одного** из событий A или B влечёт за собой наступление события $A + B$. События A и B называют *несовместными*, если они не могут наступить одновременно. Вероятность суммы несовместных событий равна сумме их вероятностей:

$$P(A + B) = P(A) + P(B). \quad (1.5)$$

Действительно, поскольку A и B несовместны, то $N_{A+B} = N_A + N_B$, откуда и следует аддитивность вероятностей.

4. Вероятность того, что событие A не наступило, а событие B , в которое включается A , наступило, равна разности вероятностей событий B и A :

$$P(B \setminus A) = P(B) - P(A). \quad (1.6)$$

В самом деле, события A и $B \setminus A$ несовместны, поэтому $P(A) + P(B \setminus A) = P(B)$.

5. Событие AB называется произведением событий A и B , если наступление *одновременно обоих* событий A и B влечёт за собой наступление события AB . Вероятность суммы двух (как совместных, так и несовместных) событий A и B равна

$$P(A + B) = P(A) + P(B) - P(AB). \quad (1.7)$$

В самом деле, событие $A + B$ можно представить в виде суммы двух несовместных событий: события A и события $B \setminus (AB)$ (рис. 1.1), поэтому по свойствам 3 и 4:

$$P(A + B) = P(A + B \setminus (AB)) = P(A) + P(B \setminus (AB)) = P(A) + P(B) - P(AB). \quad (1.8)$$

Рассмотрим для примера симметричный игральный кубик. При бросании кубика на верхней грани может выпасть число от 1 до 6 включительно. Будем обозначать событие {на кубике выпало число k } как A_k , $k \in \{1, 2, \dots, 6\}$. В силу симметрии кубика вероятности выпадения всех чисел одинаковы: $P(A_1) = P(A_2) = \dots = P(A_6)$. В то же время, на кубике одновременно не могут выпасть два разных числа, то есть, события A_k и A_l несовместны при $k \neq l$. Поэтому

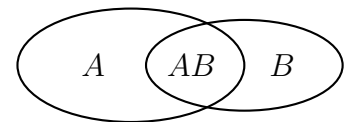
$$P(A_1 + A_2 + \dots + A_6) = P(A_1) + P(A_2) + \dots + P(A_6) = 6P(A_1). \quad (1.9)$$

Наконец, поскольку событие $A_1 + A_2 + \dots + A_6$ достоверно (хотя бы какое-то число на кубике должно выпасть), то его вероятность равна единице. Таким образом, вероятность выпадения каждого из чисел равна

$$P(A_1) = P(A_2) = \dots = P(A_6) = \frac{1}{6}P(A_1 + A_2 + \dots + A_6) = \frac{1}{6}. \quad (1.10)$$

Пусть событие A состоит в том, что выпало чётное число, а событие B — в том, что выпало число, не меньшее двух. Очевидно, A включается в B . Вероятность события A равна

$$P(A) = P(A_2) + P(A_4) + P(A_6) = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}. \quad (1.11)$$



$$A + B = A + B \setminus (AB)$$

Рис. 1.1: К теореме сложения вероятностей.

Как и должно быть по свойству 2, вероятность события B не меньше вероятности события A :

$$P(B) = P(A_2) + P(A_3) + P(A_4) + P(A_5) + P(A_6) = \frac{5}{6}. \quad (1.12)$$

Событие $B \setminus A$ (выпало число не меньшее двух, и нечётное), равно сумме несовместных событий A_3 и A_5 , поэтому

$$P(B \setminus A) = P(A_3 + A_5) = P(A_3) + P(A_5) = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}. \quad (1.13)$$

Точно такой же результат мы бы получили, взяв разность $P(B) - P(A)$ в полном соответствии со свойством 4.

Наконец, пусть событие C заключается в том, что выпало число, большее трёх. Его вероятность равна $P(C) = P(A_4 + A_5 + A_6) = 3/6$. Сумма событий $A + C$ равна сумме несовместных событий $A_2 + A_4 + A_5 + A_6$, поэтому её вероятность равна $4/6$. Произведение событий AC равно $A_4 + A_6$, так что его вероятность равна $2/6$. Непосредственной проверкой убеждаемся, что справедливо свойство 5:

$$\underbrace{P(A + C)}_{4/6} = \underbrace{P(A)}_{3/6} + \underbrace{P(C)}_{3/6} - \underbrace{P(AC)}_{2/6}. \quad (1.14)$$

1.1.2 Дискретные случайные величины

Случайные величины разделяются на дискретные, которые могут принимать конечный или бесконечный, но счётный набор значений, и непрерывные, которые могут принимать несчётный набор значений. В случае дискретной величины x различные её допустимые значения x_n можно пронумеровать целочисленным индексом n . Вероятность того, что величина x принимает значение x_n , будем обозначать $P(x = x_n)$ или w_n . Совокупность всех значений $\{w_n\}$ образует *закон распределения* случайной величины x_n . Поскольку величина x должна принять хотя бы одно из всех доступных значений, сумма всех вероятностей должна быть равна 1:

$$\sum_n P(x = x_n) = \sum_n w_n = 1. \quad (1.15)$$

Средним значением или *математическим ожиданием* величины x , которое мы будем обозначать $\langle x \rangle$ или \bar{x} , называют величину²

$$\langle x \rangle = \sum_n w_n x_n. \quad (1.16)$$

Аналогичным образом определяют средние от любых величин $f(x)$, являющихся функциями от x :

$$\langle f(x) \rangle = \sum_n w_n f(x_n). \quad (1.17)$$

Например, *дисперсией* величины x называется среднее от $(x - \langle x \rangle)^2$:

$$D_x = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \sum_n w_n (x_n - \langle x \rangle)^2. \quad (1.18)$$

²Такое определение среднего также “можно вывести” из частотного определения вероятности. В самом деле, если величина x в N_1 опытах приняла значение x_1 , в N_2 опытах приняла значение x_2 и т. д., то её среднее в привычном нам смысле — это сумма всех значений, разделённая на полное число опытов:

$$\langle x \rangle = \frac{N_1 x_1 + N_2 x_2 + \dots}{N} = \frac{N_1}{N} x_1 + \frac{N_2}{N} x_2 + \dots = \nu_1 x_1 + \nu_2 x_2 + \dots$$

Отсюда и следует, что в пределе $N \rightarrow \infty$ среднее станет равно $\langle x \rangle = \sum_n w_n x_n$.

Легко видеть, что среднее от константы равно самой этой константе: $\langle c \rangle = c$. Отсюда следует, что двух-, трёх- ... кратное усреднение даст тот же результат, что и однократное: $\langle x \rangle = \langle \langle x \rangle \rangle = \dots$. Наконец, видно, что операция усреднения обладает свойством линейности: если x — случайная величина, $f(x)$ и $g(x)$ — какие-то функции от x , a , b — произвольные постоянные, то

$$\langle a \cdot f(x) + b \cdot g(x) \rangle = a \langle f(x) \rangle + b \langle g(x) \rangle. \quad (1.19)$$

В качестве примера применения этих свойств, раскроем выражение для дисперсии:

$$D_x = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2x \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - 2 \langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2. \quad (1.20)$$

Поскольку дисперсия — это среднее от неотрицательной величины $(x - \langle x \rangle)^2$, то она сама неотрицательна. Отсюда следует, что всегда $\langle x^2 \rangle \geq \langle x \rangle^2$.

1.1.3 Непрерывные случайные величины

Для непрерывных случайных величин имеет смысл говорить не о вероятности того, что величина принимает конкретное значение x , а что величина лежит в некотором малом интервале $(x, x + dx)$. Обозначим вероятность этого события как dw . По определению, *плотностью распределения вероятности* или просто *плотностью распределения* случайной величины x называют отношение dw/dx :

$$w(x) = \frac{dw}{dx}, \quad \text{или} \quad dw = w(x)dx. \quad (1.21)$$

Как видно из этого определения, если x — размерная величина, то и плотность распределения будет размерной величиной с размерностью, обратной размерности величины x .

Вероятность W того, что случайная величина x лежит в (необязательно малом) интервале (x_1, x_2) можно найти интегрированием плотности распределения:

$$W(x_1 < x < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} w(x) dx. \quad (1.22)$$

Как и в дискретном случае, полная вероятность всех возможных исходов должна равняться единице, поэтому

$$\int w(x) dx = 1, \quad (1.23)$$

где интегрирование ведётся по всем возможным значениям x . Средние значения x и любой функции от x в непрерывном случае определяют аналогично дискретному случаю:

$$\langle x \rangle = \int x w(x) dx; \quad \langle f(x) \rangle = \int f(x) w(x) dx. \quad (1.24)$$

Все свойства среднего для дискретных случайных величин, обсуждавшиеся ранее (линейность, многократные усреднения, среднее от константы) непосредственно переносятся на непрерывные случайные величины.

1.1.4 Совместное распределение случайных величин

Рассмотрим две дискретные случайные величины x и y . Обозначим вероятность того, что x принимает определённое значение x_n , а y — определённое значение y_k , через w_{nk} . Совокупность вероятностей $\{w_{nk}\}$ называется *совместным законом распределения* случайных

величин x и y . С помощью величины w_{nk} можно вычислить индивидуальные законы распределения случайных величин: вероятность того, что случайная величина x принимает значение x_n , а величина y — любое значение, равна

$$a_n = \sum_k w_{nk}. \quad (1.25)$$

Аналогично, вероятность того, что случайная величина y принимает значение y_k , а величина x — любое значение, равна

$$b_k = \sum_n w_{nk} \quad (1.26)$$

В случае непрерывных случайных величин вводят *совместную плотность вероятности* $w(x, y)$ таким образом, что вероятность величине x лежать в интервале $(x, x + dx)$, а величине y — в интервале $(y, y + dy)$, равна $w(x, y) dx dy$. Индивидуальные плотности вероятности $a(x)$ и $b(y)$ величин x и y соответственно вычисляются по формулам

$$a(x) = \int w(x, y) dy; \quad b(y) = \int w(x, y) dx. \quad (1.27)$$

Дискретные случайные величины x и y называют *независимыми*, если для всех n и k выполнено $w_{nk} = a_n b_k$, то есть если вероятность произведения двух событий (событие 1: $x = x_n$ и событие 2: $y = y_k$) равна произведению их вероятностей. Примером независимых случайных величин являются числа, выпадающие на двух различных игральных кубиках. Аналогично, непрерывные случайные величины x и y называют независимыми, если для всех x и y выполнено $w(x, y) = a(x) b(y)$.

Пусть удалось представить совместную плотность распределения в виде произведения функций только от x и только от y : $w(x, y) = w_x(x) w_y(y)$. В этом случае, как легко убедиться, индивидуальная плотность распределения по x с точностью до константы равна w_x :

$$a(x) = \int w(x, y) dy = w_x(x) \int w_y(y) dy = \text{const } w_x(x). \quad (1.28)$$

Аналогично, индивидуальная плотность распределения величины y в этом случае с точностью до константы равна w_y : $b(y) = \text{const } w_y(y)$.

Непосредственно из определений легко убедиться в том, что если две случайные величины x и y (дискретные или непрерывные) независимы, то $\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle$. Например, в дискретном случае:

$$\langle xy \rangle = \sum_{n,k} w_{nk} x_n y_k = \sum_{n,k} a_n b_k x_n y_k = \left(\sum_n a_n x_n \right) \left(\sum_k b_k y_k \right) = \langle x \rangle \langle y \rangle. \quad (1.29)$$

Также, среднее от суммы случайных величин (зависимых или независимых) равно сумме средних:

$$\begin{aligned} \langle x + y \rangle &= \sum_{n,k} w_{nk} (x_n + y_k) = \sum_n x_n \sum_k w_{nk} + \sum_k y_k \sum_n w_{nk} = \\ &= \sum_n a_n x_n + \sum_k b_k y_k = \langle x \rangle + \langle y \rangle. \end{aligned} \quad (1.30)$$

1.1.5 Переход к новым координатам

Функция от одной случайной величины. Пусть, сначала, x — непрерывная случайная величина с плотностью распределения $w(x)$, а $y = f(x)$ — другая непрерывная

случайная величина, являющаяся **гладкой и монотонной** функцией от x . Найдём плотность распределения $\tilde{w}(y)$ величины y . По определению, вероятность того, что x лежит в интервале от x до $x + dx$, есть $dw = w(x)dx$. Это событие равносильно тому, что величина y лежит в интервале от $y = f(x)$ до $y + dy = f(x + dx) = f(x) + f'(x)dx$ (рис. 1.2), поэтому

$$w(x)dx = \tilde{w}(y)|dy| = \tilde{w}(y)|f'(x)|dx \quad (1.31)$$

(здесь учтено, что величина dy может быть как положительной, так и отрицательной, а вероятность dw должна быть неотрицательной величиной, так что от dy взят модуль). Из данного уравнения находим искомую плотность распределения величины y :

$$\tilde{w}(y) = \frac{w(x)}{|f'(x)|}. \quad (1.32)$$

Преобразование координат. Пусть теперь x и y — две случайные величины с совместной плотностью распределения $w_{xy}(x, y)$, и пусть ξ и η — новые координаты в пространстве величин x, y (тоже случайные величины). Преобразование от старых координат к новым осуществляется по формулам $x = f(\xi, \eta)$, $y = g(\xi, \eta)$, где f и g — гладкие функции, а якобиан преобразования

$$J \equiv \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial x}{\partial \eta} \\ \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \eta} \end{vmatrix} \quad (1.33)$$

всюду отличен от нуля. Найдём совместную плотность распределения $w_{\xi\eta}$ величин ξ и η . Выделим некоторую область Σ в пространстве величин x и y . Вероятность того, что случайные величины x и y попадают в эту область, равна, с одной стороны

$$P(x, y \in \Sigma) = \int_{\Sigma} w_{xy}(x, y) dx dy. \quad (1.34)$$

С другой стороны, эту же вероятность можно записать как

$$\int_{\Sigma} w_{\xi\eta}(\xi, \eta) d\xi d\eta. \quad (1.35)$$

Переходя под интегралом в (1.34) к новым координатам и приравнявая полученное выражение к (1.35), получаем

$$P(x, y \in \Sigma) = \int_{\Sigma} w_{xy} \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} d\xi d\eta = \int_{\Sigma} w_{\xi\eta} d\xi d\eta. \quad (1.36)$$

Данное равенство справедливо для любых областей Σ , в том числе для бесконечно малых областей, поэтому находим окончательно

$$w_{\xi\eta} = \frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(x, y)} w_{xy} \quad (1.37)$$

Для этого вновь замечаем, что вероятность dw того, что случайные величины x и y лежат в элементе объёма $dx dy$ равна вероятности того, что случайные величины ξ и η лежат в элементе объёма $d\xi d\eta$

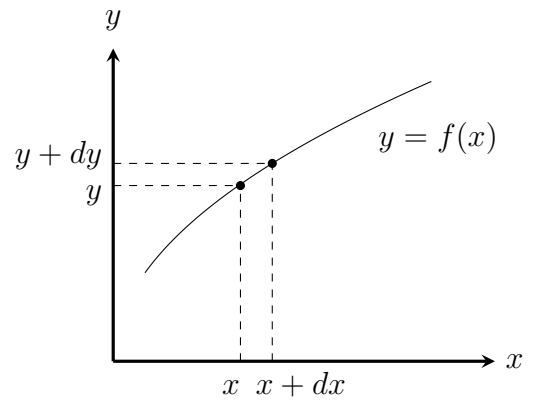


Рис. 1.2: К определению плотности вероятности функции от случайной величины.

1.1.6 Примеры

1. Рассмотрим симметричный игральный кубик с шестью сторонами. Пусть x — число, которое выпадает на кубике. Найдём среднее и дисперсию x . Возможные значения x — это целые числа от 1 до 6 включительно. Вероятность каждого из значений равна $1/6$. Находим среднее:

$$\langle x \rangle = \sum_{n=1}^6 w_n x_n = \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 n = \frac{21}{6} = 3,5. \quad (1.38)$$

Далее, вычислим среднее от x^2 :

$$\langle x^2 \rangle = \sum_{n=1}^6 w_n x_n^2 = \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 n^2 = \frac{91}{6}. \quad (1.39)$$

Наконец, найдём дисперсию:

$$D_x = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{91}{6} - \frac{49}{4} = \frac{35}{12}. \quad (1.40)$$

2. Пусть набор значений дискретной случайной величины x — это неотрицательные целые числа $0, 1, 2, \dots$, и пусть вероятности исходов задаются т. н. *функцией вероятности Пуассона*

$$w_n = \frac{\lambda^n e^{-\lambda}}{n!}. \quad (1.41)$$

Здесь λ — некоторый положительный действительный параметр, $n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot n$ — факториал числа n . Как мы увидим в дальнейшем, такое распределение описывает, например, вероятность того, что детектор зарегистрирует n частиц за фиксированное время, если процессы регистрации двух последовательно пришедших на детектор частиц независимы друг от друга. Найдём среднее и дисперсию x .

Сначала проверим, что вероятности нормированы на единицу:

$$\sum_{n=0}^{\infty} w_n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n e^{-\lambda}}{n!} = e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} = e^{-\lambda} \cdot e^{\lambda} = 1. \quad (1.42)$$

Далее, найдём среднее от x и x^2 :

$$\langle x \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n w_n = e^{-\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-1)!} = e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^{n+1}}{n!} = \lambda. \quad (1.43)$$

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} n^2 w_n = e^{-\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n \lambda^n}{(n-1)!} = e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1) \lambda^{n+1}}{n!} = \\ &= e^{-\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^{n+1}}{(n-1)!} + \lambda = \lambda^2 + \lambda. \end{aligned} \quad (1.44)$$

Наконец, находим дисперсию:

$$D_x = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = (\lambda^2 + \lambda) - \lambda^2 = \lambda. \quad (1.45)$$

Таким образом, параметр λ несёт смысл среднего и дисперсии распределения Пуассона.

3. Пусть непрерывная случайная величина $x \in [0; +\infty)$ имеет плотность распределения $w(x) = e^{-x}$. Легко проверить, что функция $w(x)$ нормирована на единицу. Найдём среднее от x :

$$\langle x \rangle = \int_0^{\infty} x e^{-x} dx = - \int_0^{\infty} x d e^{-x} = - x e^{-x} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-x} dx = 1; \quad (1.46)$$

Найдём среднее от x^2 :

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^{\infty} x^2 e^{-x} dx = - x^2 e^{-x} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} 2x e^{-x} dx = 2 \langle x \rangle = 2. \quad (1.47)$$

Дисперсия x :

$$D_x = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = 1. \quad (1.48)$$

Пусть теперь $y = f(x) = \sqrt{x}$ — новая случайная величина. Согласно указанному выше, функция распределения этой случайной величины есть

$$\tilde{w}(y) = \frac{w(x)}{|f'(x)|} = 2\sqrt{x}e^{-x} = 2y e^{-y^2}. \quad (1.49)$$

4. Пусть игральный кубик бросается два раза подряд; x — число, выпавшее на кубике в первый раз, y — число, выпавшее на кубике во второй раз; и пусть $z = x + y$ — сумма чисел, выпавших на кубике за два раза. Возможные значения величины z — это целые числа от 2 до 12 включительно. Величины x и y независимы друг от друга, но величина z не является независимой ни от x , ни от y .

Найдём вероятности различных значений z . Для этого нужно перечислить, для какого количества элементарных исходов реализуются те или иные значения z . Под элементарным исходом мы понимаем выпадение числа x на кубике в первый раз и числа y на кубике во второй раз. Вероятность каждого элементарного исхода равна $(1/6) \cdot (1/6) = 1/36$. Приведём таблицу элементарных исходов. На пересечении строки x и столбца y стоит сумма $x + y$:

	1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7
2	3	4	5	6	7	8
3	4	5	6	7	8	9
4	5	6	7	8	9	10
5	6	7	8	9	10	11
6	7	8	9	10	11	12

Отсюда видно, что, например, значение $z = 4$ реализуется при трёх элементарных исходах: $(1, 3)$, $(2, 2)$ и $(3, 1)$, поэтому его вероятность равна $3 \cdot (1/36) = 1/12$. Перечислим вероятности различных значений z :

z	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
w_z	$\frac{1}{36}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{5}{36}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{5}{36}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{1}{36}$

Можно рассчитать среднее значение z по общей формуле $\sum_{z=2}^{12} z \cdot w_z$, но проще воспользоваться тем, что среднее от суммы x и y равно сумме средних:

$$\langle z \rangle = \langle x + y \rangle = \langle x \rangle + \langle y \rangle = 2 \langle x \rangle = 7. \quad (1.50)$$

Для вычисления среднего от z^2 пишем

$$\langle z^2 \rangle = \langle (x + y)^2 \rangle = \langle x^2 + 2xy + y^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + 2 \langle xy \rangle + \langle y^2 \rangle = 2 \langle x^2 \rangle + 2 \langle x \rangle^2. \quad (1.51)$$

Здесь мы воспользовались тем, что $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle$, а также тем, что величины x и y независимы, поэтому $\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle = \langle x \rangle^2$. Наконец, находим дисперсию

$$D_z = \langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2 = 2 \langle x^2 \rangle + 2 \langle x \rangle^2 - 4 \langle x \rangle^2 = 2(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) = 2D_x = \frac{35}{6}. \quad (1.52)$$

1.2 Основные понятия статистической физики

1.2.1 Термодинамические системы

Под *термодинамической системой* или просто *системой* мы будем понимать совокупность частиц (тел), которые могут взаимодействовать друг с другом и с окружающей средой. В статистической физике, как правило, рассматриваются макроскопические системы, число частиц в которых очень велико. Например, в 1 см³ воздуха при нормальных условиях (атмосферное давление и комнатная температура) содержится порядка 10¹⁹ молекул — такая система может считаться макроскопической.

Система называется *замкнутой*, если она не обменивается с внешней средой веществом и энергией. Система, обменивающаяся с внешней средой только энергией (но не веществом), называется *закрытой*. Система, обменивающаяся с внешней средой и веществом и энергией, называется *открытой*.

Система может описываться либо законами классической механики (классическая система), либо законами квантовой механики (квантовая система). В первом случае, как правило, физические величины, характеризующие систему, являются непрерывными. В квантовых системах встречаются как непрерывные, так и дискретные физические величины.

1.2.2 Фазовое пространство

Для систем, описываемых классической механикой, можно ввести понятие *фазового пространства*. Как известно, состояние механической системы в определённый момент времени может быть задано при помощи набора обобщённых координат q_1, \dots, q_s и соответствующих им обобщённых импульсов p_1, \dots, p_s ³. Иначе говоря, можно сказать, что каждому механическому состоянию системы соответствует точка в $2s$ -мерном *фазовом пространстве* всех координат и импульсов, которую мы для краткости будем обозначать (p, q) и называть *фазовой точкой системы*. С течением времени координаты и импульсы всех частиц меняются, чему соответствует перемещение точки в фазовом пространстве. В принципе, решая уравнения механики (уравнения Лагранжа или уравнения Гамильтона и т. п.), можно определить значения координат и импульсов всех частиц в произвольный момент времени t , и описать перемещение фазовой точки. На практике же для термодинамических систем с огромным числом частиц точно решить уравнения механики едва

³Например, для системы из N частиц в трёхмерном пространстве $s = 3N$; $q_1 = x_1, q_2 = y_1, q_3 = z_1, q_4 = x_2, \dots, q_{3N} = z_N$; $p_1 = p_{1,x}, p_2 = p_{1,y}$ и т. д.

ли возможно, и для их описания приходится использовать *макроскопические параметры*, которые подчиняются определённым *статистическим закономерностям*.

Состояние системы, описываемое на языке фазового пространства, то есть при помощи задания всех координат и импульсов (p, q) , называется *микросостоянием*. Разным микросостояниям могут соответствовать одни и те же значения макроскопических параметров. Одним из таких параметров является энергия E , которая сохраняется в замкнутой системе. Также в замкнутой системе сохраняются импульс и момент импульса. Если системой является газ, заключённый в ящик, то импульс и момент импульса не сохраняются из-за соударений со стенками⁴, но полная энергия может сохраняться, если соударения абсолютно упругие. В ящике сохраняется полный объём, занимаемый газом V и полное число частиц N — это тоже макроскопические параметры. Определение другим макроскопическим параметрам: давлению, температуре, энтропии и т. п. — будет дано впоследствии. Если у системы заданы только значения макроскопических параметров, то говорят, что задано *макросостояние* системы. Одному и тому же макросостоянию может отвечать множество различных микросостояний.

1.2.3 Функция распределения

Рассмотрим большое число $N_s \gg 1$ одинаковых замкнутых систем, имеющих одну и ту же энергию E , число частиц N и объём V (кроме того, энергия, число частиц и объём в этих системах не меняются со временем). Пусть микросостояния этих систем в начальный момент времени $t = 0$ описываются близкими в фазовом пространстве точками⁵ $(p, q)^{(i)}$. Такой набор систем, имеющих различные микросостояния, но одинаковые макроскопические параметры — энергию, число частиц и объём, называется *микроканоническим ансамблем*. Микроканонический ансамбль является частным случаем *статистического ансамбля* — набора одинаковых систем, находящихся в различных микросостояниях, но имеющих одинаковый набор макроскопических параметров.

Микросостояния, описывающие разные системы, будут как-то эволюционировать с течением времени, а фазовые точки систем будут при этом перемещаться по фазовому пространству. Выделим в фазовом пространстве достаточно малый объём $dp dq = dp_1 \dots dp_s dq_1 \dots dq_s$. Количество точек фазового пространства, соответствующих введённым нами системам, и находящихся в объёме $dp dq$, будет пропорционально полному числу точек N_s и объёму фазового пространства:

$$dN_s = N_s w(p, q, t) dp dq. \quad (1.53)$$

Введённый здесь коэффициент пропорциональности $w(p, q, t)$ называют *функцией распределения*⁶ системы по импульсам и координатам. Поскольку полное число систем равно

⁴Если соударение молекулы газа со стенкой является абсолютно упругим, то полный импульс газа после соударения одной молекулы изменится на $(-2\mathbf{p}_n)$, где \mathbf{p}_n — компонента импульса молекулы, направленная по нормали к стенке. Полный момент импульса после соударения изменится на $(-2\mathbf{r} \times \mathbf{p}_n)$.

⁵Например, если система — газ невзаимодействующих частиц в сосуде без внешних полей, то можно получить новое микросостояние с той же энергией, объёмом и числом частиц за счёт небольшого изменения координат всех частиц. При этом мы получим близкое, но отличное от исходного микросостояние с той же энергией, числом частиц и объёмом.

⁶В математической статистике *функцией распределения* $F(x)$ случайной величины x обычно называют вероятность того, что случайная величина примет значение, меньшее заданного:

$$F(x_0) \equiv P(x < x_0).$$

Например, если величина x непрерывна и изменяется в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, то

$$F(x_0) = \int_{-\infty}^{x_0} w(x) dx,$$

N_s , то интеграл функции распределения по всему фазовому объёму должен равняться единице:

$$\int w(p, q, t) dp dq = 1. \quad (1.54)$$

С помощью функции распределения $w(p, q, t)$ можно вычислять средние значения различных физических величин, являющихся функциями обобщённых координат и импульсов

$$\langle f(t) \rangle = \int f(p, q, t) w(p, q, t) dp dq. \quad (1.55)$$

Такая процедура усреднения называется *усреднением по ансамблю*. Отметим, что средние значения при усреднении по ансамблю могут зависеть от времени.

В квантовых системах микросостояние задаётся набором *квантовых чисел*, которые мы для краткости будем обозначать одной буквой n . Квантовые числа могут быть как непрерывными, так и дискретными. Если эти числа непрерывны, то говорят о непрерывном спектре состояний, и функция распределения определяется способом, аналогичным классической функции распределения: $w(n, t) dn$ — вероятность того, что в момент времени t система находится в состоянии, описываемом квантовыми числами в интервале $(n, n + dn)$. Если квантовые числа n дискретны, то говорят о дискретном спектре состояний, а функция распределения $w_n(t)$ определяет вероятность найти систему в состоянии с квантовым числом n в момент времени t . В общем случае квантовые числа могут принимать как дискретные так и непрерывные значения, тогда условие нормировки принимает вид

$$\sum_n w_n(t) + \int w(n, t) dn = 1, \quad (1.56)$$

где суммирование ведётся по дискретной части спектра, а интегрирование — по непрерывной части спектра. Среднее значение произвольной физической величины $f(n, t)$, являющейся функцией состояния n и, возможно, времени t , даётся формулой

$$\langle f(t) \rangle = \sum_n w_n(t) f_n(t) + \int w(n, t) f(n, t) dn. \quad (1.57)$$

1.2.4 Термодинамическое равновесие

Данное нами определение функции распределения зависит от того, каковы были начальные условия для всех систем в ансамбле. Естественно, если изменить начальные условия, то и функция распределения будет уже другой.

Как показывает опыт, в любой **замкнутой** системе с течением времени функция распределения эволюционирует и рано или поздно перестаёт зависеть от времени: $w(p, q, t) \rightarrow w(p, q)$ при $t \rightarrow \infty$. При этом значения макроскопических параметров испытывают лишь слабые отклонения относительно своих средних значений (сами средние тоже перестают зависеть от времени). Такое состояние системы, при котором макроскопические параметры с хорошей точностью равны своим средним значениям, называется состоянием *термодинамического равновесия*. Итак, мы можем сформулировать *общее* или *нулевое начало термодинамики*: любая замкнутая система с течением времени переходит в состояние термодинамического равновесия. Подчеркнём, что это утверждение является обобщением опытных фактов, и в общем случае не следует из каких-то других утверждений, так что можно рассматривать его как постулат. Предметом изучения статистической физики

поэтому $w(x) = dF/dx$. Таким образом, то, что в статистической физике называют функцией распределения, с точки зрения математической статистики является плотностью распределения.

являются именно равновесные макроскопические системы и их макроскопические *подсистемы*, то есть их составные части, которые сами содержат большое число частиц.

Конечно, средние значения макроскопических параметров в состоянии равновесия будут зависеть от того, из какого состояния начинала эволюционировать система при $t = 0$, то есть от начальных условий. Нулевое начало термодинамики утверждает лишь, что при любых начальных условиях замкнутая система рано или поздно придёт в какое-то состояние равновесия. Само конечное состояние равновесия может зависеть от начальных условий.

1.2.5 Релаксация

Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называется *релаксацией*, а характерное время, за которое происходит релаксация — *временем релаксации*. Процесс релаксации является предметом изучения *физической кинетики*; статистическая физика и термодинамика же изучают в основном равновесные состояния. Разные макроскопические величины (температура, давление и т. д.), относящиеся к одной системе, могут иметь существенно различные времена релаксации, поэтому можно говорить о частичных равновесиях (термическом, механическом и т. д.), при которых одни макроскопические параметры уже пришли к равновесным значениям, а остальные параметры ещё меняются во времени.

Времена релаксации различных систем могут существенно различаться. Так, для системы электронов в твёрдом теле время релаксации может составлять порядка 10^{-15} с, а время релаксации стёкол может составлять десятки и сотни лет⁷. Хотя стёкла и не являются термодинамически равновесными в строгом смысле этого слова, в них температура и давление довольно быстро приходят в равновесие, и их можно успешно описывать методами термодинамики.

1.2.6 Эргодическая гипотеза

Проведённая выше процедура усреднения по большому количеству макроскопически эквивалентных систем называется *усреднением по ансамблю*. Помимо этой процедуры можно также рассмотреть процедуру *усреднения по времени*. Выделим только одну систему с заданными энергией, полным числом частиц и объёмом. С течением времени система придёт в термодинамическое равновесие; начиная с этого момента будем следить за долей времени $d\omega$, которую точка проводит в малом фазовом объёме $dp dq$. Если следить достаточно долго, то доля времени $d\omega$ будет стремиться к некоторому постоянному значению, которое по смыслу можно назвать вероятностью нахождения системы в объёме $dp dq$, а потому $d\omega = dw = w(p, q) dp dq$.

В статистической физике принимается за постулат *эргодическая гипотеза*: для систем, **находящихся в термодинамическом равновесии**, усреднение по ансамблю и по времени эквивалентно, то есть функции распределения, полученные двумя вышеописанными способами, будут одинаковыми.

1.2.7 Независимые подсистемы

Пусть система состоит из нескольких невзаимодействующих подсистем, каждая из которых имеет свою функцию распределения $w^{(i)}(p^{(i)}, q^{(i)})$. Эти подсистемы должны быть независимыми и в статистическом смысле, то есть функция совместного распределения

⁷Стёкла с течением времени “плывут”. Например, в стёклах старых окон нижняя часть обычно толще верхней.

$w(p, q)$ всей системы должна быть равна произведению функций распределения отдельных подсистем

$$w(p, q) = \prod_i w^{(i)}(p^{(i)}, q^{(i)}) . \quad (1.58)$$

Сказанное справедливо не только для строго невзаимодействующих подсистем, но и для слабо взаимодействующих макроскопических подсистем, если наблюдать их в течение достаточно коротких промежутков времени (малых по сравнению со временами релаксации всех подсистем). В самом деле, взаимодействие подсистем обусловлено в основном частицами, находящимися на их поверхности. Доля поверхностных частиц от общего числа частиц падает с ростом числа частиц в подсистеме, поэтому в макроскопических подсистемах её можно считать пренебрежимо малой. В этой связи макроскопические подсистемы можно считать практически замкнутыми на не очень длинных промежутках времени (говорят, что подсистемы *квазизамкнуты*). Однако, именно взаимодействие между подсистемами, сколь слабым оно бы ни было, в конечном итоге приводит к установлению равновесия между подсистемами.

1.3 Распределение Гиббса

Замкнутая система является некоторой идеализацией: в действительности любая система как-то взаимодействует со своим окружением, поэтому её можно назвать замкнутой лишь с определённой точностью. Кроме того, состояние замкнутой системы мы никак не смогли бы определить в эксперименте, поскольку любое измерение подразумевает взаимодействие с измеряемым объектом, а это значит, что при измерении система перестаёт быть замкнутой. В экспериментах, как правило, рассматриваются замкнутые системы, состоящие из двух подсистем: *термостата* — большой подсистемы с фиксированной температурой — и “образца” — малой подсистемы (рис. 1.3). Роль термостата заключается в поддержании постоянной температуры образца: сколько бы тепла не подводилось к образцу от термостата (или не отводилось от образца к термостату), температура термостата, а потому и образца не изменяется. В зависимости от постановки эксперимента в образце могут поддерживаться постоянными и другие макроскопические параметры помимо температуры, например давление и число частиц или объём и число частиц.

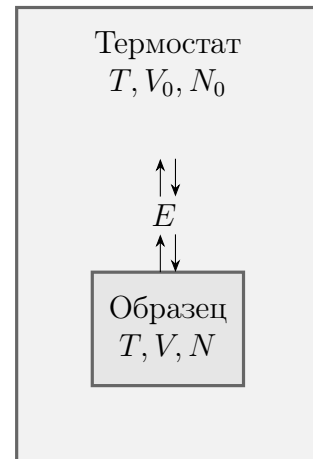


Рис. 1.3: Термостат и образец.

Наряду с микроканоническим ансамблем (заданное число частиц, энергия и объём) можно рассмотреть также *канонический ансамбль* — это набор систем с заданной температурой, объёмом и числом частиц. Энергия E разных систем в наборе или одной и той же системы в разные моменты времени уже не будет сохраняться: она является случайной величиной. Тем не менее, в состоянии термодинамического равновесия энергия близка к своему среднему значению и испытывает лишь небольшие флуктуации относительно него.

Мы постулируем, что для образца, находящегося в термодинамическом равновесии с термостатом, функция распределения образца зависит только от энергии микросостояния E и одного параметра — температуры, и равна (в дискретном случае)

$$w_n = A e^{-\beta E_n}, \quad (1.59)$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана, T — температура в кельвинах, n — индекс, нумерующий микросостояния, E_n — энергия микросостояния n ,

A — нормировочная постоянная. Распределение (1.59) называется *распределением Гиббса*. Распределение Гиббса применимо как к квантовым так и к классическим системам, в случае последних распределение Гиббса даёт выражение для функции распределения по импульсам и координатам:

$$w(p, q) = A e^{-\beta E(p, q)}. \quad (1.60)$$

Здесь $E(p, q)$ — энергия системы как функция от совокупности её координат и импульсов.

В случае дискретных микросостояний постоянная A определяется условием нормировки⁸:

$$\sum_n A e^{-\beta E_n} = 1, \quad (1.61)$$

поэтому

$$w(E_n) = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}. \quad (1.62)$$

Легко понять, что если все уровни энергии сдвинуть на одну и ту же величину, то от этого вероятность заполнения уровней не изменится. Таким образом, начало отсчёта энергии произвольно, и можно, например, отсчитывать её от низшего по энергии уровня E_{min} . Тогда при $T \rightarrow 0$ (соотв. $\beta \rightarrow \infty$) экспоненты $e^{-\beta E_n}$ для всех уровней энергии, кроме низшего стремятся к нулю, поэтому вероятность заполнения всех уровней, кроме низшего, стремится к нулю, а вероятность заполнения низшего уровня — к единице. Это выражает известный факт: при нулевой температуре система переходит в состояние с минимальной энергией. Напротив, пусть уровней энергии конечное число, и температура высока: $k_B T \gg E_{max}$, где E_{max} — наибольший по энергии уровень. Тогда все экспоненты в формуле (1.62) стремятся к единице, и вероятности заполнения всех уровней становятся одинаковыми.

1.3.1 Идеальный газ

Идеальным газом будем называть систему точечных не взаимодействующих друг с другом частиц⁹. Для того, чтобы задать микросостояние идеального газа, состоящего из N частиц, необходимо указать координаты и импульсы (или координаты и скорости) всех его частиц, то есть всего $6N$ переменных. В идеальном газе частицы не взаимодействуют друг с другом, поэтому энергия всего газа может быть записана в виде суммы кинетической и потенциальной энергии отдельных частиц:

$$E(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i), \quad (1.63)$$

где $\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i$ — импульс и радиус-вектор i -ой частицы, $\varepsilon_i(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i)$ — энергия i -ой частицы как функция от её импульса и радиуса-вектора. Подставляя это выражение в формулу распределения Гиббса (1.60), получим функцию распределения для всего газа:

$$w(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) = A \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_i(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) \right) = A \prod_{i=1}^N \exp \left(-\beta \varepsilon_i(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) \right). \quad (1.64)$$

Нам удалось представить функцию распределения всего газа в виде произведения функций, зависящих только от координат и импульсов отдельных частиц. В соответствии со

⁸Об условии нормировки в классическом случае речь пойдёт на семинаре ??.

⁹Если строго идеальный газ вывести из термодинамического равновесия, то он не сможет термализоваться (т. е. обратно прийти в термодинамическое равновесие) за счёт взаимодействия частиц. Термализация будет происходить только за счёт столкновения молекул со стенками, имеющими заданную температуру T . При этом соударения не могут быть абсолютно упругими, иначе фиксированной в газе будет энергия а не температура.

сказанным в разд. 1.1.4, это означает, что индивидуальная функция распределения по координатам и импульсам отдельной частицы, например, частицы с номером 1, равна

$$w_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1) = A_1 e^{-\beta \varepsilon_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1)}, \quad (1.65)$$

где A_1 — новая нормировочная постоянная. Функция распределения всего газа (1.64) равна произведению функций распределения отдельных частиц вида (1.65), как и должно быть, поскольку частицы представляют из себя независимые подсистемы.

1.3.2 Распределение молекул по высоте

Частным случаем распределения Гиббса является распределение молекул идеального нерелятивистского газа по высоте в однородном поле тяжести (или, вообще, в однородном поле). Энергия одной частицы равна сумме её кинетической и потенциальной энергий:

$$\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{p^2}{2m} + mgz. \quad (1.66)$$

Функция распределения для одной частицы равна

$$\begin{aligned} w(\mathbf{p}, \mathbf{r}) &= A \exp \left(-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + mgz \right) \right) = \\ &= A \exp \left(-\frac{\beta p^2}{2m} \right) \exp(-\beta mgz). \end{aligned} \quad (1.67)$$

Она представляется в виде произведения функций только от p и только от z , поэтому индивидуальная функция распределения величины z имеет вид

$$w_z(z) = A_z e^{-\beta mgz}, \quad (1.68)$$

где A_z — некоторая новая нормировочная постоянная.

Пусть частицы газа находятся в вертикальной трубке с площадью поперечного сечения S , а полное число частиц в трубке равно N (рис. 1.4). Выделим в трубке небольшой слой между уровнями высоты z и $z + dz$. С одной стороны, число частиц в этом слое должно быть равно $dN = n(z)S dz$, где $n(z)$ — локальная плотность числа частиц на высоте z . С другой стороны, в среднем¹⁰ доля от общего числа частиц, находящихся в слое dz , даётся распределением Гиббса: $dN/N = dw_z = \tilde{w}_0 e^{-\beta mgz} dz$. Приравнявая dN из этих двух выражений, находим

$$n(z) = n_0 e^{-\beta mgz}, \quad (1.69)$$

где $n_0 = NA_z/S$. Постоянная n_0 имеет очевидный смысл — это плотность числа частиц при $z = 0$. Распределение (1.68) носит название *распределение Больцмана*.

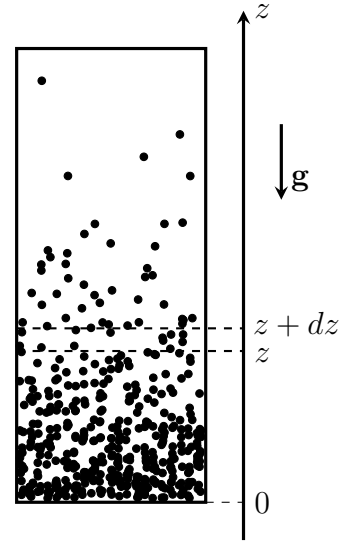


Рис. 1.4: Распределение молекул по высоте в однородном поле тяжести.

¹⁰Строго говоря из того, что вероятность одной частице иметь высоту в интервале dz равна dw_z , вовсе не следует, что доля от всего числа частиц dN/N , имеющих высоту в интервале dz , будет обязательно равна dw . Формально возможна ситуация, при которой все частицы находятся, например, вблизи потолка сосуда, хотя эта ситуация крайне маловероятна. Как мы увидим впоследствии, среднее (как и наиболее вероятное) значение доли частиц $\langle dN \rangle / N$ действительно равно dw_z , а относительная флуктуация доли числа частиц мала, если не только N , но и само dN велико.

1.4 Задачи с семинара

1.4.1 Двухуровневая система

Задача. Рассмотреть распределение Гиббса для двухуровневой системы (спин в магнитном поле, имеющий два уровня $-\mu B$ и μB). Найти вероятности заполнения нижнего и верхнего уровней, посчитать среднюю энергию в нескольких случаях: $T = 0$, $T \rightarrow \infty$, $T < 0$ (инверсия населённости). Посчитать теплоемкость такой системы как производную энергии по температуре, рассмотрев те же самые предельные случаи.

Точечный магнитный момент μ в однородном магнитном поле с индукцией \mathbf{B} обладает энергией

$$E = -\mu \cdot \mathbf{B} = -\mu B \cos \theta, \quad (1.70)$$

где θ — угол между направлением вектора индукции поля и направлением магнитного момента. В рамках квантовой теории поля показывается, что определённые частицы обладают собственным вращательным моментом (спином), не связанным с их орбитальным движением. Если частица заряжена, то этому спину соответствует определённый магнитный момент частицы μ ¹¹. Опять-таки, в квантовой механике показывается, что для случая спина $1/2$ проекция магнитного момента на направление магнитного поля может принимать только два значения $+\mu$ и $-\mu$ (в состояниях с определённой энергией). Поэтому и энергия спина в магнитном поле может принимать два значения

$$E_{\uparrow} = -\mu B, \quad E_{\downarrow} = \mu B. \quad (1.71)$$

(стрелка вверх — магнитный момент по полю, стрелка вниз — магнитный момент против поля). Таким образом, магнитный момент в магнитном поле является примером двухуровневой системы, то есть системы с двумя уровнями энергии.

Вероятность того, что в системе в равновесии при температуре T , частица окажется в состоянии с энергией E , задаётся распределением Гиббса

$$w(E) = A e^{-\beta E}, \quad (1.72)$$

где A — нормировочная постоянная, которую находим из соотношения $w(E_{\uparrow}) + w(E_{\downarrow}) = 1$ (частица должна находиться хотя бы в одном из двух разрешённых состояний), откуда

$$A = \frac{1}{e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}} = \frac{1}{2 \cosh(\beta \mu B)}. \quad (1.73)$$

Таким образом, вероятности заполнения двух уровней энергии таковы:

$$w(E_{\uparrow}) = \frac{e^{\beta \mu B}}{2 \cosh(\beta \mu B)}; \quad w(E_{\downarrow}) = \frac{e^{-\beta \mu B}}{2 \cosh(\beta \mu B)}. \quad (1.74)$$

Графики зависимости вероятностей заполнения от температуры представлены на рис. 1.5. Как и указывалось ранее, при $T \rightarrow +0$ вероятность заполнения уровня E_{\uparrow} стремится

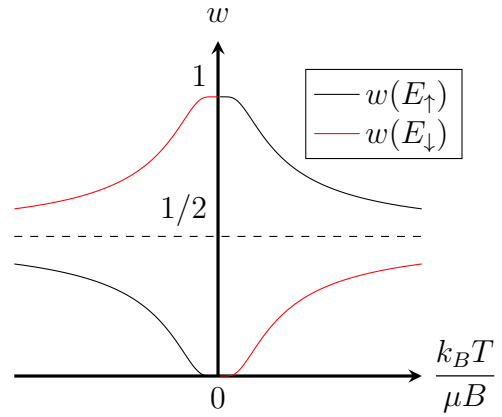


Рис. 1.5: К задаче 1.4.1: вероятности заполнения двух уровней энергии. Чёрная кривая — уровень ε_{\uparrow} , красная кривая — уровень энергии ε_{\downarrow} .

к единице, то есть все частицы ориентируются по полю, а при $T \rightarrow +\infty$ вероятности заполнения уровней сравниваются.

Среднюю энергию находим по общей формуле для среднего:

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= w(E_{\uparrow})E_{\uparrow} + w(E_{\downarrow})E_{\downarrow} = -\mu B A (e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}) = \\ &= -\mu B \tanh(\beta\mu B) = -\mu B \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right).\end{aligned}\quad (1.75)$$

Теплоёмкость на одну частицу можно вычислить как производную средней энергии частицы по температуре:

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\mu^2 B^2}{k_B T^2} \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)} = \left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)^2 \frac{k_B}{\cosh^2\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)}.\quad (1.76)$$

Графики зависимости средней энергии и теплоёмкости от температуры представлены на рис. 1.6. При $T \rightarrow +0$ средняя энергия стремится к $-\mu B$. Это можно понять уже потому, что при нулевой температуре вероятность найти частицу на нижнем по энергии уровне $w(E_{\uparrow})$ равна единице, то есть все частицы находятся на этом уровне, а потому $\langle E \rangle = -\mu B$. Напротив, в пределе $T \rightarrow \infty$, вероятности заполнения уровней сравниваются $w(E_{\uparrow}) = w(E_{\downarrow}) = 1/2$, а средняя энергия становится равной нулю. Наконец, формально рассмотрим и отрицательные температуры. При таких температурах на более высокоэнергетическом уровне находится больше частиц (инверсия заселённости), а средняя энергия оказывается больше нуля.

1.4.2 Квантовый гармонический осциллятор

Задача. Квантовый гармонический осциллятор — дискретная система эквидистантных уровней $E_n = \varepsilon(n + 1/2)$, в которой частица может занимать любой из уровней. Найти среднюю энергию и отдельно рассмотреть предел высоких температур.

¹¹Впрочем, незаряженные частицы также могут обладать собственным магнитным моментом, связанным с их внутренним устройством. Например, собственный магнитный момент нейтрального нейтрона составляет примерно (-0.685) от собственного магнитного момента положительно заряженного протона.

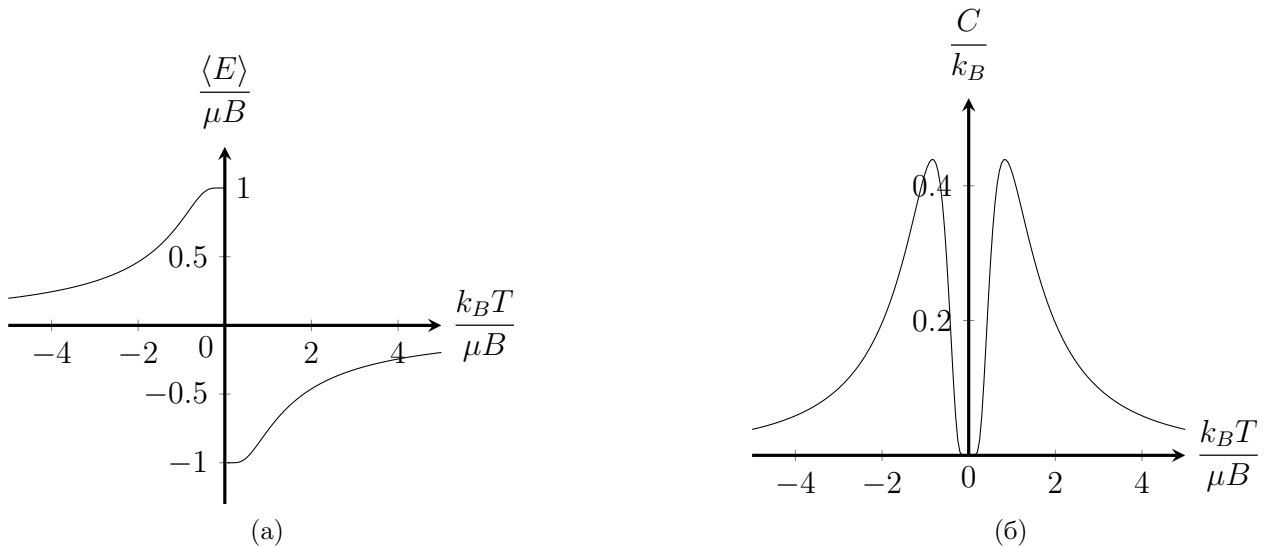


Рис. 1.6: К задаче 1.4.1. (а) Зависимость средней энергии от температуры; (б) зависимость теплоёмкости от температуры.

Уровни энергии квантового гармонического осциллятора задаются выражением

$$E_n = \varepsilon \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.77)$$

где $\varepsilon = \hbar\omega$, \hbar — приведённая постоянная Планка, ω — собственная частота осциллятора. В равновесии вероятность заполнения уровня энергии E_n даётся распределением Гиббса:

$$w(E_n) = A e^{-\beta E_n} = A e^{-\beta\varepsilon/2} e^{-\beta\varepsilon n}. \quad (1.78)$$

Из условия нормировки $\sum_{n=0}^{\infty} w(E_n) = 1$ следует

$$A = \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon(n+1/2)} \right)^{-1} = e^{\beta\varepsilon/2} (1 - e^{-\beta\varepsilon}). \quad (1.79)$$

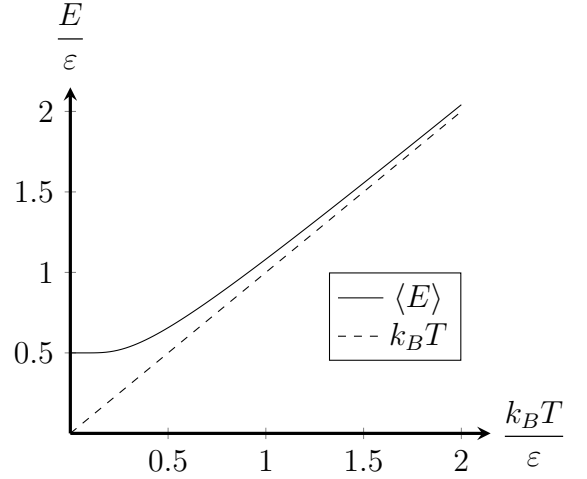


Рис. 1.7: К задаче 1.4.2: зависимость средней энергии от температуры.

Далее нам также понадобится выражение для суммы ряда $\sum n e^{-\alpha n}$, которое можно получить дифференцированием геометрической прогрессии $\sum e^{-\alpha n}$ по параметру. С одной стороны

$$\frac{d}{d\alpha} \sum_n e^{-\alpha n} = - \sum_n n e^{-\alpha n}. \quad (1.80)$$

С другой стороны,

$$\frac{d}{d\alpha} \sum_n e^{-\alpha n} = \frac{d}{d\alpha} \frac{1}{1 - e^{-\alpha}} = - \frac{e^{-\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})^2}. \quad (1.81)$$

Сравнивая правые части уравнений (1.80) и (1.81), получаем

$$\sum_n n e^{-\alpha n} = \frac{e^{-\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})^2}. \quad (1.82)$$

Вычислим теперь среднюю энергию:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} E_n w(E_n) = \underbrace{\frac{\varepsilon}{2} \sum_n w(E_n)}_1 + \varepsilon \sum_n n w(E_n) = \\ &= \frac{\varepsilon}{2} + \varepsilon A e^{-\beta\varepsilon/2} \sum_n n e^{-\beta\varepsilon n} = \frac{\varepsilon}{2} + \varepsilon \frac{(1 - e^{-\beta\varepsilon}) e^{-\beta\varepsilon}}{(1 - e^{-\beta\varepsilon})^2} = \\ &= \frac{\varepsilon}{2} + \varepsilon \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{2} + \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \frac{\varepsilon}{2} + \frac{\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) - 1}. \end{aligned} \quad (1.83)$$

График зависимости средней энергии от температуры приведён на рис. 1.7. При высоких температурах $\varepsilon \ll k_B T$, поэтому можно разложить экспоненту:

$$\langle E \rangle \approx \frac{\varepsilon}{2} + \frac{\varepsilon}{1 + \frac{\varepsilon}{k_B T} - 1} = \frac{\varepsilon}{2} + k_B T \approx k_B T. \quad (1.84)$$

Полезно сравнить полученное выражение с формулой (1.91) из задачи 1.4.3. Энергия классического осциллятора задаётся выражением

$$E(p, x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}. \quad (1.85)$$

Энергия квадратична по координате и по импульсу, поэтому по теореме о равнораспределении по степеням свободы средняя энергия в системе из классических осцилляторов в состоянии термодинамического равновесия должна быть равна $k_B T$. Таким образом, при больших температурах средняя энергия системы из квантовых осцилляторов совпадает со средней энергией системы классических осцилляторов.

1.4.3 Одномерное распределение Максвелла

Задача. Найти среднюю энергию одномерной частицы с законом дисперсии $\varepsilon(p) = p^2/(2m)$. Обратить внимание на полученный результат, фактически являющийся теоремой о равнораспределении энергии по степеням свободы.

Для одномерной частицы с законом дисперсии $\varepsilon(p) = p^2/(2m)$ плотность распределения по импульсам задаётся функцией

$$w(p) = A e^{-\beta\varepsilon(p)} = A \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right), \quad (1.86)$$

где нормировочная постоянная A определяется условием $\int w(p) dp = 1$:

$$A = \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) dp \right)^{-1}. \quad (1.87)$$

Средняя энергия вычисляется по общей формуле:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle = \frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} p^2 w(p) dp = \frac{1}{2m} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} p^2 e^{-\beta p^2/(2m)} dp}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p^2/(2m)} dp}. \quad (1.88)$$

В числителе и знаменателе подынтегральные функции чётные, поэтому мы можем каждый интеграл заменить удвоенным интегралом в пределах от 0 до $+\infty$ и сократить двойки. После этого в обоих интегралах сделаем замену $z = \beta p^2/(2m)$:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2m} \frac{2m}{\beta} \frac{\int_0^{\infty} z^{1/2} e^{-z} dz}{\int_0^{\infty} z^{-1/2} e^{-z} dz} = k_B T \frac{\int_0^{\infty} z^{1/2} e^{-z} dz}{\int_0^{\infty} z^{-1/2} e^{-z} dz}. \quad (1.89)$$

Проинтегрируем знаменатель по частям:

$$\int_0^{\infty} z^{-1/2} e^{-z} dz = 2 \int_0^{\infty} e^{-z} dz^{1/2} = \underbrace{2e^{-z} z^{1/2}}_0 \Big|_0^{\infty} + 2 \int_0^{\infty} z^{1/2} e^{-z} dz, \quad (1.90)$$

то есть мы получили удвоенный числитель. Таким образом,

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{k_B T}{2}. \quad (1.91)$$

Мы пришли к довольно важному результату (хотя и не доказали его в общем случае): если энергия квадратично зависит от какой-то переменной (координаты или импульса/скорости), то вклад в среднюю энергию от этой степени свободы равен $k_B T/2$. Это утверждение известно как *теорема о равнораспределении по степеням свободы*. Например, для одноатомного идеального газа в трёхмерном пространстве закон дисперсии имеет вид

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}, \quad (1.92)$$

поэтому средняя энергия равна

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (1.93)$$

1.4.4 Масса атмосферы

Задача. *Считая атмосферу изотермической, уравнение молекулярно-кинетической теории известным из школьного курса, найти массу атмосферы напрямую и через распределение Больцмана.*

Сначала найдём массу атмосферы “напрямую”: будем считать, что атмосфера представляет из себя небольшой сферический слой на поверхности Земли, который из-за влияния силы тяжести оказывает давление на поверхность, равное весу атмосферы, делённому на площадь поверхности Земли:

$$P_0 = \frac{Mg}{4\pi R^2} \quad (1.94)$$

(здесь $P_0 = 1 \text{ атм} = 10^5 \text{ Па}$ — давление на поверхности, M — масса атмосферы, $R = 6400 \text{ км}$ — радиус Земли). Выражая отсюда массу, получаем

$$M = \frac{4\pi R^2}{g} P_0. \quad (1.95)$$

Теперь получим выражение для массы, основываясь на распределении молекул по высоте. Атмосфера состоит из различных газов (азот, кислород, водяные пары и т. д.), каждый из которых обладает определённой плотностью числа частиц n_i и массовой плотностью ρ_i . Массу атмосферы можно вычислить, интегрируя плотность воздуха по окружающему Землю пространству (рис. 1.8):

$$M = \int_{r>R} \rho(r) dV, \quad (1.96)$$

где r — расстояние до центра Земли, R — радиус Земли. Плотность ρ можно представить в виде суммы плотностей отдельных газов, которые в изотермической¹² атмосфере распределены по Больцману (формула (1.69)):

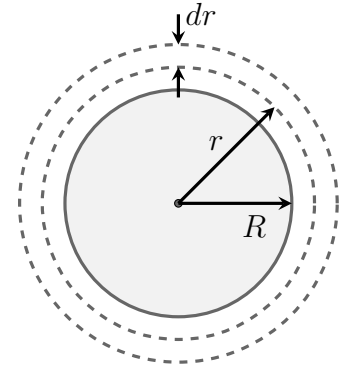


Рис. 1.8: К задаче 1.4.4.

$$\rho = \sum_i \rho_i = \sum_i m_i n_i = \sum_i m_i n_i(0) \exp\left(-\frac{m_i g z}{k_B T}\right). \quad (1.97)$$

Здесь m_i — масса молекулы, $n_i = n_i(z)$ — плотность числа частиц i -го сорта газа. Подставляя это выражение в (1.96) и учитывая, что элемент объёма равен $dV = 4\pi r^2 dr$ (объём

¹²Строго говоря, в реальной атмосфере температура падает с высотой (примерно на 7°C на каждый километр), но в задаче просят пренебречь этим эффектом.

сферы толщиной dr и внутренним радиусом r), находим

$$M = \sum_i m_i n_i(0) \int_R^\infty 4\pi r^2 \exp\left(-\frac{m_i g(r-R)}{k_B T}\right) dr. \quad (1.98)$$

Характерный масштаб $a_i = k_B T / (m_i g)$, на котором изменяется показатель экспоненты, много меньше радиуса Земли¹³, поэтому мы можем заменить под интегралом $4\pi r^2$ на $4\pi R^2$:

$$M = \sum_i 4\pi R^2 m_i n_i(0) \int_0^\infty \exp\left(-\frac{m_i g z}{k_B T}\right) dz = \frac{4\pi R^2}{g} \sum_i n_i(0) k_B T. \quad (1.100)$$

Каждый из газов подчиняется уравнению Менделеева-Клапейрона

$$P_i = n_i k_B T, \quad (1.101)$$

а полное давление P_0 равно сумме парциальных давлений всех газов (закон Дальтона), поэтому

$$M = \frac{4\pi R^2}{g} \sum_i P_i(0) = \frac{4\pi R^2}{g} P_0. \quad (1.102)$$

Получилось то же выражение, что и при более простом вычислении. Подставим численные значения:

$$M = \frac{4\pi \cdot 6,4^2 \cdot 10^{12} \text{ м}^2}{10 \text{ м/с}^2} 10^5 \text{ Па} \approx 5,1 \cdot 10^{18} \text{ кг}. \quad (1.103)$$

¹³В самом деле, даже для самого лёгкого газа H_2

$$a = \frac{k_B T}{m g} \sim \frac{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{2 \cdot 1,7 \cdot 10^{-27} \cdot 10} \sim 10^5 \text{ м} = 100 \text{ км} \ll R, \quad (1.99)$$

поэтому можно считать атмосферный слой тонким по сравнению с радиусом земли. Аналогично, в качестве потенциальной энергии частицы в поле тяжести Земли мы используем упрощённую формулу $V(z) = mgz$ вместо точного выражения

$$V(z) = -G \frac{M_e m}{(R+z)^2}$$

(M_e — масса Земли), поскольку они слабо отличаются в слое атмосферы.

2 Распределение Максвелла

2.1 Гамма-функция Эйлера

В статистической физике часто приходится вычислять интегралы вида

$$I_s(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^s dx, \quad (2.1)$$

где $\alpha > 0$ — действительная постоянная; показатель степени s принимает целые или полуцелые значения ($s = -1/2, 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$).

2.1.1 Гауссов интеграл

Для начала вычислим интеграл для частного случая $s = 0$. Поскольку подынтегральная функция чётная по x , можно написать:

$$2I_0(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx. \quad (2.2)$$

Возведём удвоенный интеграл в квадрат:

$$(2I_0(\alpha))^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy = \int_{(x,y) \in \mathbb{R}^2} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy. \quad (2.3)$$

Здесь $dx dy$ — это элемент площади dS в двумерном пространстве. Перейдём к полярным координатам $x = r \cos \varphi$, $y = r \sin \varphi$. Поскольку $x^2 + y^2 = r^2$, то подынтегральная функция не зависит от угла φ , и dS можно заменить на $2\pi r dr$ (площадь кольца с внутренним радиусом r и толщиной dr):

$$(2I_0(\alpha))^2 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha r^2} 2\pi r dr = \pi \int_0^{\infty} e^{-\alpha r^2} dr^2 = \frac{\pi}{\alpha} \int_0^{\infty} e^{-z^2} dz^2 = \frac{\pi}{\alpha}, \quad (2.4)$$

откуда

$$I_0(\alpha) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (2.5)$$

Интеграл в бесконечных пределах $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\pi/\alpha}$ носит название *гауссова* интеграла.

2.1.2 Гамма-функция

Для вычисления интегралов вида (2.1) удобно будет ввести *гамма-функцию Эйлера*:

$$\Gamma(s) \equiv \int_0^{\infty} e^{-x} x^{s-1} dx. \quad (2.6)$$

Внося x^{s-1} под знак дифференциала и интегрируя по частям, получим

$$\Gamma(s) = \int_0^{\infty} e^{-x} \frac{dx^s}{s} = \frac{1}{s} \left(e^{-x} x^s \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-x} x^s dx \right) = \frac{\Gamma(s+1)}{s}, \quad (2.7)$$

откуда получаем следующее свойство:

$$\Gamma(s+1) = s\Gamma(s). \quad (2.8)$$

Легко вычислить $\Gamma(1)$:

$$\Gamma(1) = \int_0^{\infty} e^{-x} dx = 1. \quad (2.9)$$

Далее, если n — целое, то

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n) = n(n-1)\Gamma(n-1) = \dots = n(n-1)\dots 2 \cdot 1 \cdot \Gamma(1) = n! \quad (2.10)$$

Итак, для целых n гамма-функция однозначно связана с факториалом $\Gamma(n+1) = n!$.

Значения Гамма-функции при полуцелых s находим с использованием формулы (2.5):

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} e^{-t} \frac{dt}{\sqrt{t}} = 2 \int_0^{\infty} e^{-z^2} dz = 2 I_0(1) = \sqrt{\pi}. \quad (2.11)$$

Чтобы вычислить $\Gamma(3/2)$, $\Gamma(5/2)$, и т. д., можно воспользоваться свойством (2.8):

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}; \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \dots \quad (2.12)$$

Наконец, для вычисления исходного интеграла $I_s(\alpha)$ производим замену $z = \alpha x^2$, и получаем

$$I_s(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^s dx = \frac{1}{2\sqrt{\alpha^{s+1}}} \int_0^{\infty} e^{-z} z^{(s-1)/2} dz = \frac{1}{2\sqrt{\alpha^{s+1}}} \Gamma\left(\frac{s+1}{2}\right). \quad (2.13)$$

2.1.3 Метод Лапласа*

С использованием Гауссова интеграла можно развить т. н. *метод Лапласа* или *метод перевала* для приближённого вычисления интегралов вида

$$I = \int_a^b e^{\lambda \varphi(x)} dx. \quad (2.14)$$

Здесь $\lambda \gg 1$ а функция $\varphi(x)$ имеет единственный максимум в точке x_0 , принадлежащей интервалу (a, b) . Кроме того, предполагается, что пределы интегрирования a и b достаточно удалены от точки x_0 (смысл словосочетания “достаточно удалены” будет указан в дальнейшем).

Разложим функцию $\varphi(x)$ в ряд Тейлора в окрестности точки x_0 с точностью до членов второго порядка по $(x - x_0)$:

$$\varphi(x) \approx \varphi(x_0) + \frac{\varphi''(x_0)}{2} (x - x_0)^2 = \varphi(x_0) - \frac{|\varphi''(x_0)|}{2} (x - x_0)^2. \quad (2.15)$$

Мы учли, что x_0 — точка максимума функции $\varphi(x)$, поэтому $\varphi'(x_0) = 0$ и $\varphi''(x_0) < 0$. Теперь можно конкретизировать требования к удалённости пределов интегрирования от x_0 . Во-первых, точки a и b должны быть удалены от x_0 настолько, чтобы область, в которой

справедливо разложение (2.15), лежала внутри интервала (a, b) . Во-вторых, будем считать, что на границах интервала (a, b) второе слагаемое в разложении (2.15), умноженное на λ , достаточно велико по модулю, то есть

$$\lambda|\varphi''(x_0)|(a - x_0)^2 \gg 1; \quad \lambda|\varphi''(x_0)|(b - x_0)^2 \gg 1. \quad (2.16)$$

С учётом сделанных выше предположений, можно подставить разложение (2.15) в (2.14) и заменить пределы интегрирования на бесконечные, так как интеграл набирается в основном вблизи $x = x_0$. Это и позволит нам получить приближённое значение интеграла:

$$I \approx e^{\lambda\varphi(x_0)} \int \exp\left(-\frac{\lambda|\varphi''(x_0)|}{2}(x - x_0)^2\right) dx = \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda|\varphi''(x_0)|}} e^{\lambda\varphi(x_0)}. \quad (2.17)$$

2.1.4 Формула Стирлинга*

В качестве примера применения метода перевала, получим значение Гамма-функции при больших $s \gg 1$, для чего запишем выражение для $\Gamma(s + 1)$ и выполним под интегралом замену $x = sy$:

$$\Gamma(s + 1) = \int_0^\infty x^s e^{-x} dx = s \cdot s^s \int_0^\infty y^s e^{-sy} dy = s \cdot s^s \int_0^\infty e^{s(\ln y - y)} dy. \quad (2.18)$$

Показатель экспоненты $s(\ln y - y)$ имеет единственный максимум при $y = 1$, поэтому к указанному интегралу можно применить метод Лапласа:

$$\Gamma(s + 1) \approx ss^s \sqrt{\frac{2\pi}{s}} \left| \frac{d^2}{dy^2} (\ln y - y) \right|^{-1/2} \Big|_{y=1} e^{-s} = \sqrt{2\pi s} \left(\frac{s}{e} \right)^s. \quad (2.19)$$

Эту формула известна как *формула Стирлинга*. Её часто записывают в ином виде:

$$\ln \Gamma(s + 1) \approx \frac{1}{2} \ln(2\pi s) + (s - 1) \ln s. \quad (2.20)$$

2.2 Распределение Максвелла

2.2.1 Распределение по вектору скорости

Состояние частицы идеального газа характеризуется тремя координатами (x, y, z) и тремя проекциями скорости (v_x, v_y, v_z) (или тремя координатами и тремя проекциями импульса (p_x, p_y, p_z)). Будем считать, что идеальный газ находится в сосуде объёма V , а внешних полей в сосуде нет. Если частица нерелятивистская, то её энергия равна $\varepsilon(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = mv^2/2$, поэтому функция распределения частицы имеет вид:

$$w(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = \begin{cases} A_1 e^{-\beta mv^2/2}, & \text{частица находится в сосуде;} \\ 0, & \text{иначе,} \end{cases} \quad (2.21)$$

где A_1 — нормировочная постоянная. Функция распределения представляется в виде произведения функции только от координат и только от скоростей, поэтому распределение только по скоростям имеет вид

$$w_{\mathbf{v}}(\mathbf{v}) = A_{\mathbf{v}} e^{-\beta mv^2/2}, \quad (2.22)$$

где $A_{\mathbf{v}}$ — новая нормировочная постоянная. Распределение (2.22) называется распределением по вектору скорости.

Ещё раз заострим внимание на смысле распределения по вектору скорости. Вектор скорости может быть представлен в виде $\mathbf{v} = v_x \mathbf{e}_x + v_y \mathbf{e}_y + v_z \mathbf{e}_z$, где v_x, v_y, v_z — проекции скорости на координатные оси, $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ — координатные орты (рис. 2.1). Выделим вблизи конца вектора \mathbf{v} небольшой прямоугольный параллелепипед со сторонами dv_x, dv_y, dv_z , параллельными координатным осям. Объём прямоугольного параллелепипеда обозначим через $d^3v = dv_x dv_y dv_z$. Поскольку $w_{\mathbf{v}}(\mathbf{v})$ — это плотность распределения вероятности, то величина $dw_{\mathbf{v}} = w_{\mathbf{v}}(\mathbf{v}) d^3v$ — это **вероятность того, что конец вектора скорости отдельной частицы попадает в указанный прямоугольный параллелепипед**.

Как видно из формулы (2.22), плотность распределения по вектору скорости максимальна при $\mathbf{v} = 0$, то есть наиболее вероятное значение вектора скорости равно нулевому вектору. Как мы увидим ниже, это вовсе не означает, что наиболее вероятный модуль скорости также равен нулю. На рис. 2.1 плотность распределения по вектору скорости изображена при помощи серых точек. В тех местах, где плотность распределения больше, точки расположены более плотно.

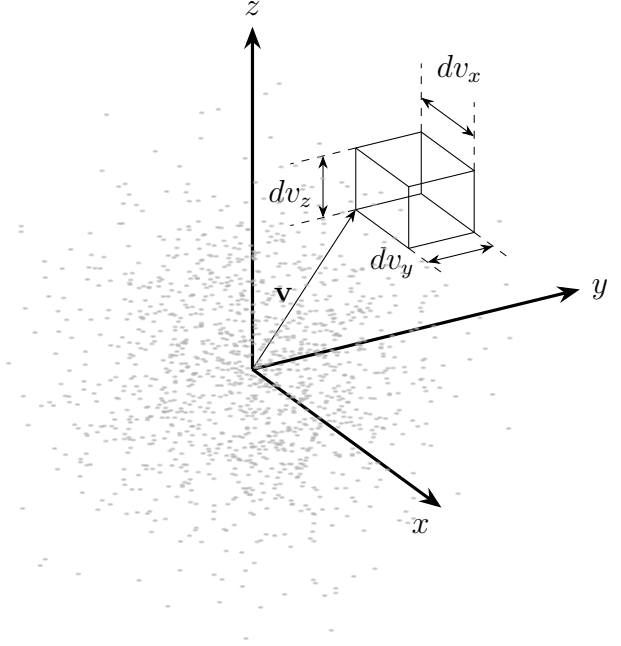


Рис. 2.1: К распределению по вектору скорости.

2.2.2 Распределение по проекции скорости

Функция $w_{\mathbf{v}}(\mathbf{v})$ — это совместная плотность вероятности трёх случайных величин — проекций скорости v_x, v_y, v_z . Поскольку $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, то и функция распределения по вектору скорости может быть представлена в виде

$$w_{\mathbf{v}}(\mathbf{v}) = A_{\mathbf{v}} \exp\left(-\beta \frac{mv^2}{2}\right) = A_{\mathbf{v}} \exp\left(-\beta \frac{mv_x^2}{2}\right) \exp\left(-\beta \frac{mv_y^2}{2}\right) \exp\left(-\beta \frac{mv_z^2}{2}\right). \quad (2.23)$$

Опять мы получили функцию распределения в виде произведения трёх функций только от v_x , только от v_y , и только от v_z , поэтому индивидуальная функция распределения только по одной из проекций, например по v_x , равна

$$w_{v_x}(v_x) = A_{v_x} \exp\left(-\beta \frac{mv_x^2}{2}\right), \quad (2.24)$$

где A_{v_x} — нормировочная постоянная для распределения по проекции v_x . Распределение вида (2.24) называется *распределением по проекции скорости*. В силу симметрии всех трёх направлений понятно, что нормировочные постоянные $A_{v_x}, A_{v_y}, A_{v_z}$ равны друг другу, а в силу того, что $w_{\mathbf{v}}(\mathbf{v}) = w_{v_x}(v_x) w_{v_y}(v_y) w_{v_z}(v_z)$, ясно также, что

$$A_{v_x} = A_{v_y} = A_{v_z} = \sqrt[3]{A_{\mathbf{v}}}. \quad (2.25)$$

Распределение по любой из проекций нормировано на единицу:

$$\int_{-\infty}^{\infty} A_{v_x} \exp\left(-\beta \frac{mv_x^2}{2}\right) dv_x = 1, \quad (2.26)$$

откуда находим, с использованием (2.5), значение нормировочной постоянной:

$$A_{v_x} = \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\beta \frac{mv_x^2}{2} \right) dv_x \right)^{-1} = \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}} \right)^{-1} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2}. \quad (2.27)$$

Запишем окончательные формулы для распределений по проекции и по вектору скорости:

$$w_{v_x}(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right); \quad (2.28)$$

$$w_{\mathbf{v}}(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T} \right). \quad (2.29)$$

2.2.3 Распределение по модулю скорости и по углам

Задать вектор скорости отдельной частицы можно не только с помощью трёх проекций на оси прямоугольной декартовой системы координат, но и с помощью сферических координат в пространстве скоростей: модуля скорости \mathbf{v} , азимутального угла θ и полярного угла φ (рис. 2.2). Напомним, что переход от декартовых к сферическим координатам осуществляется по формулам

$$v_x = v \sin \theta \cos \varphi, \quad (2.30a)$$

$$v_y = v \sin \theta \sin \varphi, \quad (2.30б)$$

$$v_z = v \cos \theta. \quad (2.30в)$$

Элемент объёма в сферических координатах:

$$d^3v = v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi. \quad (2.31)$$

В соответствии с разд. 1.1.5, распределение по модулю скорости и углам задаётся формулой

$$w_{v,\theta,\varphi}(v, \theta, \varphi) = w_{v_x} w_{v_y} w_{v_z} \left| \frac{\partial(v_x, v_y, v_z)}{\partial(v, \theta, \varphi)} \right| = A_{\mathbf{v}} e^{-\beta mv^2/2} v^2 \sin \theta. \quad (2.32)$$

Вычислим индивидуальную функцию распределения только по модулю скорости:

$$w_v(v) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta w_{v,\theta,\varphi}. \quad (2.33)$$

Интегрирование по углам даёт множитель 4π , и мы получаем

$$w_v(v) = 4\pi A_{\mathbf{v}} e^{-\beta mv^2/2} v^2. \quad (2.34)$$

Это выражение называется *распределением по модулю скорости*. С учётом значения нормировочной постоянной:

$$w_v(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) v^2. \quad (2.35)$$

Все указанные выше распределения (распределение по вектору, по проекциям и по модулю скорости) носят название “*распределений Максвелла*”. Распределения по проекции для разных температур показаны на рис. 2.3а, а распределения по модулю скорости для разных температур показаны на рис. 2.3б.

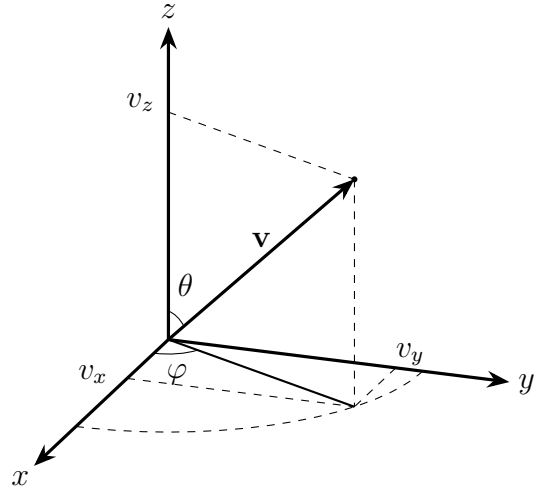


Рис. 2.2: Полярные координаты.

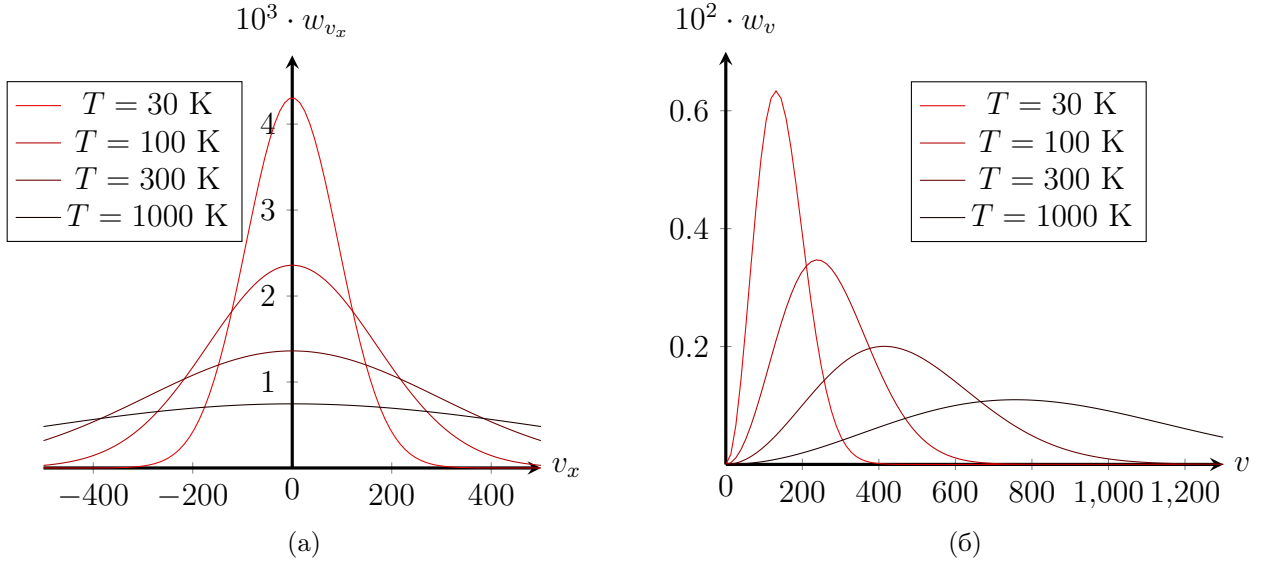


Рис. 2.3: Распределение Максвелла по проекции скорости (а) и по модулю скорости (б) для разных значений температуры и массы газа $m = 29$ а.е.м.. При более высоких температурах колокол становится более широким, но значение в максимуме уменьшается, так как площадь под кривой должна остаться равной 1.

2.2.4 Наиболее вероятная скорость и средние скорости

Наиболее вероятное значение модуля скорости можно определить, находя максимум плотности вероятности:

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(e^{-\beta m v^2 / 2} v^2 \right) = e^{-\beta m v^2 / 2} (2v - \beta m v^3) = 0, \quad (2.36)$$

откуда¹⁴

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2}{\beta m}} = \sqrt{\frac{2 k_B T}{m}}. \quad (2.37)$$

Вычислим среднее от v^n по распределению Максвелла, которое понадобится в дальнейшем. Имеем (с использованием формулы (2.13))

$$\langle v^n \rangle = \frac{\int_0^\infty e^{-\beta m v^2 / 2} v^{2+n} dv}{\int_0^\infty e^{-\beta m v^2 / 2} v^2 dv} = \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{2}{\beta m} \right)^{\frac{n+3}{2}} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right)}{\frac{1}{2} \left(\frac{2}{\beta m} \right)^{3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} = \left(\frac{2}{\beta m} \right)^{n/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right). \quad (2.38)$$

В частности,

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi \beta m}} \Gamma(2) = \sqrt{\frac{8}{\pi \beta m}} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}; \quad (2.39)$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi} \beta m} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{4}{\sqrt{\pi} \beta m} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} = \frac{3 k_B T}{m}. \quad (2.40)$$

Среднеквадратичной скоростью называют корень из среднего квадрата скорости¹⁵:

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}. \quad (2.41)$$

¹⁴Индекс mp — от англ. most probable.

¹⁵Индекс rms — от англ. root mean square.

Из формулы для $\langle v^2 \rangle$ непосредственно следует формула для среднего значения энергии

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3 k_B T}{2}, \quad (2.42)$$

как и должно быть по теореме о равномерном распределении.

2.2.5 Распределение по импульсу и по энергии

Зная распределение по вектору скорости, мы можем легко вычислить распределение по вектору импульса. Пусть $d^3 w_p$ — вероятность того, что импульс отдельной частицы попадает в интервал $d^3 p = dp_x dp_y dp_z$. Так как импульс и скорость связаны формулами $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, то указанная вероятность равна вероятности того, что скорость частицы попадает в интервал $d^3 v = dv_x dv_y dv_z = (dp_x/m)(dp_y/m)(dp_z/m) = d^3 p/m^3$:

$$d^3 w_p = A_{\mathbf{v}} e^{-\beta m v^2/2} d^3 v = \frac{A_{\mathbf{v}}}{m^3} e^{-\beta p^2/(2m)} d^3 p = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right) d^3 p. \quad (2.43)$$

Распределение по модулю импульса dw_p можно получить так же, как мы получили распределение по модулю скорости, переходя к сферическим координатам в импульсном пространстве и интегрируя по углам:

$$dw_p = \frac{4\pi w_0}{m^3} e^{-\beta p^2/(2m)} d^3 p = \frac{4\pi}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right) p^2 dp. \quad (2.44)$$

Распределение по энергии также можно получить из распределения по модулю скорости. Вероятность dw_ε того, что энергия частицы лежит в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$, равна вероятности того, что её скорость лежит в интервале $(v, v + dv)$, где $v = \sqrt{2\varepsilon/m}$ и $dv = (\partial v/\partial \varepsilon)d\varepsilon = d\varepsilon/\sqrt{2m\varepsilon}$. Итак,

$$dw_\varepsilon = 4\pi w_0 e^{-\beta m v^2/2} v^2 dv = 4\pi w_0 e^{-\beta \varepsilon} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m^3}} d\varepsilon = 2\pi \sqrt{\frac{\varepsilon}{(\pi k_B T)^3}} e^{-\varepsilon/(k_B T)} d\varepsilon. \quad (2.45)$$

2.2.6 Распределение по относительным скоростям*

Рассмотрим теперь газ, состоящий из двух сортов частиц массами m и m' . Выделим одну частицу первого сорта и обозначим её скорость \mathbf{v} , и одну частицу второго сорта со скоростью \mathbf{v}' . Относительная скорость двух частиц равна $\mathbf{v}_r = \mathbf{v} - \mathbf{v}'$. Найдём распределение по относительным скоростям, то есть вероятность того, что относительная скорость произвольной частицы первого сорта и частицы второго сорта попадает в интервал $d^3 v_r$, а также распределение по скоростям центра масс пары частиц, то есть вероятность того, что скорость центра масс двух частиц попадает в интервал $d^3 v_c$.

Поскольку скорости двух частиц не зависят друг от друга, вероятность найти первую частицу в интервале скоростей $d^3 v$, а вторую частицу в интервале $d^3 v'$ даётся произведением максвелловских распределений для каждой из частиц в отдельности:

$$d^6 w_{v,v'} = \left(\frac{\sqrt{mm'}}{2\pi k_B T}\right)^3 \exp\left(-\frac{mv^2 + m'v'^2}{2k_B T}\right) d^3 v d^3 v'. \quad (2.46)$$

Введём следующие величины: $M = m + m'$ — суммарная масса частиц, $\mu = mm'/(m + m')$ — приведённая масса двух частиц, $\mathbf{v}_c = (m\mathbf{v} + m'\mathbf{v}')/(m + m')$ — скорость центра масс. Согласно теореме Кёнига, кинетическую энергию двух частиц можно представить в виде

$$\frac{mv^2}{2} + \frac{m'v'^2}{2} = \frac{Mv_c^2}{2} + \frac{\mu v_r^2}{2}. \quad (2.47)$$

Далее, элемент объёма в пространстве скоростей при переходе от переменных $(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$ к $(\mathbf{v}_c, \mathbf{v}_r)$ преобразуется согласно соотношению

$$d^3v d^3v' = |\det J| d^3v_c d^3v_r, \quad (2.48)$$

где J — матрица Якоби перехода от старых переменных к новым. Покажем, что её определитель равен единице. В самом деле, матрица J — это матрица 6×6 , которую можно представить в виде блочной матрицы из четырёх блоков 3×3 :

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{v}_r} & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{v}_c} \\ \frac{\partial \mathbf{v}'}{\partial \mathbf{v}_r} & \frac{\partial \mathbf{v}'}{\partial \mathbf{v}_c} \end{pmatrix} \quad (2.49)$$

Выражая обратно \mathbf{v} и \mathbf{v}' через \mathbf{v}_r и \mathbf{v}_c по формулам

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_c + \frac{\mu}{m} \mathbf{v}_r; \quad \mathbf{v}' = \mathbf{v}_c - \frac{\mu}{m'} \mathbf{v}_r, \quad (2.50)$$

находим

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\mu}{m} I_3 & I_3 \\ -\frac{\mu}{m'} I_3 & I_3 \end{pmatrix}, \quad (2.51)$$

где I_3 — единичная матрица 3×3 . Определитель этой матрицы легко находится:

$$\det J = \frac{1}{(mm')^3} \begin{vmatrix} \mu I_3 & m I_3 \\ -\mu I_3 & m' I_3 \end{vmatrix} = \frac{1}{(mm')^3} \begin{vmatrix} \mu I_3 & m I_3 \\ 0 & (m+m') I_3 \end{vmatrix} = \left(\frac{\mu(m+m')}{mm'} \right)^3 = 1. \quad (2.52)$$

Итак, можно переписать формулу (2.46) в виде:

$$d^6w_{v,v'} = \left(\frac{\sqrt{mm'}}{2\pi k_B T} \right)^3 \exp \left(-\frac{M v_c^2}{2k_B T} - \frac{\mu v_r^2}{2k_B T} \right) d^3v_c d^3v_r. \quad (2.53)$$

Чтобы найти распределение только по относительной скорости (скорость центра масс частиц может быть любой), проинтегрируем полученное выражение по всем возможным v_c , сразу переходя к интегралу по модулю скорости:

$$\begin{aligned} d^3w_{v_r} &= \left(\frac{\sqrt{mm'}}{2\pi k_B T} \right)^3 \exp \left(-\frac{\mu v_r^2}{2k_B T} \right) d^3v_r \int_0^\infty \exp \left(-\frac{M v_c^2}{2k_B T} \right) 4\pi v_c^2 dv_c = \\ &= \left(\frac{\sqrt{mm'}}{2\pi k_B T} \right)^3 \exp \left(-\frac{\mu v_r^2}{2k_B T} \right) d^3v_r \left(\frac{2\pi k_B T}{M} \right)^{3/2} = \\ &= \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\mu v_r^2}{2k_B T} \right) d^3v_r. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Как мы видим, плотность распределения по относительной скорости совпадает с формулой обычного распределения Максвелла для отдельной частицы (2.29) с точностью до замены $m \rightarrow \mu$, $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}_r$. Средний модуль относительной скорости будет равен

$$\langle v_r \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}. \quad (2.55)$$

В частности, если две частицы одного и того же сорта, то $\mu = m/2$, поэтому $\langle v_r \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$, где $\langle v \rangle$ — средний модуль скорости одной частицы.

Аналогично можно было бы найти и распределение по скорости центра масс (при любой относительной скорости):

$$\begin{aligned} d^3 w_{v_c} &= \left(\frac{\sqrt{mm'}}{2\pi k_B T} \right)^3 \exp \left(-\frac{M v_c^2}{2k_B T} \right) d^3 v_c \int_0^\infty \exp \left(-\frac{\mu v_r^2}{2k_B T} \right) 4\pi v_r^2 dv_r = \\ &= \left(\frac{mm'}{2\pi k_B T} \right)^3 \exp \left(-\frac{M v_c^2}{2k_B T} \right) d^3 v_c \left(\frac{2\pi k_B T}{\mu} \right)^{3/2} = \\ &= \left(\frac{M}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{M v_c^2}{2k_B T} \right) d^3 v_c. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Плотность распределения снова аналогична формуле распределения Максвелла для одной частицы (2.29) с заменой $m \rightarrow M$, $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}_c$. Средний модуль скорости центра масс будет равен

$$\langle v_c \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}}. \quad (2.57)$$

В частности, для двух частиц одного сорта $M = 2m$, поэтому $\langle v_c \rangle = \langle v \rangle / \sqrt{2}$, где $\langle v \rangle$ — средний модуль скорости одной частицы.

2.3 Плотность потока частиц. Число соударений со стенкой

2.3.1 Определение плотности потока

Отвлечёмся на время от распределения Максвелла. Пусть все частицы газа движутся с одной и той же скоростью \mathbf{v} , однородно распределены в пространстве, а число таких частиц в единице объёма равно n . Выделим единичную площадку dS , перпендикулярную вектору скорости \mathbf{v} . За время dt через неё пройдут все частицы, находившиеся от площадки не дальше, чем на расстоянии $dl = vdt$, а потому число частиц, прошедших через площадку за время dt (рис. 2.4а), равно числу частиц в объёме $dV = dS \cdot dl$:

$$dN = n dV = n dS dl = nv dS dt. \quad (2.58)$$

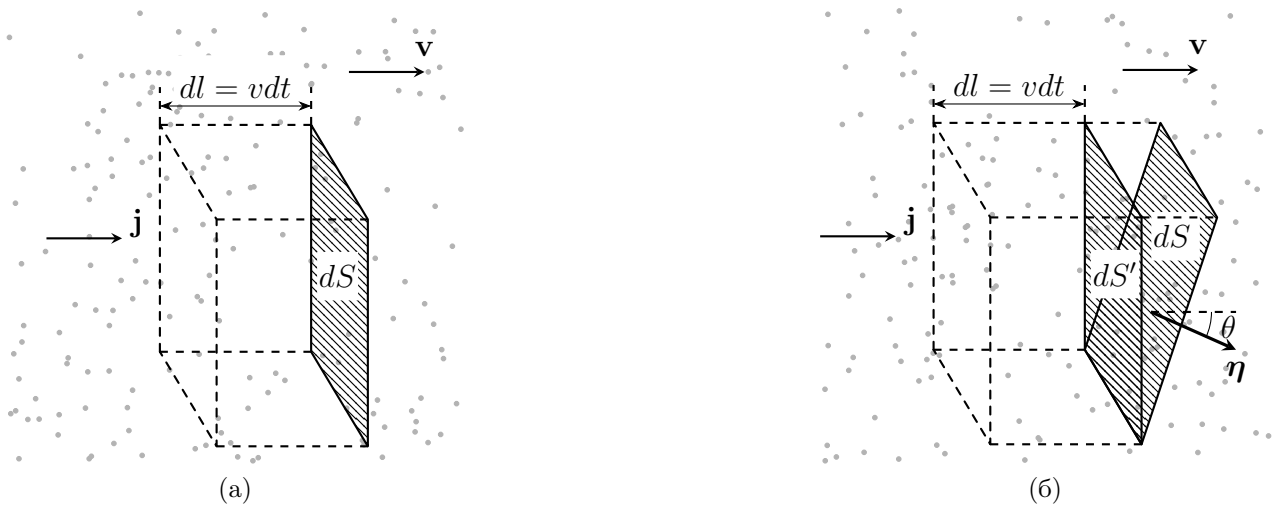


Рис. 2.4: К определению числа столкновений с единичной площадкой. (а) Площадка нормальна к падающему потоку; (б) Площадка наклонена к потоку.

Введём векторную величину — *плотность потока частиц* $\mathbf{j} = n \cdot \mathbf{v}$. Вектор \mathbf{j} сонаправлен с вектором скорости частиц, и численно равен числу частиц, пересекающих в единицу времени единичную площадку, перпендикулярную направлению скорости. С помощью вектора \mathbf{j} можно переписать выражение для dN в виде

$$dN = j dS dt. \quad (2.59)$$

Если поток частиц падает на площадку не нормально, а под некоторым углом θ к нормали $\boldsymbol{\eta}$ (рис. 2.46), то площадку dS за время dt пересечёт столько же частиц, сколько пересекает нормальную к потоку площадку $dS' = dS \cos \theta$ за то же время dt , поэтому

$$dN = n v_0 \cos \theta dS dt = j_\eta dS dt, \quad (2.60)$$

где $j_\eta = \mathbf{j} \cdot \boldsymbol{\eta} = j \cos \theta$ — проекция плотности потока на нормаль к площадке dS .

2.3.2 Среднее число соударений

Пусть теперь все частицы газа не имеют одну и ту же скорость, но распределены с каким-то изотропным, то есть зависящим только от модуля скорости, распределением вида

$$d^3w = w(v) d^3v. \quad (2.61)$$

Это может быть как распределение Максвелла, так и любое другое изотропное распределение. Будем считать, что распределение частиц по пространству по-прежнему однородно (то есть плотность числа частиц n не зависит от \mathbf{r}). В единичном объёме число частиц, обладающих скоростями в интервале $d^3v = dv_x dv_y dv_z$, в среднем равно

$$dn = n w(v) d^3v, \quad (2.62)$$

n — плотность числа всех частиц. Плотность потока частиц со скоростями в интервале d^3v равна

$$d\mathbf{j} = \mathbf{v} dn = \mathbf{v} n w(v) d^3v. \quad (2.63)$$

Часто оказывается важным знать число соударений частиц с площадкой dS на поверхности стенок сосуда за время dt . Его можно вычислить как интеграл от $dS dt \cdot dj_n$ по всем возможным направлениям скорости. При этом нужно учитывать только те направления скорости, у которых нормальная компонента к площадке больше нуля (частицы, у которых нормальная компонента скорости к площадке меньше нуля, с ней не столкнутся, а будут, наоборот, от неё улетать):

$$dN = dS dt \int_{v_n > 0} dj_n. \quad (2.64)$$

(здесь v_n — нормальная к площадке компонента скорости). Пусть, для определённости, площадка перпендикулярна оси z , тогда нам нужно учесть только частицы, проекция скорости которых на ось z положительна:

$$dN = dS dt \int_{v_z > 0} dj_z = dS dt n \int_{v_z > 0} v_z w(v) d^3v. \quad (2.65)$$

Для вычисления интеграла перейдём к сферическим координатам по формулам (2.30). Поскольку $v_z > 0$, то интегрирование по $d\theta$ происходит от 0 до $\pi/2$. Итак,

$$dN = dS dt n \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^\infty v^3 w(v) dv. \quad (2.66)$$

Интеграл по $d\varphi$ равен 2π , а интеграл по $d\theta$ равен $1/2$, поэтому получаем

$$dN = \frac{dS dt}{4} n \int_0^\infty v \cdot w(v) 4\pi v^2 dv. \quad (2.67)$$

Входящий сюда интеграл равен просто среднему модулю скорости. Окончательно получаем число частиц, сталкивающихся с площадкой:

$$dN = \frac{1}{4} n \langle v \rangle dS dt. \quad (2.68)$$

Отсюда следует, что число частиц, сталкивающихся с единичной площадкой в единицу времени равно

$$\nu = \frac{dN}{dS dt} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle. \quad (2.69)$$

Ещё раз подчеркнём, что полученный вывод справедлив не только для распределения Максвелла, но и вообще для любого изотропного распределения по скоростям. Для распределения Максвелла с помощью формулы (2.39) получаем

$$\nu = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}. \quad (2.70)$$

2.3.3 Давление идеального газа

Под *давлением* газа мы будем понимать силу, с которой он действует на единичную площадку на стенке сосуда, в который заключен газ. Рассчитаем давление идеального газа, предполагая соударения молекул со стенкой абсолютно упругими. Снова будем считать, что газ обладает некоторым изотропным распределением по скоростям $w(v)$.

Рассмотрим небольшой объём вблизи стенки. Выделим на стенке небольшую площадку dS , нормаль к которой направлена противоположно оси z . Число частиц dn в единичном объёме, обладающих скоростями в интервале d^3v задаётся формулой (2.62). Импульс каждой из этих частиц равен приблизительно $\mathbf{p} = m \cdot \mathbf{v}$. При абсолютно упругом столкновении со стенкой изменяется только нормальная к стенке компонента импульса частицы:

$$\Delta p_z = -mv_z - mv_z = -2mv_z. \quad (2.71)$$

Импульс стенки за счёт соударения изменяется на противоположную величину. За время dt о маленькую площадку dS ударится $dN = v_z dn dS dt$ частиц, поэтому полное изменение z -компоненты импульса стенки будет равно

$$\Delta P_z = 2mv_z dN = 2m dn v_z^2 dS dt. \quad (2.72)$$

Сила, с которой молекулы газа из интервала скоростей d^3v действуют на стенку, равна

$$dF = \frac{\Delta P_z}{dt} = 2m dn v_z^2 dS. \quad (2.73)$$

Суммарная сила, с которой все молекулы газа действуют на стенку, разделённая на пло-

щадку dS — это и есть давление:

$$\begin{aligned}
 P &= \int_{v_z > 0} \frac{dF}{dS} = \int_{v_z > 0} 2m \, dn \, v_z^2 = 2m \int_{v_z > 0} v_z^2 n w(v) \, d^3v = \\
 &= 2m n \int_0^{2\pi} d\varphi \underbrace{\int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos^2 \theta \, d\theta}_{1/3} \int_0^\infty dv w(v) v^4 = \\
 &= \frac{mn}{3} \int_0^\infty v^2 \left(4\pi v^2 w(v) \right) dv = \frac{mn}{3} \langle v^2 \rangle. \quad (2.74)
 \end{aligned}$$

Если газ обладает Максвелловским распределением по скоростям, то $\langle v^2 \rangle = 3k_B T/m$, и для него получим $P = nk_B T$ — известная со школы формула давления идеального газа.

2.3.4 Истечение газа через малое отверстие

Пусть в некотором сосуде, окруженном вакуумом, температура стенок которого поддерживается постоянной и равной T , проделано малое отверстие¹⁶ площадью S . Найдём, как зависит от времени давление в сосуде.

Число частиц, покидающих сосуд в единицу времени, равно

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{4} n \langle v \rangle S. \quad (2.75)$$

Умножив обе части на $k_B T/V$ (V — объём сосуда), получим

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{4} \langle v \rangle \frac{S}{V} P. \quad (2.76)$$

Решая это уравнение с начальным условием $P(0) = P_0$ (P_0 — начальное давление), найдём, что давление будем спадать по экспоненте:

$$P(t) = P_0 \exp \left(-\frac{1}{4} \langle v \rangle \frac{S}{V} t \right), \quad (2.77)$$

причём на малых временах давление спадает линейно:

$$P(t) \approx P_0 \left(1 - \frac{1}{4} \langle v \rangle \frac{S}{V} t \right), \quad t \ll \frac{4V}{S \langle v \rangle}. \quad (2.78)$$

Если температура стенок не поддерживается постоянной, но сосуд теплоизолирован, то, как мы увидим в дальнейшем, средняя энергия покидающих сосуд частиц будет больше, чем средняя энергия частиц в объёме, так что температура со временем будет падать. В таком случае $\langle v \rangle$ зависит от времени, и формула (2.77) несправедлива.

¹⁶Характерный поперечный и продольный размеры отверстия должны быть много меньше средней длины свободного пробега. Малый поперечный размер отверстия гарантирует, что частицы через него вылетают достаточно редко, и в каждый момент времени можно считать, что газ в сосуде находится в равновесии. Малый продольный размер отверстия гарантирует, что частица, влетевшая в отверстие с одного конца гарантированно вылетит с другого конца отверстия, а не столкнётся со стенкой отверстия и вернётся обратно в сосуд. Подробнее про длину свободного пробега речь пойдёт на семинаре ??.

2.4 Задачи с семинара

2.4.1 Скорость частиц в атмосфере Земли

Задача. Оценить долю частиц в молекулярном водороде H_2 , имеющих скорость выше первой космической при комнатной температуре.

Доля частиц со скоростью выше первой космической:

$$P(v > v_{1c}) = \frac{\int_{v_{1c}}^{\infty} w(v) 4\pi v^2 dv}{\int_0^{\infty} w(v) 4\pi v^2 dv} = \frac{\int_{v_{1c}}^{\infty} e^{-\beta m v^2/2} v^2 dv}{\int_0^{\infty} e^{-\beta m v^2/2} v^2 dv}. \quad (2.79)$$

Вводя новую переменную $z = \beta m v^2/2$ в обоих интегралах, получим

$$P(v > v_{1c}) = \frac{\int_{z_{1c}}^{\infty} e^{-z} \sqrt{z} dz}{\int_0^{\infty} e^{-z} \sqrt{z} dz}, \quad (2.80)$$

где $z_{1c} = \beta m v_{1c}^2/2$.

Верхний интеграл нельзя вычислить точно, но можно оценить. В самом деле, первая космическая скорость равна

$$v_{1c} = \sqrt{G \frac{M}{R}} \approx 7,9 \cdot 10^3 \text{ м/с}. \quad (2.81)$$

Для водорода $m = 2$ а. е. м. $\approx 3,3 \cdot 10^{-27}$ кг, а его характерная тепловая скорость существенно меньше первой космической:

$$v_T^{(H_2)} \sim \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \approx 1100 \text{ м/с} \quad (2.82)$$

Отсюда следует, что безразмерный параметр z_{1c} , стоящий в нижнем пределе интеграла, по порядку много больше единицы

$$z_{1c} = \frac{1}{2} \left(\frac{v_{1c}}{v_T} \right)^2 = 25,8 \gg 1. \quad (2.83)$$

Произведём интегрирование по частям в числителе правой части (2.80):

$$\int_{z_{1c}}^{\infty} e^{-z} \sqrt{z} dz = -e^{-z} \sqrt{z} \Big|_{z_{1c}}^{\infty} + \int_{z_{1c}}^{\infty} e^{-z} \frac{dz}{2\sqrt{z}}. \quad (2.84)$$

Перенесём интеграл из правой части в левую и явно вычислим подстановку в правой части:

$$\int_{z_{1c}}^{\infty} e^{-z} \left(\sqrt{z} - \frac{1}{2\sqrt{z}} \right) dz = e^{-z_{1c}} \sqrt{z_{1c}}. \quad (2.85)$$

Интегрирование происходит по области $z \geq z_{1c} \gg 1$, в которой $\sqrt{z} \gg 1/(2\sqrt{z})$, поэтому подынтегральную функцию можно заменить просто на $e^{-z} \sqrt{z}$:

$$\int_{z_{1c}}^{\infty} e^{-z} \sqrt{z} dz \approx e^{-z_{1c}} \sqrt{z_{1c}}. \quad (2.86)$$

Учтём ещё, что интеграл в знаменателе (2.80) равен $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$, то получаем окончательно

$$w(v > v_{1c}) \approx 2\sqrt{\frac{z_{1c}}{\pi}} e^{-z_{1c}} = \sqrt{\frac{2m}{k_B T}} v_{1c} \exp\left(-\frac{mv_{1c}^2}{2k_B T}\right). \quad (2.87)$$

Подставляя численные значения, находим

$$P(v > v_{1c}) \approx 2\sqrt{\frac{26}{\pi}} e^{-25.8} \approx 3.6 \cdot 10^{-11}. \quad (2.88)$$

2.4.2 Уравнение состояния ультрарелятивистского газа

Задача. *Получить уравнение состояния трёхмерного ультрарелятивистского газа.*

Уравнение состояния термодинамической системы — это уравнение, связывающее между собой объём, давление и температуру этой системы. Чтобы вывести это уравнение для ультрарелятивистского газа, найдём его давление.

В ультрарелятивистском газе кинетическая энергия частиц много больше энергии покоя, поэтому вместо точной формулы $\varepsilon(\mathbf{p}) = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ можно пользоваться приближённой формулой $\varepsilon(\mathbf{p}) = cp$ (c — скорость света). Далее, число частиц в единичном объёме, имеющих импульсы в интервале d^3p в среднем равно

$$dn = n A e^{-\beta cp} d^3p, \quad (2.89)$$

где A — нормировочная постоянная, n — концентрация частиц. z -компонента потока таких частиц равна

$$dj_z = v_z dn = c \frac{p_z}{p} dn. \quad (2.90)$$

Здесь мы воспользовались тем фактом, что для ультрарелятивистской частицы модуль скорости практически равен скорости света, а её направление совпадает с направлением вектора \mathbf{p} , поэтому $v_z \approx cp_z/p$.

Если частица с импульсом в интервале d^3p сталкивается со стенкой, нормаль к которой направлена вдоль оси z , то она передаёт ей импульс $2p_z$. За время $d\tau$ с малой площадкой dS , перпендикулярной оси z , столкнутся $dN = dj_z dS d\tau$ частиц с импульсом в интервале d^3p , так что суммарный переданный ими импульс будет равен $2p_z dN$. Переданному стенке импульсу соответствует сила $dF = 2p_z dN/d\tau$ и давление $dP = dF/dS = 2p_z dj_z$. Чтобы вычислить полное давление на стенку, нужно проинтегрировать dj_z по всем импульсам, у которых z -компонента положительна:

$$P = \int_{p_z > 0} 2p_z dj_z = 2nc \int_{p_z > 0} A \frac{p_z^2}{p} e^{-\beta cp} d^3p = 2nc \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos^2 \theta d\theta \int_0^\infty A p^3 e^{-\beta cp} d^3p. \quad (2.91)$$

Интегрирование по углам даёт $2\pi/3$, поэтому

$$P = \frac{nc}{3} \int_0^\infty p A e^{-\beta cp} 4\pi p^2 dp = \frac{nc}{3} \langle p \rangle = \frac{n}{3} \langle \varepsilon \rangle. \quad (2.92)$$

Находим среднюю энергию ультрарелятивистского газа:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int_0^\infty cp \cdot e^{-\beta cp} p^2 dp}{\int_0^\infty e^{-\beta cp} p^2 dp} = \frac{1}{\beta} \frac{\int_0^\infty z^3 e^{-z} dz}{\int_0^\infty z^2 e^{-z} dz} = k_B T \frac{\Gamma(4)}{\Gamma(3)} = 3 k_B T, \quad (2.93)$$

и получаем уравнение состояния

$$P = \frac{n}{3} \langle \varepsilon \rangle = n k_B T = \frac{N k_B T}{V}. \quad (2.94)$$

2.4.3 Смешивание газов

Задача. *Сосуд объёма $2V$ разделён непроницаемой перегородкой на две одинаковые по объёму части, в которых при одинаковых давлениях находятся два разных газа (водород и азот). В перегородке делают малое отверстие площадью S . Как будет меняться давление в обоих сосудах со временем, если температура газов в сосуде поддерживается постоянной и равной T ? Дать качественное объяснение явлению.*

Пусть $n_{1,2}$ и $h_{1,2}$ — плотности числа молекул азота и водорода соответственно. Индекс 1 относится к левой половине сосуда, а индекс 2 — к правой половине (рис. 2.5a). Пусть сначала в левой половине находился азот, а в правой водород. Тогда можно записать следующие начальные условия:

$$n_2(0) = h_1(0) = 0; \quad n_1(0) = h_2(0) = \frac{P_0}{k_B T} \equiv n_0, \quad (2.95)$$

где T — температура газов, P_0 — начальное давление в сосуде, n_0 — начальная плотность числа частиц каждого газа в своей половине (начальные плотности азота и водорода в своих половинах одинаковы). Если V — объём половины сосуда, а S — площадь проделанного отверстия, то в единицу времени плотность числа молекул азота в левой половине сосуда изменяется согласно

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{1}{4} \frac{S}{V} \langle v \rangle (n_2 - n_1), \quad (2.96)$$

где $\langle v \rangle$ — средний модуль скорости молекул азота. Для n_2 можно написать аналогичное уравнение:

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{4} \frac{S}{V} \langle v \rangle (n_1 - n_2) = -\frac{dn_1}{dt}. \quad (2.97)$$

Складывая два предыдущих уравнения, получаем, что $d(n_1 + n_2)/dt = 0$, то есть $n_1 + n_2 = \text{const} = n_0$. Совершенно аналогично и для водорода: $h_1 + h_2 = \text{const} = n_0$.

Далее, введём разность $\Delta n = n_2 - n_1$. Вычитая (2.96) из (2.97), получаем

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle v \rangle \Delta n. \quad (2.98)$$

Решая это уравнение с начальным условием $\Delta n(0) = -P_0/(k_B T)$, находим

$$\Delta n(t) = -\frac{P_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle v \rangle t\right). \quad (2.99)$$

Аналогичное выражение можем написать и для разности $\Delta h = h_2 - h_1$:

$$\Delta h(t) = \frac{P_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle u \rangle t\right), \quad (2.100)$$

где $\langle u \rangle$ — среднеквадратичная скорость молекул водорода. Складывая уравнения $n_1 + n_2 = n_0$ и $n_2 - n_1 = \Delta n$, получим

$$n_2(t) = \frac{n_0 + \Delta n}{2} = \frac{n_0}{2} \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle v \rangle t\right)\right), \quad (2.101)$$

а вычитая одно из другого, находим

$$n_1(t) = \frac{n_0 - \Delta n}{2} = \frac{n_0}{2} \left(1 + \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle v \rangle t\right)\right). \quad (2.102)$$

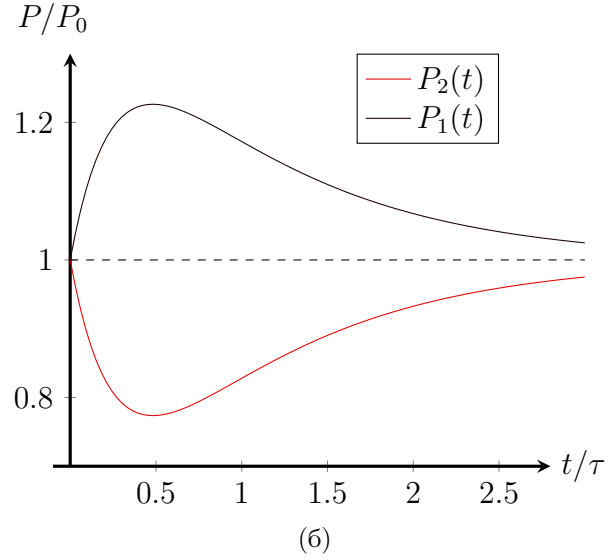
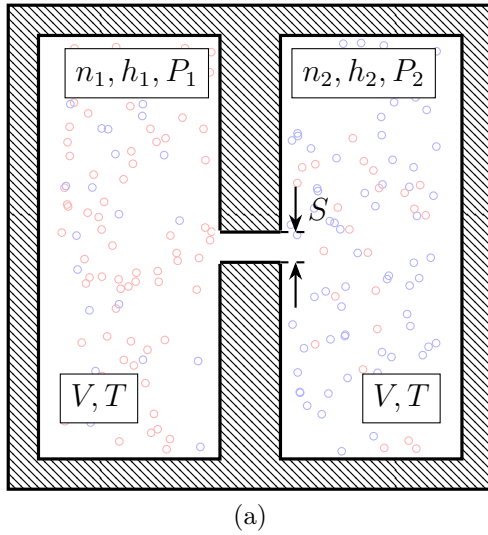


Рис. 2.5: К задаче 3. (а) Сосуд с перегородкой; (б) зависимость давлений в двух частях сосуда от температуры $\left(\tau = \frac{2V}{S\langle v \rangle}\right)$.

Аналогично можем написать для водорода:

$$h_2(t) = \frac{n_0 - \Delta h}{2} = \frac{n_0}{2} \left(1 + \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle u \rangle t \right) \right); \quad (2.103)$$

$$h_1(t) = \frac{n_0 + \Delta h}{2} = \frac{n_0}{2} \left(1 - \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle u \rangle t \right) \right), \quad (2.104)$$

Чтобы теперь вычислить давление в обеих частях сосуда, воспользуемся законом Дальтона:

$$P_1 = (n_1 + h_1)k_B T = P_0 + \frac{P_0}{2} \left(\exp \left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle v \rangle t \right) - \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle u \rangle t \right) \right); \quad (2.105)$$

$$P_2 = (n_2 + h_2)k_B T = P_0 + \frac{P_0}{2} \left(\exp \left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle u \rangle t \right) - \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle v \rangle t \right) \right); \quad (2.106)$$

График зависимостей $P_1(t)$ и $P_2(t)$ изображен на рис. 2.5б. Поскольку $\langle v \rangle < \langle u \rangle$ (среднеквадратичная скорость обратно пропорциональна корню из массы, а масса молекулы водорода меньше, чем у азота), то при $t > 0$ в первом сосуда давление больше, а во втором меньше начального. Это происходит потому, что в среднем более быстрые молекулы водорода быстрее освобождают свою половину сосуда и заполняют противоположную половину, а при фиксированной температуре давление зависит только от плотности числа частиц, но не от их сорта, и чем больше частиц, тем больше давление.

Интересно отметить, что максимум давления P_1 (и минимум давления P_2) отстоит от P_0 на величину, не зависящую от объёма сосуда и размеров отверстия. В самом деле, из

$$\frac{dP_1}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{SP_0}{V} \left(\langle v \rangle \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle v \rangle t \right) - \langle u \rangle \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle u \rangle t \right) \right) = 0 \quad (2.107)$$

находим

$$\exp \left(\frac{1}{2} \frac{S}{V} (\langle u \rangle - \langle v \rangle) t \right) = \frac{\langle u \rangle}{\langle v \rangle}, \quad (2.108)$$

откуда

$$t_m = \frac{V}{S} \frac{2}{\langle u \rangle - \langle v \rangle} \ln \frac{\langle u \rangle}{\langle v \rangle}, \quad (2.109)$$

и

$$\begin{aligned} P_1(t_m) - P_0 &= \\ &= \frac{P_0}{2} \left(\exp \left(-\frac{\langle u \rangle}{\langle u \rangle - \langle v \rangle} \ln \frac{\langle u \rangle}{\langle v \rangle} \right) - \exp \left(-\frac{\langle v \rangle}{\langle u \rangle - \langle v \rangle} \ln \frac{\langle u \rangle}{\langle v \rangle} \right) \right) \approx 0,226 P_0. \end{aligned} \quad (2.110)$$

2.4.4 Средняя энергия вылетающих частиц

Задача. В теплоизолированном сосуде, наполненном одноатомным газом имеется малое отверстие в вакуум. Посчитать среднюю энергию частиц, вылетающих в это отверстие. Используя полученный результат, найти зависимость температуры от давления в газе, пренебрегая теплоемкостью сосуда.

Найдём суммарную энергию всех частиц, пролетающих через отверстие площадью dS за время dt . Поступаем так же, как и при вычислении потока в пункте 2.3)¹⁷:

$$dE = dS dt \int_{v_z > 0} \frac{mv^2}{2} dj_z = dS dt n A \int_{v_z > 0} v_z \frac{mv^2}{2} e^{-\beta mv^2/2} d^3v. \quad (2.111)$$

Опять переходим к сферическим координатам, воспользовавшись формулами (2.30):

$$dE = dS dt n A \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^\infty \frac{mv^2}{2} e^{-\beta mv^2/2} v^3 dv. \quad (2.112)$$

Интегрирование по углам даёт множитель π , поэтому

$$dE = dS dt \frac{mn}{8} \int_0^\infty v^3 A e^{-\beta mv^2/2} 4\pi v^2 dv = \frac{mn}{8} \langle v^3 \rangle dS dt. \quad (2.113)$$

Чтобы вычислить среднюю энергию вылетающих в отверстие частиц, нужно поделить dE на число частиц $dN = n \langle v \rangle dS dt / 4$, вылетающих в отверстие dS за время dt :

$$\langle \varepsilon_{col} \rangle = \frac{dE}{dN} = \frac{4 dE}{n \langle v \rangle dS dt} = \frac{m \langle v^3 \rangle}{2 \langle v \rangle} = \frac{m}{2} \frac{2}{\beta m} \frac{\Gamma(3)}{\Gamma(2)} = \frac{2}{\beta} = 2k_B T. \quad (2.114)$$

(для двухатомного газа мы бы получили результат $3k_B T$, для трёх- и более атомного газа $(7/2) k_B T$, если атомы, составляющие молекулу не лежат на одной прямой).

¹⁷Схема вычислений примерно следующая:

- Каждая частица одноатомного газа со скоростью в интервале d^3v уносит энергию $mv^2/2$. Если бы газ был двухатомным, то частица имела бы ещё вращательную энергию двух степеней свободы, которая не зависит от скорости частицы. Из теоремы о равнораспределении следует, что средняя энергия вылетающих двухатомных молекул на $k_B T$ больше, чем у одноатомных молекул.
- Число таких частиц, пролетающих через отверстие за время dt равно $dS dt dj_z$, поэтому их суммарная энергия равна $dS dt dj_z \cdot mv^2/2$.
- Чтобы получить энергию всех вылетающих за время dt частиц (а не только тех, чья скорость лежит в интервале d^3v), нужно проинтегрировать полученное выражение по всем скоростям, у которых проекция на ось z больше нуля.

Теперь найдём зависимость давления газа от температуры в этом сосуде. Для этого запишем дифференциальные уравнения, которые описывают убыль числа частиц N :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{4}n \langle v \rangle S \quad (2.115)$$

и полной энергии E :

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{1}{4}n \langle v \rangle S \cdot 2k_B T. \quad (2.116)$$

Мы подразумеваем, что газ в каждый момент термализован, поэтому справедливо уравнение Менделеева-Клапейрона ($P = n k_B T$), и формула для средней энергии $\langle \varepsilon \rangle = (3/2)k_B T$. Поскольку $E = N \langle \varepsilon \rangle = (3/2)N k_B T$, то

$$\frac{dE}{dt} = \frac{3}{2}k_B \left(N \frac{dT}{dt} + T \frac{dN}{dt} \right) = \frac{3}{2}k_B \left(N \frac{dT}{dt} - \frac{1}{4}n \langle v \rangle S T \right). \quad (2.117)$$

Подставляя это выражение в (2.116), и приводя подобные слагаемые, получаем

$$3N \frac{dT}{dt} = -\frac{1}{4}n \langle v \rangle S T. \quad (2.118)$$

Разделив обе части этого уравнения на (2.115), получаем

$$3N \frac{dT}{dN} = T, \quad (2.119)$$

откуда

$$N = \text{const} \cdot T^3, \quad (2.120)$$

и

$$P = N k_B T = \text{const} \cdot T^4. \quad (2.121)$$