

$p = -(\partial F / \partial V)_T = kTN/V$, откуда $pV = vRT$. С помощью формулы (3.6) найдем энтропию идеального газа

$$S = -(\partial F / \partial T)_{V,N} = kN\{5/2 + \ln[(2\pi mkT)^{3/2}V/(2\pi\hbar)^3 N]\}. \quad (7.33)$$

Из формулы (7.33) хорошо видна аддитивность энтропии. Например, если адиабатически смешивать два идеальных газа, имеющих одинаковую температуру, химический состав и концентрацию n и занимающих объемы V_1 и V_2 , то энтропия смеси, занимающей объем $V_1 + V_2$, будет равна сумме энтропий этих газов до смешивания. Действительно,

$$\begin{aligned} S(N_1 + N_2) &= k(nV_1 + nV_2)\{5/2 + \ln[(2\pi mkT)^{3/2}/n(2\pi\hbar)^3]\} = \\ &= \sum_{i=1}^2 knV_i\{5/2 + \ln[V_i(2\pi mkT)^{3/2}/N_i(2\pi\hbar)^3]\} = S(N_1) + S(N_2). \end{aligned}$$

Для вычисления μ воспользуемся формулой (5.21)

$$\mu = (\partial U / \partial N)_{T,V} - T(\partial S / \partial N)_{T,V}. \quad (7.34)$$

Подставив (7.33) и U в (7.34), получим $\mu = kT \ln[N(2\pi\hbar)^3/V(2\pi mkT)^{3/2}]$.

Пример 7.5. Вычислить теплоемкость при постоянном объеме идеального одноатомного газа из N частиц, находящегося при температуре T в поле силы тяжести. Газ находится в полубесконечном прямом цилиндре с площадью основания s .

Решение. В цилиндрической системе координат, ось z которой параллельна образующей цилиндра, функция Гамильтона (7.2) принимает вид $H = \sum_{1 \leq i \leq N} (p_i^2/2m + U_0(p_i) + mgz_i)$, где $U_0(p_i) = 0$, если координата $p_i \in s$ и $U_0(p_i) = \infty$, если $p_i \notin s$. Используя формулы (7.10), (7.11) и формулу Стирлинга, получаем следующие выражения для статистического интеграла и свободной энергии:

$$\begin{aligned} Z_1(T, V) &= \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \left[\int_s \int dx_i dy_i \int_0^\infty \exp(-mgz_i/kT) dz_i \right]^N = \\ &= (2\pi mkT)^{3N/2} s^N (kT/mg)^N / [(2\pi\hbar)^{3N} N!], \end{aligned} \quad (7.35)$$

$$F = -kT \ln Z_1 = -kTN\{1 + \ln[(2\pi mkT)^{3/2}skT/((2\pi\hbar)^3 mgN)]\}. \quad (7.36)$$

По определению теплоемкость $\tilde{C}_V = T(\partial S / \partial T)_V$. Используя формулу $S = -(\partial F / \partial T)_V$, получаем, что $\tilde{C}_V = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_V$. Дважды дифференцируя (7.36) и умножая на $-T$, находим окончательный ответ: $\tilde{C}_V = 5kN/2$. Таким образом, учет потенциальной энергии гравитационного поля приводит к увеличению теплоемкости газа.

Пример 7.6. Найти изменение свободной энергии идеального газа, находящегося в центрифуге при температуре T , вызванное ее вращением с угловой скоростью ω . Масса одной молекулы m . Потенциальной энергией гравитационного поля пренебречь. Радиус центрифуги R , высота h_0 .

Решение. После перехода во вращающуюся с угловой скоростью ω систему отсчета записанная в цилиндрических координатах функция Гамильтона (7.2) принимает вид $H = \sum_{1 \leq i \leq N} (p_i^2/2m + U_0(z_i) - m\omega^2 p_i^2/2)$, где

$U_0(z_i) = 0$, если $0 \leq z_i \leq h_0$ и $U_0(z_i) = \infty$, если $z_i > h_0$. Используя формулы (7.10), (7.11), получим следующие выражения для статистического интеграла и свободной энергии:

$$\begin{aligned} Z_1(a, T) &= \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \left[\int_0^R \rho \exp\left(\frac{m\omega^2 \rho^2}{2kT}\right) d\rho \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{h_0} dz \right]^N = \\ &= \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \left[\frac{2\pi h_0 kT}{m\omega^2} \left(\exp(m\omega^2 R^2/2kT) - 1 \right) \right]^N, \\ F &= -kTN \left\{ 1 + \ln\left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3 N}\right) + \ln\left(\frac{2\pi h_0 kT}{m\omega^2} \left[\exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}\right) - 1 \right] \right) \right\}. \end{aligned} \quad (7.37)$$

При $\omega \rightarrow 0$ последнее выражение стремится к

$$F(\omega = 0) = -kTN\{1 + \ln[(2\pi mkT)^{3/2}/(2\pi\hbar)^3 N]\} - kTN \ln(\pi h_0 R^2)$$

и приращение свободной энергии

$$\Delta F = F - F(\omega = 0) = -kTN \ln\{(2kT/m\omega^2 R^2)[\exp(m\omega^2 R^2/2kT) - 1]\}.$$

При больших скоростях вращения центрифуги ($\omega^2 \gg 2kT/mR^2$) большинство молекул находится вдали от оси вращения и $\Delta F \approx kNT[\ln(m\omega^2 R^2/2kT) - m\omega^2 R^2/2kT]$.

Пример 7.7. Найти теплоемкость и уравнение состояния идеального газа в ультрарелятивистском случае (энергия частицы E связана с импульсом p соотношением $E = cp$, где c — скорость света).

Решение. Классический статистический интеграл

$$Z = \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dX = \left(4\pi \int_0^\infty p^2 \exp\left(-\frac{cp}{kT}\right) dp dr\right)^N = [8\pi V(kT/c)^3]^N$$

и, следовательно, свободная энергия $F = -kT \ln\{(2\pi\hbar)^3 N! \}^{-1} Z\}$ с учетом формулы Стирлинга имеет вид: $F = -kTN\{1 + \ln[8\pi V(kT)^3 / N(2\pi\hbar)^3 c^3]\}$. Теплоемкость $\tilde{C}_V = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_V = 3Nk = 3vR$, т.е. она в два раза превышает теплоемкость нерелятивистского одноатомного газа. Давление $p = -(\partial F / \partial V)_{T,N} = kTN/V$ или $pV = vRT$.

Задание для самостоятельной работы

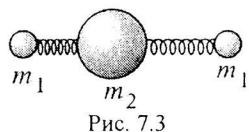


Рис. 7.3

Атомы в молекуле все время находятся на одной прямой.

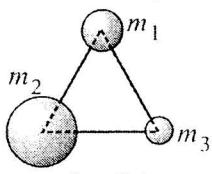


Рис. 7.4

7.10. Найти среднюю потенциальную энергию N независимых частиц, находящихся в термостате с температурой T и движущихся во

7.8. Оценить теплоемкость \tilde{C}_V идеального

газа, состоящего из N трехатомных молекул, модель которых показана на рис. 7.3. Колебания атомов в молекулах считать гармоническими.

7.9. Оценить теплоемкость \tilde{C}_V идеального

газа, состоящего из N трехатомных молекул, модель которых показана на рис. 7.4. Атомы в молекуле находятся в одной плоскости, расстояния между ними остаются неизменным.

внешнем поле с потенциалом $U(\vec{r}) = \alpha \vec{r}^{2n}$, где n — натуральное число, \vec{r} — радиус-вектор.

7.11. Кристаллическое твердое тело можно представить в виде системы материальных точек, закрепленных в узлах кристаллической решетки и совершающих гармонические колебания в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Для такой модели из N атомов получить выражение для теплоемкости $\tilde{C}_V = 3NkT$ (закон Дюлонга и Пти).

7.12. Вывести уравнение состояния идеального газа, энергия и импульс частиц которого связаны соотношением $E = cp^4$, где c — константа. Определить теплоемкость \tilde{C}_V такого газа если число частиц N .

7.13. Найти коэффициент γ в уравнении адиабаты классического идеального газа, если его молекулы могут двигаться (а) в ограниченной области только вдоль заданной прямой или (б) в пределах ограниченной части плоскости.

7.14. Найти изменения энтропии и свободной энергии одного моля идеального газа, находящегося в центрифуге при температуре T , вызванные ее вращением с угловой скоростью ω . Масса одной молекулы m . Потенциальной энергией гравитационного поля пренебречь. Радиус центрифуги R , высота h_0 .

7.15. Находящийся в поле силы тяжести прямоугольный параллелепипед со сторонами a, b, c заполнен одноатомным идеальным газом. Число молекул газа N , температура T . Найти, как изменится свободная энергия газа при его переворачивании с одной грани на другую (см. рис. 7.5).

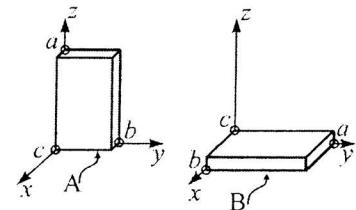


Рис. 7.5

7.16. Какой вклад вносит сила тяжести в выражения для свободной энергии и энтропии одного моля идеального газа, находящегося в прямом цилиндре высотой h_0 при температуре T , если масса одной молекулы m .

7.17. Найти теплоемкость при постоянном объеме находящегося в поле силы тяжести идеального одноатомного газа из N молекул. Газ

помещен в сосуд, имеющий форму повернутого вершиной вниз конуса, высота которого $h_0 \gg kT/mg$.

7.18. Используя равенство (7.20), получить формулу (7.33) для энтропии одноатомного идеального газа, находящегося в сосуде объемом V при температуре T и состоящего из N частиц массой m .

7.19. Пусть $w_N(X, a, T)$ — каноническое распределение Гиббса для системы с постоянным числом частиц, а $\tilde{w}(X, a, T)$ — некоторое отличное от него и удовлетворяющее условию нормировки равновесное распределение микросостояний этой системы, такое, что $\int H(X) \tilde{w} dX = \int H(X) w_N dX$. Доказать, что энтропия $S = -k \ln w_N(X, a, T)$ больше $\tilde{S} = -k \ln \tilde{w}(X, a, T)$.

7.20. В двух сосудах находится по одному молю одного и того же одноатомного идеального газа. Давление в обоих сосудах одинаковое. Температура газа в первом сосуде T_1 , а во втором T_2 . Определить, насколько изменится энтропия системы, если сосуды соединить. Процесс считать адиабатическим.

7.21. В двух сосудах находится по одному молю одного и того же одноатомного идеального газа. Температура в обоих сосудах одинакова. Давление газа в первом сосуде p_1 , а во втором p_2 . Определить, насколько изменится энтропия системы, если сосуды соединить. Процесс считать адиабатическим.

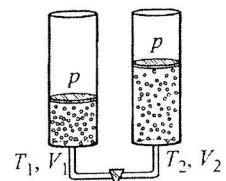


Рис. 7.6

7.22. Два цилиндра, заполненных одинаковым идеальным одноатомным газом, соединены узкой трубкой. Оба цилиндра закрыты поршнями, которые поддерживают в газе постоянное давление p (см. рис. 7.6). Первоначально газ в левом цилиндре занимает объем V_1 и имеет температуру T_1 , а газ во втором цилиндре — объем V_2 и имеет температуру T_2 . После открытия крана происходит адиабатическое выравнивание температур. Найти изменение энтропии.

7.23. Найти энтропию идеального одноатомного газа, состоящего из N частиц и находящегося при температуре T в полубесконечном прямом цилиндре, ось которого параллельна ускорению свободного падения, а площадь основания s . Масса одной молекулы m .

7.24. Пусть некоторая термодинамическая система может находиться в одном из $L \gg 1$ микросостояний. Известно, что $L-s-r$ из них реализуются с вероятностью $1/L$, s — с вероятностью $1/(L+\alpha_i)$, а r — с вероятностью $1/(L-\beta_j)$, где $\alpha_i > 0$, $\beta_j > 0$, $1 \leq i \leq s$, $1 \leq j \leq r$. При этом имеет место равенство $\sum_{i=1}^s \alpha_i = \sum_{j=1}^r \beta_j$. Доказать, что энтропия такой системы меньше, чем у аналогичной системы, все L микросостояний которой равновероятны.

§8. Распределение Максвелла

Краткие теоретические сведения

Канонические распределения Гиббса устанавливают явный вид функций распределения значений координат и импульсов всех N частиц, составляющих равновесную термодинамическую систему. Однако для анализа многих явлений достаточно знать более простые функции распределения, несущие информацию об одной или нескольких частицах. Примером такой функции является распределение Максвелла, плотность распределения вероятностей которого определяется из условия равенства $w^{(3)}(\vec{p})d\vec{p}$ средней доле одинаковых частиц, импульсы которых заключены в пределах от \vec{p} до $\vec{p} + d\vec{p}$.

Из канонического распределения Гиббса следует

$$w^{(3)}(\vec{p}) = (2\pi mkT)^{-3/2} \exp(-\vec{p}^2 / 2mkT), \quad (8.1)$$

где m — масса частицы, T — температура, k — постоянная Больцмана.

Проинтегрировав (8.1) по $dp_y dp_z$ в бесконечных пределах, получим, что

$$w(p_x) = (2\pi mkT)^{-1/2} \exp(-p_x^2 / 2mkT). \quad (8.2)$$

Формула (8.2) — плотность вероятности распределения Гаусса. Индекс 1 у функции $w^{(1)}(x)$ здесь и далее для краткости опущен. Произведение $w(p_x)dp_x$ равно средней доле частиц, проекции импульсов которых находятся в интервале от p_x до $p_x + dp_x$. Функции $w^{(3)}(\vec{p})$ и $w(p_x)$ удовлетворяют условию нормировки

$$\int w^{(3)}(\vec{p})d\vec{p} = 1 \text{ и } \int_{-\infty}^{\infty} w(p_x)dp_x = 1.$$

В сферической системе координат импульс молекулы \vec{p} однозначно определяют $|\vec{p}|$, азимутальный угол θ ($0 \leq \theta \leq \pi$) и полярный угол φ ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$). Из (8.1) следует, что совместная плотность распределения вероятностей $w^{(3)}(p, \theta, \varphi)$ для случайных величин p , θ и φ может быть записана в виде $w^{(3)}(p, \theta, \varphi) = w(p)w(\theta)w(\varphi)$, где $w(\varphi) = 1/2\pi$,

$$w(p) = [4\pi p^2 / (2\pi mkT)^{3/2}] \exp(-p^2 / 2mkT), \quad (8.3)$$

$$w(\theta) = \sin(\theta)/2. \quad (8.4)$$

Функции $w(p)$, $w(\theta)$ и $w(\varphi)$ удовлетворяют условию нормировки

$$\int_0^{\infty} w(p)dp = \int_0^{\pi} w(\theta)d\theta = \int_0^{2\pi} w(\varphi)d\varphi = 1.$$

На рис. 8.1 изображен график $w(p)$ для двух значений температуры: T_0 и $4T_0$. На нем показаны наивероятнейшие значения модуля импульса p^* и $2p^*$, определяемые из условия $dw(p)/dp = 0$. При температуре T средние значения модуля импульса $\bar{p} = (8mkT/\pi)^{1/2}$ и квадрата импульса

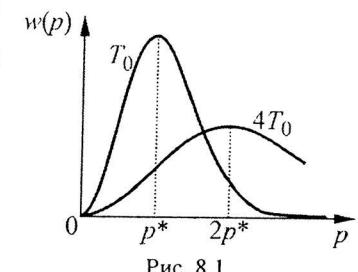


Рис. 8.1

$\bar{p}^2 = 3mkT$ удовлетворяют неравенству $p^* < \bar{p} < \sqrt{\bar{p}^2}$, где наивероятнейшее значение модуля импульса $p^* = (2mkT)^{1/2}$. Величину $\tilde{v} = \sqrt{\bar{p}^2}/m$ часто называют среднеквадратичной скоростью.

Примеры решения задач

Пример 8.1. Оценить отношение числа молекул азота, проекция скорости которых на произвольную ось находится в интервале $(v_1 - \Delta v_1, v_1 + \Delta v_1)$, к числу молекул, имеющих проекцию скорости на ту же ось в интервале $(v_2 - \Delta v_2, v_2 + \Delta v_2)$, при $T = 300$ К. Молярная масса азота $\mu = 28$ г/моль, $v_1 = 300$ м/с, $\Delta v_1 = 0,31$ м/с, $v_2 = 500$ м/с, $\Delta v_2 = 0,51$ м/с.

Решение. Число молекул газа ΔN_i , проекция скорости которых на некоторую ось находится в интервале $(v_i - \Delta v_i, v_i + \Delta v_i)$, где $i = 1, 2$, $\Delta v_i / v_i \ll 1$, определяется с помощью распределения (8.2):

$$\Delta N_i = N w(v_i) \Delta v_i = N (m/2\pi kT)^{1/2} \exp(-mv_i^2/2kT) \Delta v_i.$$

Здесь N — число молекул в сосуде, $m = \mu/N_A$ — масса одной молекулы.

Отношение $\Delta N_1 / \Delta N_2 = \exp[m(v_2^2 - v_1^2)/2kT] \Delta v_1 / \Delta v_2 \approx 1,5$.

Пример 8.2. Используя распределение Максвелла, найти плотность вероятности распределения молекул по энергиям $w(E)$.

Решение. Импульс молекулы связан с ее кинетической энергией соотношением $E = p^2/2m$, поэтому

$$w(E) = w(p(E))(dp/dE) = [4\pi(2mE)/(2\pi mkT)^{3/2}] \exp(-E/kT) \times (8.5) \\ \times (m/2E)^{1/2} = [2\pi/(\pi kT)^{3/2}] E^{1/2} \exp(-E/kT).$$

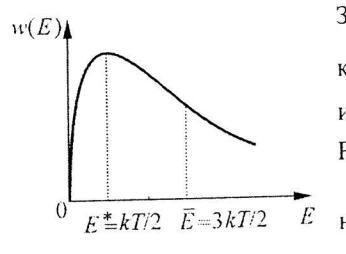


Рис. 8.2

Зависимость $w(E)$ иллюстрирует рис. 8.2, на котором показаны наивероятнейшее $E^* = kT/2$ и среднее $\bar{E} = 3kT/2$ значения энергии. Распределение (8.5) удовлетворяет условию нормировки: $\int_0^\infty w(E)dE = 1$.

Пример 8.3. Для идеального газа, состоящего из N частиц, найти относительные флуктуации энергий одной молекулы $\delta(E)$ и всего газа $\delta(E_N)$.

Решение. Используя найденное в предыдущем примере распределение $w(E)$, вычислим среднее значение энергии одной молекулы

$$\bar{E} = \int_0^\infty E w(E) dE = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \int_0^\infty E \sqrt{E} \exp(-E/kT) dE = 3kT/2. \quad (8.6)$$

Дисперсия энергии

$$\sigma^2(E) = \int_0^\infty (E - 3kT/2)^2 w(E) dE = (8.7) \\ = \int_0^\infty E^2 w(E) dE - 3kT \int_0^\infty E w(E) dE + \frac{9}{4}(kT)^2 \int_0^\infty w(E) dE.$$

Первый интеграл в правой части (8.7) легко берется по частям и равен $15(kT)^2/4$, второй равен $\bar{E} = 3kT/2$, а третий — единице в соответствии с

условием нормировки для плотности распределения $w(E)$. В итоге, $\sigma^2(E) = 3(kT)^2/2$ и относительная флуктуация энергии одной молекулы $\delta(E) = \sqrt{\sigma^2(E)}/\bar{E} = \sqrt{2/3}$. В идеальном газе частицы движутся независимо друг от друга, поэтому энергия всего газа $E_N = NE$, ее среднее значение $\bar{E}_N = N\bar{E}$, а дисперсия $\sigma^2(E_N) = N\sigma^2$. Относительная флуктуация $\delta(E_N) = \sqrt{\sigma^2(E_N)/\bar{E}_N} = \sqrt{2/3N}$ становится очень малой при $N \gg 1$.

Пример 8.4. Найти вероятность того, что кинетическая энергия молекулы идеального газа не превышает заданного значения E_0 при температуре T .

Решение. Интегрируя функцию $w(E)$, задаваемую формулой (8.5), от нуля до E_0 , получим вероятность того, что кинетическая энергия молекулы меньше E_0

$$P(E_0) = \int_0^{E_0} [2\pi/(\pi kT)^{3/2}] \sqrt{E} \exp(-E/kT) dE = (4/\sqrt{\pi}) \int_0^{\sqrt{E_0/kT}} t^2 \exp(-t^2) dt = \\ = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ -t \exp(-t^2) \Big|_0^{\sqrt{E_0/kT}} + \int_0^{\sqrt{E_0/kT}} \exp(-t^2) dt \right\} = \Phi\left(\sqrt{\frac{E_0}{kT}}\right) - \sqrt{\frac{4E_0}{\pi kT}} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right). \quad 3$$

десь $\Phi\{y\} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-t^2) dt$ — интеграл вероятности. График зависимости $P(z_0)$, где $z_0 = E_0/kT$, изображен на рис. 8.3. Заметим, что около двадцати процентов частиц имеют энергию меньше наивероятнейшей ($z_0 = 1/2$), а около шестидесяти — меньше средней ($z_0 = 3/2$).

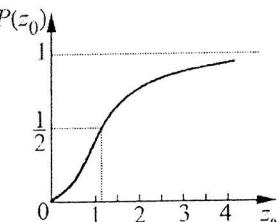


Рис. 8.3

Пример 8.5. Жидкость, нагретая до температуры T , разлита тонким слоем по плоскости. Проекции скоростей молекул образовавшейся пленки

статистически независимы и подчиняются распределению Гаусса. Найти плотность вероятности распределения молекул пленки по энергиям E , считая их движение двумерным. Вычислите наивероятнейшее и среднее значения энергий и импульсов молекул пленки. Масса молекулы m .

Решение. Так как проекции скоростей молекул пленки статистически независимы, то $w(p_x, p_y) = w(p_x)w(p_y)$, где $w(p_{x,y})$ задается формулой (8.2). Переходя к полярным координатам и интегрируя по углу, находим

$$w(p) = (p/mkT) \exp(-p^2/2mkT). \quad (8.8)$$

Из (8.8) следует, что наивероятнейшее значение модуля импульса $p^* = (mkT)^{1/2}$, а $\bar{p} = \int_0^\infty (p^2/mkT) \exp(-p^2/2mkT) dp = (\pi mkT)^{1/2}$. Плотность вероятности распределения молекул пленки по энергиям E

$$\begin{aligned} w(E) &= w(p(E))(dp/dE) = ((2mE)^{1/2}/mkT) \exp(-E/kT)(m/2E)^{1/2} = \\ &= (kT)^{-1} \exp(-E/kT). \end{aligned}$$

Максимум $w(E)$ достигается при $E = E^*$, где $E^* = 0$, а

$$\bar{E} = \int_0^\infty E w(E) dE = \frac{1}{kT} \int_0^\infty E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE = kT.$$

Заметим, что $p^{*2}/2m \neq E^*$.

Пример 8.6. Найти при температуре T среднее значение модуля скорости относительного движения двух молекул идеального газа. Масса молекулы m .

Решение. Любые две молекулы, имеющие импульсы \vec{p}_1 и \vec{p}_2 , в идеальном газе движутся независимо друг от друга, и, следовательно,

$$w^{(2)}(\vec{p}_1, \vec{p}_2) = w(\vec{p}_1)w(\vec{p}_2), \quad (8.9)$$

где каждый из сомножителей задается выражением (8.1). Переходя в (8.9) к переменным $\tilde{p}_1 = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$ и $\tilde{p}_2 = \vec{p}_1 - \vec{p}_2$, получаем:

$$w^{(2)}(\tilde{p}_1, \tilde{p}_2) = (4\pi mkT)^{-3} \exp(-\tilde{p}_1^2/4mkT - \tilde{p}_2^2/4mkT).$$

Интегрируя $w^{(2)}(\tilde{p}_1, \tilde{p}_2)$ по $d\tilde{p}_1$ и переходя к сферическим координатам, найдем распределение

$$\begin{aligned} w(\tilde{p}_2) &= [4\pi \tilde{p}_2^2 / (4\pi mkT)^3] \exp(-\tilde{p}_2^2/4mkT) 4\pi \int_0^\infty \tilde{p}_1^2 \exp(-\tilde{p}_1^2/4mkT) d\tilde{p}_1 = \\ &= [4\pi^{1/2} (mkT)^{3/2}]^{-1} \tilde{p}_2^2 \exp(-\tilde{p}_2^2/4mkT). \end{aligned}$$

Среднее значение модуля скорости относительного движения двух молекул идеального газа:

$$\begin{aligned} \bar{u} &= \sqrt{\tilde{v}_1^2 - \tilde{v}_2^2} = \sqrt{\tilde{p}_2^2/m} = [4\pi^{1/2} (mkT)^{3/2}]^{-1} \int_0^\infty \tilde{p}_2^3 \exp(-\tilde{p}_2^2/4mkT) d\tilde{p}_2 = \\ &= [4\pi^{1/2} (mkT)^{3/2}]^{-1} (4mkT)^2 = 4\sqrt{kT/\pi m}. \end{aligned}$$

Легко заметить, что $\sqrt{\tilde{v}_1^2 - \tilde{v}_2^2}$ в $\sqrt{2}$ раз больше среднего значения скорости одной частицы $\bar{v} = \bar{p}/m = (8kT/\pi m)^{1/2}$.

Пример 8.7. Найти среднее число молекул газа, ударяющихся за время τ о плоскую поверхность сосуда, площадь которой S . Температура газа T , масса одной частицы m , а их концентрация n .

Решение. Направим ось Ox декартовой системы координат перпендикулярно стенке сосуда. За время τ из числа молекул, проекции скорости которых на ось Ox лежат в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$, в поверхность площади S ударяются только те из них, которые находятся в наклонном цилиндре, имеющем совпадающее с площадкой основание, высоту $v_x \tau$ и образующую, параллельную \vec{v} (см.

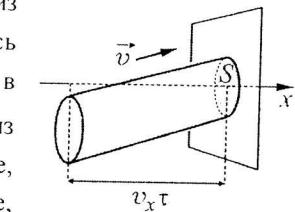


Рис. 8.4

рис. 8.4). Число таких молекул $dN = S v_x \tau n w(v_x) dv_x = S p_x \tau n w(p_x) dp_x / m$. Полное число столкновений N найдем, интегрируя dN по dp_x от нуля до бесконечности (эти молекулы летят к стенке сосуда):

$$N = \frac{S \tau n}{m (2\pi mkT)^{1/2}} \int_0^\infty p_x \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT}\right) dp_x = \frac{S \tau \sqrt{kT}}{\sqrt{2\pi m}} = \frac{S \tau \bar{p}}{4m} = \frac{S \tau \bar{v}}{4}, \quad (8.10)$$

где \bar{v} — среднее значение модуля скорости частиц газа. Именно столько частиц вылетело бы из сосуда в вакуум за время τ , если бы в нем сделали отверстие малой площади S .

Пример 8.8. Считая концентрацию частиц n практически не меняющейся, найти средние значения модуля скорости и энергии молекул, вылетающих из малого отверстия площадью S в плоской стенке сосуда. Газ в сосуде имеет температуру T , масса одной молекулы m .

Решение. За время τ из числа молекул, скорости которых лежат в интервале $(\bar{v}, \bar{v} + d\bar{v})$, через отверстие вылетят молекулы находящиеся в наклонном цилиндре, имеющем совпадающее с отверстием основание и образующую длиной $v\tau$, параллельную \bar{v} (см. рис. 8.4). Таких молекул в нем $nSvtw^{(2)}(v, \theta)w(\phi)\cos\theta dv d\theta d\phi$, где $w(\phi) = 1/2\pi$, а $w^{(2)}(v, \theta)$ легко находится из формул (8.3) — (8.4):

$$w^{(2)}(v, \theta) = [2\pi v^2 m^{3/2} / (2\pi kT)^{3/2}] \exp(-mv^2 / 2kT) \sin\theta.$$

Вероятность $w^{(1)}(v)dv$ обнаружить у молекулы в пучке скорость, модуль которой находится в интервале $(v, v + dv)$, определяется равенством

$$w^{(1)}(v) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} nSvtw^{(2)}(v, \theta)w(\phi)\cos\theta d\theta}{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} nSvtw^{(2)}(v, \theta)w(\phi)\cos\theta d\theta} = \frac{v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)}{\int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv}.$$

Проводя интегрирования по частям, получаем

$$w^{(1)}(v) = \frac{m^2 v^3}{2(kT)^2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

Среднее значение модуля скорости вылетающих из отверстия молекул вычислим с помощью формулы (7.22):

$$\bar{v} = \int_0^\infty v w^{(1)}(v) dv = \int_0^\infty \frac{m^2 v^4}{2(kT)^2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = 3\left(\frac{\pi kT}{8m}\right)^{1/2}. \quad (8.11)$$

Вылетающие из отверстия молекулы имеют большую среднюю скорость по сравнению со средней скоростью молекул в объеме газа.

Среднее значение энергии вылетающих молекул

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{m}{2} \int_0^\infty v^2 w^{(1)}(v) dv = \int_0^\infty \frac{m^3 v^5}{4(kT)^2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = 2kT$$

также больше, чем $3kT/2$.

Пример 8.9. Тонкостенный пустой сосуд объемом V погружен в идеальный газ, занимающий объем намного больший, чем V . Температура газа T и концентрация его молекул n_0 считаются постоянными. В стенке погруженного сосуда образовалось малое плоское отверстие площадью $S \ll V^{2/3}$. Найти зависимость от времени концентрации молекул газа внутри сосуда. Среднее значение модуля скоростей молекул внутри и вне сосуда одинаково и равно \bar{v} .

Решение. В соответствии с (8.10) через отверстие в сосуд за время dt влетает $Sn_0 \bar{v} dt / 4$ частиц, а вылетает $Sn(t) \bar{v} dt / 4$, где $n(t)$ концентрация газа в сосуде в момент времени t , $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m} = \sqrt{8RT/\pi\mu}$ — среднее значение модуля скорости молекул. Изменение числа частиц в сосуде за время dt

$$Vdn = (n_0 - n)S\bar{v}dt/4, \quad (8.12)$$

откуда, с учетом начального условия $n(0) = 0$, получим следующее выражение для концентрации частиц в сосуде $n(t) = n_0[1 - \exp(-t/\tau)]$. В последней формуле $\tau = 4V/S\bar{v}$ — характерное время, за которое концентрация частиц внутри сосуда приближается к n_0 . Если, например, в качестве газа выбрать гелий (молярная масса $\mu = 4$ г/моль) при температуре $T = 300$ К, то $\bar{v} = 1260$ м/с. Для сосуда объемом $V = 1$ л с площадью отверстия $S = 0,01$ мм² характерное время $\tau = 3,2 \cdot 10^2$ с = 5,3 мин.

Пример 8.10. Невесомый поршень площадью S удерживается в пустом цилиндрическом сосуде объемом V пружиной жесткостью k , деформация которой подчиняется закону Гука (см. рис. 8.5). В начальный момент времени поршень находится у левой стенки сосуда и пружина не

деформирована. Через какой промежуток времени τ поршень сдвинется так, что давление на него станет равным половине атмосферного p_0 , если в левой стенке сосуда сделать малое отверстие площадью s_0 . Температуру T считать постоянной, воздух — идеальным газом, а процесс сжатия пружины — квазистатическим. Среднее значение модуля скоростей молекул внутри и вне сосуда одинаково и равно \bar{v} .

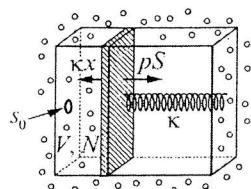


Рис. 8.5

Решение. Как и в предыдущем примере, за время dt через отверстие в сосуд влетает $s_0 n_0 \bar{v} dt / 4$ молекул, а вылетает $s_0 n(x, t) \bar{v} dt / 4$. Изменение числа частиц в сосуде за время dt

$$dN = s_0 \bar{v} [n_0 - N(t)/Sx(t)] dt / 4. \quad (8.13)$$

Здесь $x(t)$ — сжатие пружины в момент времени, когда в сосуде находится $N(t)$ молекул, n_0 — концентрация частиц в атмосфере, S — площадь поршня. Сила, действующая на поршень со стороны газа, в любой момент времени равна силе упругости пружины $kx(t) = p(t)S = N(t)kT/x(t)$. Из последней формулы легко получить, что давление в сосуде $p(t) = N(t)kT/Sx(t)$ и $kTdN = 2kxdx = 2pS^2 dp/k$. С помощью этих равенств преобразуем (8.13) к следующему виду

$$2\alpha pdp/dt = s_0 \bar{v} (p_0 - p)/4,$$

(8.14)

где $p_0 = n_0 kT$ — атмосферное давление, $\alpha = S^2/k$. Уравнение (8.14) легко интегрируется методом разделения переменных

$$t + C = 8\alpha[-p - p_0 \ln(p_0 - p)]/s_0 \bar{v}. \quad (8.15)$$

В (8.15) константа $C = -(8\alpha p_0/s_0 \bar{v}) \ln p_0$. Она определяется с помощью начального условия $p(0) = 0$. В итоге давление воздуха под поршнем удовлетворяет равенству $t = (8\alpha/s_0 \bar{v}) \{p_0 \ln[p_0/(p_0 - p(t))] - p(t)\}$. При $t = \tau$ давление в сосуде $p_0/2$, откуда $\tau = (8p_0S^2/s_0 k \bar{v})(\ln 2 - 1/2)$.

Пример 8.11. Найти давление равновесного излучения на абсолютно отражающие стенки сосуда, считая его газом, состоящим из фотонов,

движущихся в произвольных направлениях с одинаковым по модулю импульсом $\hbar\omega/c$. Концентрация фотонов равна n .

Решение. В используемой модели газ фотонов можно считать идеальным газом, частицы которого движутся с постоянной по модулю скоростью. Рассуждая так же, как в примере 8.8, выделим на стенке сосуда площадку площадью S . Число долетающих до нее за время τ фотонов, импульс которых $\hbar\omega/c$ составляет с нормалью к площадке угол, лежащий в интервале $(\theta, \theta + d\theta)$, равно $dN = nSct\cos\theta w(\theta)d\theta$, где $w(\theta)$ задается формулой (8.4). Зеркально отражаясь от стенки, каждый из этих фотонов передает ей импульс $2(\hbar\omega/c)\cos\theta$. Суммарный импульс \tilde{p} , передаваемый стенке за время τ , получим, интегрируя $2(\hbar\omega/c)\cos\theta dN = (\hbar\omega/c)nSct\cos^2\theta\sin\theta d\theta$ по всем возможным значениям угла θ , т. е. от нуля до $\pi/2$ (необходимо учитывать только те фотоны, которые летят по направлению к стенке). В итоге

$$\tilde{p} = \hbar\omega St n \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \sin\theta d\theta = St\hbar\omega n/3.$$

С другой стороны $\tilde{p} = pSt$, где p — давление, оказываемое излучением на стенку сосуда. Сравнивая два выражения для суммарного импульса, окончательно получаем, что $p = n\hbar\omega/3 = u/3$, где $u = n\hbar\omega$ — плотность энергии излучения. Заметим, что аналогичное выражение для одноатомного идеального газа имеет вид $p = nkT = 2u_0/3$, где $u_0 = 3nkT/2$.

Пример 8.12. В сосуде в равновесном состоянии при температуре T находятся N_1 молекул массой m_1 и N_2 молекул массой m_2 . Найти плотность функции распределения вероятностей $\tilde{w}(v)$ находящихся в сосуде молекул по скоростям и построить ее график.

Решение. Общее число молекул dN , модуль скорости которых попадает в интервал $(v, v + dv)$, равно $dN_1 + dN_2$, где

$$dN_{1,2} = 4\pi(m_{1,2}/2\pi kT)^{3/2} N_{1,2} v^2 \exp(-m_{1,2} v^2/2kT) dv$$

находится с помощью распределения Максвелла.

С другой стороны $dN = (N_1 + N_2)\tilde{w}(v)dv$. Сравнивая два выражения для dN , получаем

$$\tilde{w}(v) = \sum_{i=1}^2 \frac{N_i m_i^{3/2}}{(N_1 + N_2)} \frac{4\pi v^2}{(2\pi kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{m_i v^2}{2kT}\right) = \tilde{w}_1(v) + \tilde{w}_2(v).$$

На рис. 8.6 сплошными кривыми изображены графики $\tilde{w}(v)$, точками — $\tilde{w}_1(v)$, пунктирными кривыми — $\tilde{w}_2(v)$ для смеси газов с заметно различающимися массами молекул, удовлетворяющими условию $N_1 m_1^{3/2} \approx N_2 m_2^{3/2}$ (а), в случае, когда $m_1 \approx m_2$ (б), и при $m_1 = m_2$ (в). На рис. 8.6 четко видны два максимума, соответствующих наивероятнейшим скоростям молекул каждого сорта.

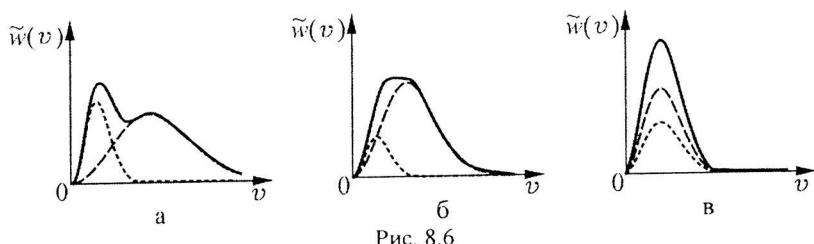


Рис. 8.6

Задание для самостоятельной работы

8.13. Доказать, что относительное число молекул газа, скорости которых больше средней, но меньше среднеквадратичной, не зависит от температуры.

8.14. Оценить процент молекул газа, скорости которых отличаются от наивероятнейшей v^* не более чем на $0,01v^*$? Как изменится ответ, если наивероятнейшую скорость заменить среднеквадратичной?

8.15. Вычислить среднюю квадратичную скорость и среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул кислорода ($\mu = 32$ г/моль) при температуре $t = 17^\circ\text{C}$. При той же температуре найти среднюю квадратичную скорость взвешенной в воздухе капельки воды диаметром $d = 0,1$ мкм. Плотность воды $\rho = 1$ г/см³.

8.16. При какой температуре число молекул, имеющих скорость в интервале $(v, v + \Delta v)$, где $\Delta v \ll v$, максимально? Масса молекулы m .

8.17. Оценить, какой процент молекул кислорода при температуре $T = 300$ К обладает скоростями, лежащими в интервале от $v_1 = 2000$ м/с до $v_2 = 2020$ м/с. Молярная масса кислорода $\mu = 32$ г/моль.

8.18. Зная плотность вероятности $w(v)$ распределения молекул газа по скоростям, найти вероятность P_1 того, что только одна из N молекул имеет скорость, лежащую в интервале $(v, v + \Delta v)$, где $\Delta v \ll (kT/m)^{1/2}$. Чему равна вероятность P_n того, что ровно n произвольных молекул имеют модуль скорости, попадающий в этот интервал? Вычислить среднее значение n .

8.19. Найти скорость \tilde{v} из условия, что среднее число молекул, скорости которых меньше \tilde{v} , составляет половину от их общего числа. Масса молекулы m , температура газа T .

8.20. Вычислить средние значения проекции и модуля проекции скорости молекулы идеального газа на некоторое направление, если масса молекулы m , а температура газа T .

8.21. В сосуде при температуре T находится N молекул идеального газа. Найти число частиц, имеющих одновременно проекцию скорости на ось $0z$ в интервале $(v_z, v_z + dv_z)$ и составляющую скорости, перпендикулярную этой оси, модуль которой лежит в интервале $(v_\perp, v_\perp + dv_\perp)$. Масса молекулы m .

8.22. Считая, что в твердом теле при температуре T атомы в узлах кристаллической решетки могут совершать движение только вдоль одного выделенного направления со скоростями, подчиняющимися распределению Гаусса, найти плотность вероятности распределения $w(E)$ молекул по кинетическим энергиям. Вычислить среднюю энергию и ее дисперсию.

8.23. Проекции скорости молекул идеального газа на оси декартовой системы координат статистически независимы и подчиняются распределению Гаусса. Найти совместную $w(v_x, v)$ и условную $w(v_x | v)$ плотности вероятности. Масса молекулы m , температура газа T .

8.24. В сосуде при температуре $T = 300$ К находится смесь равных количеств водорода ($\mu_1 = 2$ г/моль) и азота ($\mu_2 = 28$ г/моль). Найти среднюю скорость молекул смеси газов.

8.25. В сосуде находится смесь равных количеств гелия и аргона при $T = 300$ К. Найти среднее значение энергии молекулы в смеси газов.

8.26. При какой температуре смеси азота ($\mu_1 = 28$ г/моль) и кислорода ($\mu_2 = 32$ г/моль), наиболее вероятные скорости молекул этих веществ будут отличаться друг от друга на $\Delta v = 30$ м/с?

8.27. Найти среднее значение угла θ между скоростями двух молекул идеального газа.

8.28. Найти плотность вероятности функции распределения частиц идеального газа по углам сферической системы координат, вылетающих в единицу времени в вакуум из небольшого плоского отверстия в стенке сосуда. Считать концентрацию и температуру газа в сосуде постоянными. Азимутальный угол отсчитывается от перпендикуляра к плоскости отверстия.

8.29. В сосуде имеется два малых отверстия, площади которых S_1 и S_2 . Первое отверстие выходит в область пространства, где находится газ, давление которого p_0 можно считать постоянным. Второе отверстие выходит в область пространства, имеющую достаточно большой объем, где первоначально был вакуум. Молекулы воздуха могут попадать в сосуд только через первое отверстие, а покидать его — через оба. Найти установившееся давление в сосуде. Температура в сосуде и обеих областях пространства одинакова.

8.30. В тонкостенном сосуде, помещенном в вакуум, имеется очень малое отверстие, на которое извне направляется параллельный пучок одноатомных молекул массой m , летящих с одной и той же скоростью v_0 перпендикулярно к площади отверстия. Концентрация молекул в пучке n_0 . Определить среднее значение концентрации частиц в сосуде и их среднюю скорость в установившемся равновесном состоянии.

§9. Распределение Больцмана

Краткие теоретические сведения

Пользуясь каноническим распределением Гиббса (7.5), можно найти распределение Больцмана, плотность распределения вероятностей которого $w^{(3)}(\vec{r})$ определяется из условия равенства $w^{(3)}(\vec{r})d\vec{r}$ средней доле молекул газа, находящихся в объеме $d\vec{r}$ около точки, определяемой радиус-вектором $\vec{r} = \{x, y, z\}$.

Пусть находящийся в равновесном состоянии при температуре T газ состоит из N одинаковых частиц и потенциальная энергия взаимодействия любых двух молекул $\Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$, где $1 \leq i, j \leq N$, намного меньше их потенциальных энергий во внешнем поле $U_0(\vec{r}_i)$. В этом случае

$$w^{(3)}(\vec{r}) = \exp(-U_0(\vec{r})/kT) \times \left(\int_V \exp(-U_0(\vec{r})/kT)d\vec{r} \right)^{-1}. \quad (9.1)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, V — объем, занимаемый газом. Функция $w^{(3)}(\vec{r})$ связана с концентрацией молекул $n(\vec{r})$ простым соотношением

$$n(\vec{r}) = N w^{(3)}(\vec{r}). \quad (9.2)$$

Вблизи поверхности Земли поле силы тяжести однородно и потенциальная энергия молекулы массой m с точностью до аддитивной константы определяется формулой: $U_0(x, y, z) = mgz$, где g — ускорение свободного падения, z — высота над поверхностью Земли, на которой находится частица. В этом случае для рассматриваемого газа, в случае его нахождения в области $z \geq 0$, можно получить из формулы (9.1) плотность распределения вероятностей

$$w(z) = (mg/kT) \exp(-mgz/kT). \quad (9.3)$$

Индекс 1 у функции $w^{(1)}(z)$ здесь и далее для краткости опущен. Произведение $w(z)dz$ равно средней доле частиц, находящихся в слое толщиной dz на высоте z . Так как частицы независимы, то центр масс такого газа расположен на высоте

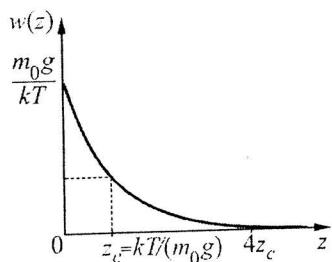


Рис. 9.1.

При записи последней формулы мы воспользовались тем, что среднее значение суммы независимых случайных величин равно сумме их средних значений. Функция $w(z)$ достаточно быстро стремится к нулю. Это хорошо видно на рис. 9.1. Заметим, что на высоте, большей $4z_c$, находится менее двух процентов всех молекул. Действительно

$$\int_{4z_c}^{\infty} w(z) dz = \frac{m_0 g}{kT} \int_{4kT/m_0 g}^{\infty} \exp(-m_0 g z / kT) dz = e^{-4} = 0,018.$$

Концентрация $n(z)$ и давление $p(z)$ рассматриваемого газа также уменьшаются с ростом z :

$$n(z) = n(0) \exp(-m_0 g z / kT), \quad (9.5)$$

$$p(z) = p(0) \exp(-m_0 g z / kT). \quad (9.6)$$

Последнее равенство часто называют барометрической формулой.

Примеры решения задач

Пример 9.1. Найти среднее значение и относительную флуктуацию потенциальной энергии молекул идеального газа, находящегося в прямом полубесконечном вертикально расположенному цилиндрическом сосуде, помещенном в однородное поле силы тяжести. Температура газа T . Масса одной молекулы m . Ускорение свободного падения g .

Решение. Направим ось $0z$ от дна сосуда вертикально вверх. В этом случае потенциальная энергия находящейся на высоте z молекулы задается формулой $U_0(z) = mgz$. Среднее значение и дисперсию U_0 найдем с помощью формул (6.3), (6.4) и (9.3):

$$\overline{U_0} = (m^2 g^2 / kT) \int_0^{\infty} z \exp(-mgz / kT) dz = kT,$$

$$\sigma^2(U_0) = \overline{U_0^2} - \overline{U_0}^2 = m^3 g^3 / kT \int_0^{\infty} z^2 \exp(-mgz / kT) dz - (kT)^2 = (kT)^2.$$

Из последних двух формул видно, что относительная флуктуация $\delta(U_0) = \sqrt{\sigma^2(U_0) / \overline{U_0}} = 1$.

Пример 9.2. Идеальный газ, состоящий из N молекул массой m каждая, находится в вертикально расположенным прямом цилиндрическом сосуде с высотой H и площадью основания πR^2 . Температура газа T . Чему равна средняя потенциальная энергия одной молекулы? На какой высоте z_c находится центр масс газа? Во сколько раз α концентрация молекул газа на высоте z_c меньше, чем у основания этого цилиндра? Ускорение свободного падения g .

Решение. Направим ось $0z$ цилиндрической системы координат r, φ, z от дна сосуда вертикально вверх. В этом случае с точностью до аддитивной константы потенциальная энергия молекулы $U_0(z) = mgz$ и из (9.1) следует, что $w^{(3)}(r, \varphi, z) = w^{(2)}(r, \varphi)w(z)$, где $w^{(2)}(r, \varphi) = r / \pi R^2$, а

$$w(z) = \exp(-mgz / kT) \left(\int_0^H \exp(-mgz / kT) dz \right)^{-1} = (mg / kT) \exp(-mgz / kT) [1 - \exp(-mgH / kT)]^{-1}. \quad (9.7)$$

Средняя потенциальная энергия одной молекулы выражается формулой

$$\overline{U_0} = \int_0^H mgz w(z) dz = kT - mgH [\exp(mgH / kT) - 1]^{-1},$$

а положение центра масс газа можно найти с помощью равенства (9.4)

$$z_c = \overline{U_0} / mg = kT / mg - H [\exp(mgH / kT) - 1]^{-1}. \quad (9.8)$$

Пользуясь формулой (9.2), найдем искомое отношение концентраций: $\alpha = n(z_c) / n(0) = w_3(r, \varphi, z_c) / w_3(r, \varphi, 0) = w(z_c) / w(0) = \exp(-mgz_c / kT)$.

Подставляя в последнюю формулу z_c , окончательно получаем

$$\alpha = \exp\left(\frac{mgH/kT}{\exp(mgH/kT) - 1} - 1\right).$$

Если $mgH \ll kT$, то $\overline{U_0} \approx mgH/2$, $z_c \approx H/2$ и $\alpha \approx 1 - mgH/2kT$. В противоположном случае $mgH >> kT$ получим, что $\overline{U_0} \approx kT$, $z_c \approx kT/mg$, а $\alpha = e^{-1}$.

Пример 9.3. Пылинки массой $m_0 = 10^{-21}$ кг взвешены в воздухе, температура которого $T = 300$ К. Оценить толщину Δz слоя воздуха вблизи поверхности земли, в пределах которого концентрация пылинок различается не более чем на 1%.

Решение. Направим ось $0z$ от поверхности Земли вертикально вверх. В этом случае потенциальная энергия пылинки $U_0(z) = m_0gz$, и изменение концентрации Δn находим с помощью формулы (9.5)

$$\Delta n \approx |dn/dz| \Delta z = (n(0)mg/kT) \exp(-m_0gz/kT) \Delta z = (m_0g/kT)n(z)\Delta z,$$

откуда $\Delta z \approx (kT/m_0g)(\Delta n/n) \approx 4,2$ мм.

Пример 9.4. В центрифуге, имеющей радиус R и высоту H и вращающейся с постоянной угловой скоростью ω , разделяется смесь двух газов, молекулы которых имеют массы m_1 и m_2 каждая. Найти коэффициент разделения газов $q = [n_1(R)/n_1(0)]/[n_2(R)/n_2(0)]$, где $n_{1,2}(r)$ — концентрации первого и второго газов на расстоянии r от оси вращения. Силу тяжести не учитывать. Температура смеси газов T .

Решение. Во вращающейся с угловой скоростью ω системе отсчета на молекулу массой m_i , где $i = 1, 2$, действует центробежная сила инерции $\vec{F} = m_i\omega^2\vec{r}$, которой соответствует потенциальная энергия $U_0 = -m_i\omega^2r^2/2$. Переходя в формуле (9.1) к цилиндрическим координатам r, φ, z , получим для молекул первого и второго газов плотности распределения вероятностей

$$w^{(3)i}(r, \varphi, z) = \frac{m_i\omega^2}{2\pi H k T} \exp(m_i\omega^2 r^2/2kT) [\exp(m_i\omega^2 R^2/2kT) - 1]^{-1}. \quad (9.9)$$

Функции $w^{(3)i}$ связаны с $n_i(r)$ равенством (9.2), поэтому отношение

$$n_i(r)/n_i(0) = \exp(m_i\omega^2 r^2/2kT) \quad (9.10)$$

максимально при $r = R$ и не зависит от φ и z .

Формула (9.10) дает возможность получить искомое выражение для коэффициента разделения газов $q = \exp[(m_1 - m_2)\omega^2 R^2/2kT]$. Видно, что он тем больше, чем меньше температура и чем сильнее различаются m_1 и m_2 . Увеличение угловой скорости вращения центрифуги и ее радиуса также приводит к заметному увеличению q .

Оценим эффективность разделения смеси газов на примере фтористого урана (UF_6), содержащего изотопы U^{235} ($i=1$) и U^{238} ($i=2$). При $R=1$ м, $T=300$ К и $\omega=1300$ рад/с $q \approx 2,7$.

Пример 9.5. Смесь двух идеальных газов, состоящая из N_1 частиц массой m_1 каждая и N_2 частиц с массой m_2 , находится в прямом цилиндрическом сосуде высотой H . Определить положение центра масс смеси газов, если ее температура T , а ускорение свободного падения g направлено вдоль оси цилиндра.

Решение. Высота z_c , на которой находится центр масс газа, состоящего из N независимых частиц, в общем случае определяется формулой $z_c = \frac{m_1 \overline{z}_1 + m_2 \overline{z}_2 + \dots + m_N \overline{z}_N}{m_1 + m_2 + \dots + m_N}$. Здесь m_j — масса частицы с номером j , а \overline{z}_j — среднее значение высоты, на которой она находится. В случае смеси двух идеальных газов выражение для z_c принимает вид

$$z_c = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} m_i \overline{z}_{1i} + \sum_{i=1}^{N_2} m_2 \overline{z}_{2i}}{N_1 m_1 + N_2 m_2} = \frac{N_1 m_1 \overline{z}_1 + N_2 m_2 \overline{z}_2}{N_1 m_1 + N_2 m_2} = \frac{(N_1 + N_2)kT}{g(N_1 m_1 + N_2 m_2)}.$$

При записи последней формулы мы воспользовались соотношениями:

$$\overline{z_{1,2}} = \int_0^{\infty} z_{1,2} w(z_{1,2}) dz_{1,2} = \frac{m_{1,2} g}{kT} \int_0^{\infty} z_{1,2} \exp\left(-\frac{m_{1,2} g z_{1,2}}{kT}\right) dz_{1,2} = \frac{kT}{m_{1,2} g}.$$

Задание для самостоятельной работы

9.6. В воде (плотность $\rho_0 = 1 \text{ г/см}^3$) при $t = 20^\circ\text{C}$ взвешены шарообразные частицы смолы ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) радиусом $r = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ см}$. Отношение концентрации частиц $n_1(h_0)$ на высоте h_0 к концентрации $n_2(h_0 + \Delta h)$, где $\Delta h = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ см}$, равно $n_1/n_2 = 25/3$. Оценить из этих данных число Авогадро. Ускорение свободного падения $g = 9,8 \text{ м/с}^2$ и универсальная газовая постоянная $R = 8,3 \text{ Дж/(моль·К)}$ известны.

9.7. Идеальный газ, состоящий из N частиц, находится в полубесконечном прямом цилиндрическом сосуде, стоящем на поверхности земли. Найти концентрацию n молекул вблизи дна сосуда площадью S , если температура газа T , масса одной молекулы m , а ускорение свободного падения g .

9.8. Идеальный газ, состоящий из N частиц, находится в сосуде, имеющем вид перевернутого прямого конуса, ось которого параллельна ускорению свободного падения g , а угол при вершине равен 2β . Найти концентрацию n молекул вблизи вершины конуса, если температура газа T , а масса одной молекулы m . Вершина конуса находится на поверхности земли, а его высота считается бесконечно большой.

9.9. В центрифуге, имеющей радиус R и высоту H и вращающейся с постоянной угловой скоростью ω , находится N молекул идеального газа при температуре T . Масса одной молекулы m . Найти среднее значение $U_0 = -m\omega^2 r^2/2$. Силу тяжести не учитывать.

9.10. Найти плотность распределения вероятностей случайного события, при котором молекула газа находится на расстоянии r от оси вертикального прямого цилиндра, если он вращается вокруг нее с постоянной угловой скоростью ω . Температура газа T , масса одной

молекулы m , ускорение свободного падения g . Радиус цилиндра R , а его высота H .

9.11. Найти момент инерции одного моля идеального газа, помещенного в прямой цилиндрический сосуд радиусом R , который вращается вокруг своей оси с угловой скоростью ω . Температура газа T , масса одной молекулы m . Силой тяжести пренебречь.

9.12. Отрицательные ионы массой m и зарядом q находятся при постоянной температуре T в пространстве между пластинами плоского конденсатора, напряженность поля E в котором направлена в ту же сторону, что и ускорение свободного падения g . Во сколько раз концентрация ионов у верхней пластины отличается от концентрации у нижней, если расстояние между ними d .

9.13. Идеальный газ находится в поле центральной силы. Соответствующая ей потенциальная энергия $U(r) = \alpha r^2$, где α — положительная постоянная, а r — расстояние до центра поля. Температура газа T , а полное число частиц в нем N . Найти зависимость концентрации молекул от r и наиболее вероятное расстояние r_0 молекул от центра поля. Вычислить плотность вероятности $w(U)$ и наиболее вероятное значение потенциальной энергии \tilde{U} .

9.14. Для газа, находящегося в полубесконечном прямом цилиндре в однородном поле силы тяжести, найти долю молекул, имеющих потенциальную энергию большую, чем их средняя кинетическая энергия.

9.15. В центрифуге, имеющей радиус R и высоту H и вращающейся с постоянной угловой скоростью ω , при температуре T находится N молекул идеального газа массой m каждая. Найти среднее значение полной энергии молекулы. Ускорение свободного падения направлено вдоль оси центрифуги и равно g .

9.16. Два прямых цилиндрических сосуда высотой H каждый стоят друг на друге и содержат по одному молю идеального газа при температуре T . На какой высоте от поверхности Земли находится центр масс этой системы. Масса одной молекулы m , ускорение свободного падения g .

§10. Цепочка уравнений для равновесных функций распределения

Краткие теоретические сведения

Каноническое распределение Гиббса (7.5) для системы, состоящей из N одинаковых бесструктурных классических частиц, находящихся в сосуде объемом V при температуре T , можно представить в виде

$$w_N(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, T) = f_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \prod_{i=1}^N w^{(3)}(\vec{p}_i), \quad (10.1)$$

где $w^{(3)}(\vec{p}_i)$ — распределение Максвелла (8.1), а

$$f_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = Q_N^{-1} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\sum_{i=1}^N U_0(\vec{r}_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right] \right\}. \quad (10.2)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, U_0 — потенциальная энергия частицы во внешнем поле, $\Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц с номерами i и j , положение которых задается векторами \vec{r}_i и \vec{r}_j . В (10.2) входит также конфигурационный интеграл

$$Q_N = \int \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\sum_{i=1}^N U_0(\vec{r}_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right] \right\} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N. \quad (10.3)$$

Формулы (10.1) — (10.3) позволяют с помощью соотношений (7.10) и (7.11) вычислить свободную энергию F одноатомного газа:

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln \{[(2\pi\hbar)^{3N} N!]^{-1} (2\pi mkT)^{3N/2} Q_N\} = \\ &= -kTN \{1 + \ln[V(2\pi mkT)^{3/2} / N(2\pi\hbar)^3]\} - kT \ln[Q_N / V^N]. \end{aligned} \quad (10.4)$$

Слагаемое $-kT \ln[Q_N / V^N]$ в формуле (10.4) обусловлено взаимодействием частиц. В ряде случаев его удается легко найти, введя равновесные функции распределения f_S , связанные с f_N простыми соотношениями:

$$f_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_S) = V^S \int f_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_{S+1}, \vec{r}_{S+2}, \dots, \vec{r}_N, \quad (10.5)$$

где $S = 1, 2, 3, \dots$, и удовлетворяющие условию нормировки:

$$V^{-S} \int f_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_S) d\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_S = 1. \quad (10.6)$$

Эти функции являются решением бесконечной цепочки интегро-дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial f_1(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} f_1(\vec{r}_1) = -\frac{N}{V k T} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2, \quad (10.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_{1,2}} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_{1,2})}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \\ = -\frac{N}{V k T} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_{1,2} - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3, \end{aligned} \quad (10.8)$$

.....

которую можно получить, пользуясь формулами (10.2) и (10.5) (см. пример 10.1). В правой части (10.7) находится слагаемое, содержащее $f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, уравнение для $f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, в свою очередь, содержит $f_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$, а уравнение для $f_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = f_4(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4)$ и т.д. При решении уравнений (10.7), (10.8) в качестве граничных условий используются условия нормировки (10.6), а также принимается во внимание, что при $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \rightarrow \infty$ частицы становятся независимыми. Преимущества бесконечной цепочки уравнений проявляются при применении приближенных методов решения.

Если рассматриваемый газ разряжен, т.е. параметр плотности $\varepsilon = N r_0^3 / V \ll 1$, где r_0 — характерный масштаб, на котором происходит эффективное взаимодействие частиц, то слагаемые в правой части (10.7) и (10.8) имеют порядок ε и решение цепочки уравнений можно искать методом теории возмущений. Подставляя в (10.7), (10.8) f_S в виде ряда $f_S = f_S^{(0)} + \varepsilon f_S^{(1)} + \varepsilon^2 f_S^{(2)} + \dots$ и приравнивая члены, имеющие одинаковый порядок по ε , получаем:

$$\frac{\partial f_1^{(0)}(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} + (\partial U_0(\vec{r}_1) / \partial \vec{r}_1) f_1^{(0)}(\vec{r}_1) / kT = 0,$$

$$\frac{\partial f_1^{(1),(2)}(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} f_1^{(1),(2)}(\vec{r}_1) = -\frac{N}{V k T} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} f_2^{(0),(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2,$$

$$\frac{\partial f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_{1,2}} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_{1,2})}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0.$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_2^{(1),(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_{1,2}} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_{1,2})}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_2^{(1),(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_2^{(1),(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \\ = -\frac{N}{V k T} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_{1,2} - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_3^{(0),(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3. \end{aligned}$$

.....

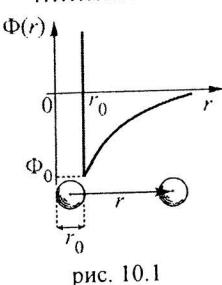


рис. 10.1

Решение этих уравнений не вызывает затруднений. Например, если $\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \equiv \Phi(|\vec{r}|)$, а $\Phi(r)$ имеет вид, показанный на рис. 10.1, причем $\Phi_0 \ll kT$, то $f_1^{(0)}(\vec{r}_1) = 1$, а $f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp(-\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)/kT)$ при $U_0(\vec{r}_i) = 0$ (см. пример 10.2).

Примеры решения задач

Пример 10.1. Пользуясь формулами (10.2) и (10.5), получить цепочку уравнений для последовательности функций f_S .

Решение. Продифференцируем (10.2) по \vec{r}_1

$$\frac{\partial f_N}{\partial \vec{r}_1} = -\frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} f_N - \frac{1}{kT} \sum_{j=2}^N \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|)}{\partial \vec{r}_1} f_j, \quad (10.9)$$

умножим полученную частную производную на V и проинтегрируем по $d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N$. С учетом определений f_1 и f_2 в результате получим

$$\frac{\partial f_1(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} f_1(\vec{r}_1) = -\frac{1}{V k T} \int \sum_{j=2}^N \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|)}{\partial \vec{r}_1} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_j) d\vec{r}_j. \quad (10.10)$$

Второй интеграл ($j = 3$), третий ($j = 4$) и последующие интегралы в правой части (10.10) легко сводятся к первому ($j = 2$) после замены переменной \vec{r}_j на \vec{r}_2 . Всего таких слагаемых $N - 1$, и поэтому (10.10) принимает вид:

$$\frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} f_1 = -\frac{(N-1)}{V k T} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2. \quad (10.11)$$

Так как число частиц очень велико, то $N - 1 \approx N$ и (10.11) переходит в (10.7). Чтобы вывести первое уравнение (10.8), умножим (10.9) на V^2 и проинтегрируем по $d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N$. С учетом определений f_2 и f_3 получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \\ - \frac{1}{V k T} \sum_{j=3}^N \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|)}{\partial \vec{r}_1} f_3(\vec{r}_1, \vec{r}_j) d\vec{r}_j. \end{aligned} \quad (10.12)$$

Аналогично второй ($j = 4$), третий и последующие интегралы в правой части последней формулы легко сводятся к первому после замены переменной \vec{r}_j на \vec{r}_3 . Таких слагаемых $N - 2$. В результате (10.12) принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \\ - \frac{N-2}{V k T} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_1} f_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3. \end{aligned} \quad (10.13)$$

Считая $N - 2 \approx N$, получим из (10.13) первое из уравнений (10.8). Для нахождения второго уравнения необходимо продифференцировать (10.2) по \vec{r}_2 и выполнить аналогичные преобразования.

Пример 10.2. В приближении разреженного газа ($\varepsilon = N r_0^3 / V \ll 1$) найти двухчастичную функцию распределения в нулевом приближении по ε , если $\Phi(r)$ имеет вид, показанный на рис. 10.1, причем $\Phi_0 \ll kT$, а внешние поля отсутствуют.

Решение. При $U_0 = 0$ уравнение для $f_2^{(0)}$ принимает вид:

$$\frac{\partial f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_{1,2}} + \frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0. \quad (10.14)$$

Интегрируя (10.14), получаем: $f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C \exp[-\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)/kT]$, где константа C находится из условия нормировки

$$1 = CV^{-2} \iint \exp[-\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)/kT] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (10.15)$$

Переходя в (10.15) к переменным \vec{r}_1 , $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, ϕ , θ и осуществляя интегрирование по \vec{r}_1 , а также по полярному и азимутальному углам ϕ и θ , получаем

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{C}{V} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] 4\pi r^2 dr = \frac{C}{V} \int_0^\infty \left\{ 1 + \left[\exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1 \right] \right\} 4\pi r^2 dr = C + \\ &+ \frac{4\pi C}{V} \int_0^\infty \left\{ \exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1 \right\} r^2 dr = C + \frac{4\pi C}{V} \int_0^{r_0} \left\{ \exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1 \right\} r^2 dr + \\ &+ \frac{4\pi C}{V} \int_{r_0}^\infty \left\{ \exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1 \right\} r^2 dr \approx C \left(1 - \frac{4\pi r_0^3}{3V} + \frac{4\pi}{V} \int_{r_0}^\infty \frac{|\Phi(r)|}{kT} r^2 dr \right). \end{aligned}$$

При записи последней формулы учтено, что при $r < r_0$ $\exp[-\Phi(r)/kT] = 0$ (см. рис. 10.1), а в разложении экспоненты в ряд по малому параметру $|\Phi(r)|/kT$ при $r > r_0$ оставлено только линейное слагаемое. Также принято во внимание, что функция $\Phi(r)$ очень быстро стремится к нулю (может считаться равной нулю на расстояниях, больших, чем три-пять r_0). Так как $r_0^3/V \ll 1$, то второе и третье слагаемые в последней скобке последней формулы намного меньше единицы. Следовательно, $C = 1$ и $f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp[-\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)/kT]$.

Пример 10.3. Найти связанную с взаимодействием частиц поправку F_1 к выражению для свободной энергии газа, состоящего из N одинаковых бесструктурных классических частиц, находящихся в сосуде объемом V при температуре T в отсутствие внешних полей, если ее потенциальная энергия $\Phi(r)$ известна.

Решение. Введем функцию параметра λ

$$\tilde{Q}_N(\lambda) = \int \exp[-\lambda \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)/kT] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (10.16)$$

($0 \leq \lambda \leq 1$) и заметим, что при $U_0 \equiv 0$ ее значения при $\lambda = 1$ и $\lambda = 0$ соответственно равны: $\tilde{Q}_N(\lambda = 1) = Q_N$ и $\tilde{Q}_N(\lambda = 0) = V^N$.

Связанное с взаимодействием частиц слагаемое в формуле (10.4) можно записать в виде:

$$F_1 = -kT \ln [Q_N / V^N] = -kT \int_0^1 d\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \tilde{Q}_N(\lambda) = -kT \int_0^1 \frac{d\lambda}{\tilde{Q}_N(\lambda)} \frac{\partial \tilde{Q}_N(\lambda)}{\partial \lambda}. \quad (10.17)$$

Подставим (10.16) в (10.17)

$$F_1 = \int_0^1 \frac{d\lambda}{\tilde{Q}_N(\lambda)} \int \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \exp\left[-\frac{\lambda}{kT} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)\right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N,$$

и поменяем в получившемся выражении местами суммирование и интегрирование по пространственным координатам. В итоге получим, что

$$F_1 = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \int_0^1 \frac{d\lambda}{\tilde{Q}_N(\lambda)} \int \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \exp\left[-\frac{\lambda}{kT} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)\right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N.$$

Функция $\tilde{Q}_N^{-1}(\lambda) \exp[-\lambda \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)/kT]$ является N -частичной

функцией распределения $f_N(\lambda, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, в которой масштаб измерения потенциальной энергии взаимодействия изменен в λ раз (сравните с (10.2) при $U_0 \equiv 0$). Поэтому в выражении для F_1 каждое из $N(N-1)/2$ слагаемых

легко преобразовать к виду $V^{-2} \int_0^1 d\lambda \int \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) f_2(\lambda, \vec{r}_i - \vec{r}_j) d\vec{r}_i \vec{r}_j$, где

$f_2(\lambda, \vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ — двухчастичная функция распределения, в которой $\Phi(r)$ заменена на $\lambda \Phi(r)$. В итоге формула (10.17) для F_1 принимает вид

$$F_1 = (N^2 / 2V^2) \int_0^1 d\lambda \int \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) f_2(\lambda, \vec{r}_1 - \vec{r}_2) d\vec{r}_1 \vec{r}_2. \quad (10.18)$$

При записи (10.18) мы воспользовались тем, что $N \gg 1$. Переходя в (10.18) к переменным \vec{r}_1 , $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, а затем к сферическим координатам r , ϕ , θ и осуществляя интегрирование по \vec{r}_1 , ϕ и θ , окончательно получаем

$$F_1 = (2\pi N^2 / V) \int_0^1 d\lambda \int_0^\infty r^2 dr \Phi(r) f_2(\lambda, r). \quad (10.19)$$

Пример 10.4. В нулевом приближении по параметру плотности найти поправки к свободной энергии и энтропии, а также уравнение состояния для газа, состоящего из N одинаковых бесструктурных классических частиц, находящихся в сосуде объемом V при температуре T в отсутствие внешних полей. Потенциальная энергия взаимодействия частиц $\Phi(r)$ имеет вид, показанный на рис. 10.1, причем $\Phi_0 < kT$.

Решение. Подставляя двухчастичную функцию распределения $f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp[-\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)/kT]$ в (10.19) и проводя интегрирование по аналогии с примером 10.2, получаем

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^1 d\lambda \int_0^\infty r^2 dr \Phi(r) \exp\left(-\frac{\lambda\Phi(r)}{kT}\right) = -\frac{2\pi kTN^2}{V} \int_0^\infty \left\{ \exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1 \right\} r^2 dr = \\ &= -\frac{2\pi kTN^2}{V} \int_0^\infty \left\{ \exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1 \right\} r^2 dr - \frac{2\pi kTN^2}{V} \int_{r_0}^\infty \left\{ \exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1 \right\} r^2 dr = (10.20) \\ &= \frac{2\pi kTN^2 r_0^3}{3V} - \frac{2\pi N^2}{V} \int_{r_0}^\infty r^2 |\Phi(r)| dr = (kTN^2/V)[\tilde{b} - \tilde{a}/kT], \end{aligned}$$

где $\tilde{b} = 2\pi r_0^3/3$, а $\tilde{a} = 2\pi \int_{r_0}^\infty |\Phi(r)| r^2 dr$. С учетом (10.20) выражение для

свободной энергии (10.4) принимает вид:

$$F = -kTN \{1 + \ln[V(2\pi mkT)^{3/2} / N(2\pi\hbar)^3]\} + (kTN^2/V)[\tilde{b} - \tilde{a}/kT]. \quad (10.21)$$

Энтропия S и давление p находятся с помощью формул (3.6):

$$S = -(\partial F / \partial T)_V = kN \{5/2 + \ln[V(2\pi mkT)^{3/2} / N(2\pi\hbar)^3] - N\tilde{b}/V\},$$

$$p = -(\partial F / \partial V)_T = (NkT/V)[1 + N(\tilde{b} - \tilde{a}/kT)/V]. \quad (10.22)$$

Заметим, что энтропия рассмотренного газа меньше энтропии идеального газа для одних и тех же v , V и T , так как его молекулы занимают некоторый объем и неопределенность в их расположении меньше,

чем у идеального газа. Интересно также сравнить (10.22) с уравнением Вандер-Ваальса (4.1), которое, если плотность газа мала ($b/V \ll 1$), можно представить в виде

$$p = \frac{vkN_A T}{V - vb} - \frac{v^2 a}{V^2} \approx \frac{kNT}{V} \left(1 + \frac{vb}{V}\right) - \frac{v^2 a}{V^2}. \quad (10.23)$$

Видно, что в этом случае $a = N_A^2 \tilde{a}$, а $b = N_A \tilde{b}$, где N_A – число Авогадро.

Задание для самостоятельной работы

10.5. Для произвольного вида потенциальной энергии $\Phi(r)$ взаимодействия двух бесструктурных частиц (см. § 4) вычислить внутреннюю энергию и давление равновесного газа, находящегося в объеме V при температуре T . Полное число частиц N .

10.6. Найти решение уравнения для одночастичной функции распределения в нулевом приближении по параметру плотности. Потенциальная энергия частицы во внешнем поле $U_0(\vec{r})$.

10.7. Для разреженного газа вывести уравнения для трехчастичной функции $f_3^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ в нулевом приближении по параметру плотности $\varepsilon = Nr_0^3/V \ll 1$ и найти их решение в отсутствие внешних полей.

§11. Идеальные квантовые газы в равновесном состоянии

Краткие теоретические сведения

Квантовое состояние системы, состоящей из N одинаковых невзаимодействующих частиц, определяется набором их квантовых чисел n_1, n_2, \dots, n_N . Здесь $\{n_i\} = \{n_{i1}, n_{i2}, \dots, n_{is}\}$ — множество, состоящее из s квантовых чисел, определяющих состояние частицы с номером i . Число частиц

$$N_l = \sum_{1 \leq i \leq N} \delta_{l,n_i}, \quad (11.1)$$

таких, что все s квантовых чисел каждой из них совпадают с набором чисел $l = (l_1, l_2, \dots, l_s)$, является случайной функцией, зависящей от состояния системы. В (11.1) $\delta_{l,n_i} = \delta_{l_1,n_{i1}} \delta_{l_2,n_{i2}} \dots \delta_{l_s,n_{is}}$, где $\delta_{l_j,n_{ij}}$ — символ Кронекера. Из условия постоянства числа частиц следует равенство

$$\sum_l N_l = N. \quad (11.2)$$

С помощью введенных обозначений полную энергию E_{n_1, n_2, \dots, n_N} системы невзаимодействующих частиц можно записать в виде $E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = \sum_l E_l N_l$,

где E_l — энергия частицы, находящейся в квантовом состоянии l .

Если рассматриваемая система частиц находится в термостате при температуре T , то функция распределения ее микросостояний $P_{n_1, n_2, \dots, n_N}(N, T)$ — каноническое распределение Гиббса (7.8), которое с учетом сказанного выше можно представить в виде

$$\begin{aligned} P_{n_1, n_2, \dots, n_N}(N, T) &= e^{-\frac{\Omega + \mu N - E_{n_1, n_2, \dots, n_N}}{kT}} = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - E_{n_1, n_2, \dots, n_N}}{kT}\right) = \\ &= \exp\left(\frac{\Omega + \sum_l (\mu - \frac{E_l}{kT}) N_l}{kT}\right), \end{aligned} \quad (11.3)$$

где μ — химический потенциал. В (11.3) большой термодинамический потенциал

$$\Omega = -kT \ln \left(\sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \exp \left[\sum_l (\mu - E_l) N_l / kT \right] \right). \quad (11.4)$$

Преобразуя формулы (11.3) и (11.4), легко получить функцию распределения

$$f_{N_l} = \exp \{[\Omega_l + (\mu - E_l) N_l] / kT\}, \quad (11.5)$$

дающую вероятность того, что в определяемом набором квантовых чисел l_1, l_2, \dots, l_s состоянии находится N_l частиц. В (11.5)

$$\Omega_l = -kT \ln \left(\sum_{N_l} \exp [(\mu - E_l) N_l / kT] \right). \quad (11.6)$$

С помощью (11.5), (11.6) можно найти выражение для среднего числа частиц $\overline{N_l}$, находящихся в квантовом состоянии l : $\overline{N_l} = -(\partial \Omega_l / \partial \mu)_T$. Условие (11.2), естественно, выполняется и для средних величин

$$\sum_l \overline{N_l} = N. \quad (11.7)$$

Если квантовые частицы описываются симметричными волновыми функциями (система бозе-частиц, или бозонов), то числа заполнения N_l могут быть произвольными: $0 \leq N_l \leq \infty$. В этом случае из (11.6) получается (см. пример 11.1) распределение Бозе

$$\overline{N_l} = (\exp[(E_l - \mu) / kT] - 1)^{-1}. \quad (11.8)$$

В случае, когда квантовые частицы описываются антисимметричными волновыми функциями (система ферми-частиц, или фермионов), в соответствии с принципом Паули, N_l может принимать только два значения: 0 и 1. Из (11.6) для таких квантовых частиц следует распределение Ферми

$$\overline{N_l} = (\exp[(E_l - \mu) / kT] + 1)^{-1}. \quad (11.9)$$

Бозонами являются фотон, π - и K -мезоны. Большинство элементарных частиц (электроны, протоны, нейтроны и др.) являются фермионами.

При больших температурах распределения Бозе и Ферми переходят в распределение Больцмана.

Примеры решения задач

Пример 11.1. Опираясь на каноническое распределение Гиббса (11.3), получить распределение Бозе (11.8).

Решение. Преобразуем выражение (11.4) для входящего в распределение Гиббса большого термодинамического потенциала

$$\begin{aligned}\Omega &= -kT \ln \left(\sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \exp \left[\sum_l (\mu - E_l) N_l / kT \right] \right) = \\ &= -kT \ln \left(\prod_l \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \exp [(\mu - E_l) N_l / kT] \sum_{N_l} \delta_{N_l, \alpha_l} \right).\end{aligned}\quad (11.10)$$

В правую часть последнего равенства был включен единичный множитель:

$\sum_{N_l} \delta_{N_l, \alpha_l}$, где $\alpha_l = \sum_{i=1}^N \delta_{l, n_i}$. Далее поменяем в (11.10) порядок суммирования

$$\Omega = -kT \ln \left(\prod_l \sum_{N_l} \exp [(\mu - E_l) N_l / kT] \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \delta_{N_l, \alpha_l} \right) \quad (11.11)$$

и учтем, что входящая в (11.11) достаточно сложная сумма по разным квантовым состояниям n_1, n_2, \dots, n_N при фиксированном значении N_l равна единице. Действительно, различные слагаемые в ней отличаются лишь номерами частиц, а в силу их тождественности, состояния, отличающиеся только перестановкой квантовых частиц, являются одинаковыми.

С учетом этого формула (11.11) может быть записана в виде:

$$\Omega = \sum_l \Omega_l = -kT \sum_l \ln Z_l = -kT \sum_l \ln \left(\sum_{N_l} \exp [(\mu - E_l) N_l / kT] \right). \quad (11.12)$$

Подставляя (11.12) в (11.3), получим, что $P_{n_1, n_2, \dots, n_N}(N, T) = \prod_l P_{N_l}$, где

$$P_{N_l} = \exp \{ [\Omega_l + (\mu - E_l) N_l] / kT \} = Z_l^{-1} \exp [(\mu - E_l) N_l / kT]. \quad (11.13)$$

Из последней формулы видно, что $\overline{N_l} = \sum_{N_l} N_l P_{N_l} = -(\partial \Omega_l / \partial \mu)_T$.

По условию задачи рассматриваемая система частиц подчиняется статистике Бозе, и, следовательно, числа заполнения N_l могут принимать

любые значения. Поэтому Z_l — сумма геометрической прогрессии и $\Omega_l = kT \ln \{1 - \exp[(\mu - E_l) / kT]\}$. Продифференцировав Ω_l по μ при постоянной температуре, получим $\overline{N_l} = (\exp[(E_l - \mu) / kT] - 1)^{-1}$.

Пример 11.2. Оценить, при какой температуре T распределения Бозе и Ферми переходят в распределение Больцмана.

Решение. Из (11.8), (11.9) видно, что распределения Бозе и Ферми переходят в распределение Больцмана $\overline{N_l} = \exp[(\mu - E_l) / kT]$ при выполнении неравенства

$$\exp[(E_l - \mu) / kT] \gg 1. \quad (11.14)$$

Если среднее расстояние между частицами достаточно велико, то движение частицы массой m можно описывать законами классической механики, а ее внутреннее состояние — набором квантовых чисел n . В отсутствие внешних полей энергия $E_l = p^2 / 2m + E_n$, где E_n — внутренняя энергия частицы в состоянии n , а p — ее импульс. Подставим E_l в $\overline{N_l} = \exp[(\mu - E_l) / kT]$, а затем $\overline{N_l}$ в (11.7) и заменим в получившемся соотношении суммирование по квантовым числам интегрированием по фазовому пространству, в соответствии с формулой (7.11). В результате получим равенство

$$\int \frac{dp}{(2\pi\hbar)^3} \sum_n \exp[(\mu - p^2 / 2m - E_n) / kT] = N, \quad (11.15)$$

из которого найдем химический потенциал

$$\mu = kT \ln \left\{ \frac{N}{V} \frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi m kT)^{3/2}} \left[\sum_n \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right) \right]^{-1} \right\}. \quad (11.16)$$

Подставляя μ в (11.14), получим неравенство

$$\frac{N}{V} \frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi m kT)^{3/2}} << \left[\sum_n \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right) \right] \exp \left(\frac{p^2 / 2m + E_n}{kT} \right),$$

правая часть которого близка к единице даже тогда, когда большая часть атомов находится в основном состоянии. В результате приходим к

неравенству $N(2\pi\hbar)^3 \ll V(2\pi mkT)^{3/2}$, или $T > T^* = N^{2/3} 2\pi\hbar^2 / V^{2/3} mk$, при выполнении которого распределения Бозе и Ферми переходят в распределение Больцмана. Температуру T^* называют температурой вырождения. Для электронного газа в металлах ($m \approx 10^{-30}$ кг, $N/V \approx 5 \cdot 10^{28}$ м⁻³) всегда необходимо использовать распределение Ферми, так как неравенство $T \ll T^*$ справедливо вплоть до 10⁴ К (практически для всех температур, при которых могут существовать металлы).

Пример 11.3. Найти термодинамический потенциал Ω и внутреннюю энергию U газа квантовых бесструктурных частиц, подчиняющихся статистике Бозе. Газ находится в объеме V при температуре T , намного большей температуры вырождения. Масса частицы m .

Решение. Большой термодинамический потенциал рассматриваемого газа можно найти, подставив в (11.12) найденную в примере 11.1 формулу для Ω_l . В полученном выражении

$$\Omega = \sum_l \Omega_l = kT \sum_l \ln \{1 - \exp[(\mu - E_l)/kT]\} \quad (11.17)$$

энергия E_l равна кинетической энергии частицы $p^2/2m$. Заменим в (11.17) суммирование по квантовым числам интегрированием по фазовому пространству в соответствии с формулой (7.11). В результате (11.17) примет вид

$$\Omega = kT \int \frac{Vdp}{(2\pi\hbar)^3} \ln \{1 - \exp[(\mu - p^2/2m)/kT]\}. \quad (11.18)$$

После перехода к сферическим координатам, интегрирования по полярному и азимутальному углам и замене переменной p на $(2mE)^{1/2}$ равенство (11.18) запишется в виде

$$\Omega = \frac{VkTm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \ln \{1 - \exp[(\mu - E)/kT]\} E^{1/2} dE. \quad (11.19)$$

Интегрируя его по частям, окончательно находим

$$\Omega = -\frac{2^{1/2}Vm^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \{\exp[(E - \mu)/kT] - 1\}^{-1} E^{3/2} dE. \quad (11.20)$$

В § 5 было показано, что внутренняя энергия

$$U = \Omega - T(\partial\Omega/\partial T)_\mu - \mu(\partial\Omega/\partial\mu)_T. \quad (11.21)$$

Подставляя (11.20) в (11.21), получим следующее выражение для U :

$$U = \frac{Vm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \{\exp[(E - \mu)/kT] - 1\}^{-1} E^{3/2} dE. \quad (11.22)$$

Знание термодинамических потенциалов Ω и U позволяет найти также энтропию, давление, среднее число частиц, теплоемкости и другие характеризующие газ макроскопические параметры (см. § 4 и § 5).

Пример 11.4. Найти выражения для внутренней энергии U , давления p' и среднего числа частиц \bar{N} электронного газа, находящегося в объеме V при температуре T . Масса электрона m .

Решение. Электронный газ подчиняется статистике Ферми и, в соответствии с принципом Паули, N_l может принимать только два значения: 0 и 1. В этом случае формула (11.6) запишется в виде

$$\Omega_l = -kT \ln \{1 + \exp[(\mu - E_l)/kT]\}. \quad (11.23)$$

Большой термодинамический потенциал рассматриваемого электронного газа можно найти, подставив (11.23) в (11.12) и учитя, что внутреннее состояние электрона характеризуется квантовым числом (спином), принимающим только два значения. Поэтому одну и те же энергию E_l могут иметь две частицы. С учетом этого (11.13) запишется в виде

$$\Omega = \sum_l \Omega_l = -2kT \sum_l \ln \{1 + \exp[(\mu - E_l)/kT]\}. \quad (11.24)$$

Далее надо подставить в Ω энергию E_l , которая равна кинетической энергии частицы $p^2/2m$, и заменить суммирование по квантовым числам интегрированием по фазовому пространству в соответствии с формулой (7.11). В результате (11.24) примет вид

$$\Omega = -2kT \int \frac{Vdp}{(2\pi\hbar)^3} \ln \{1 + \exp[(\mu - p^2/2m)/kT]\}. \quad (11.25)$$

После перехода к сферическим координатам, интегрирования по полярному и азимутальному углам и замене переменной p на $(2mE)^{1/2}$ равенство (11.25) запишется в виде

$$\Omega = -\frac{2^{1/2} V k T m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \ln \{1 + \exp[(\mu - E)/kT]\} E^{1/2} dE. \quad (11.26)$$

Интегрируя его по частям, окончательно находим:

$$\Omega = -\frac{2^{3/2} V m^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \{\exp[(E - \mu)/kT] + 1\}^{-1} E^{3/2} dE. \quad (11.27)$$

Пользуясь формулой (11.21), получим выражение для внутренней энергии

$$U = \frac{2^{1/2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \{\exp[(E - \mu)/kT] + 1\}^{-1} E^{3/2} dE. \quad (11.28)$$

Давление идеального газа p' связано с U соотношением $p' = 2U/3V$.

Среднее число частиц найдем, дифференцируя термодинамический потенциал Ω ,

$$\bar{N} = -\partial\Omega/\partial\mu = \frac{2^{1/2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \{\exp[(E - \mu)/kT] + 1\}^{-1} E^{1/2} dE. \quad (11.29)$$

В полученные выражения для внутренней энергии, давления и среднего числа частиц входит множитель $\{\exp[(E - \mu)/kT] + 1\}^{-1}$. При $T \rightarrow 0$ он стремится к единице, если $E \leq \mu$, и к нулю, если $E > \mu$, поэтому выражение (11.29) принимает вид

$$\bar{N} = \frac{2^{1/2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\mu E^{1/2} dE = \frac{2^{3/2} V m^{3/2} \mu^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}.$$

Максимально возможная при нулевой температуре энергия электронов $E_F = (3\pi^2 \bar{N}/V)^{2/3} \hbar^2/2m$ называется энергией Ферми. При абсолютном нуле температуры заполнены все нижние энергетические уровни, вплоть до энергии Ферми. Внутренняя энергия (11.28) в этом случае выражается через

энергию Ферми: $U = 3\bar{N}E_F/5$, а уравнение состояния принимает вид $p' = 2U/3V = (3\pi^2)^{2/3}(N/V)^{5/3} \hbar^2/5m$.

Пример 11.5. Найти энергию колебательного движения молекулы идеального двухатомного газа при температуре T , считая каждую молекулу линейным квантовым гармоническим осциллятором, имеющим бесконечный набор энергетических уровней $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$, где $n = 0, 1, 2, \dots$

Решение. Найдем статистическую сумму (7.9) одного осциллятора

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-E_n/kT) = \exp(-\hbar\omega/2kT) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\hbar\omega/kT) = \\ = \exp(-\hbar\omega/2kT)[1 - \exp(-\hbar\omega/kT)]^{-1}$$

и вычислим с ее помощью связанную с колебательным движением внутреннюю энергию

$$U = F - T(\partial F/\partial T)_V = -kT \ln Z_1 + kT \ln Z_1 + kT^2 \partial \ln(Z_1)/\partial T = \\ = \hbar\omega/2 + \hbar\omega[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}. \quad (11.31)$$

При $T = 0$ U имеет конечное значение $\hbar\omega/2$, а при $T \gg \hbar\omega/k - U \approx kT$.

Пример 11.6. Найти выражение для теплоемкости \tilde{C}_V кристалла из N атомов, считая, что гармонические колебания атомов в среде можно заменить $3N$ квантовыми осцилляторами, каждый из которых имеет бесконечный набор энергетических уровней $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$, где $n = 0, 1, 2, \dots$

Решение. Пользуясь формулой (11.31) легко получить внутреннюю энергию системы, состоящей из $3N$ осцилляторов

$$U = 3N\hbar\omega/2 + 3N\hbar\omega[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}.$$

Теплоемкость твердого тела при постоянном объеме выражается формулой

$$\tilde{C}_V = (\partial U / \partial T)_V = 3Nk(\hbar\omega/kT)^2 \exp(\hbar\omega/kT) \{\exp(\hbar\omega/kT) - 1\}^{-2}. \quad (11.32)$$

Зависимость \tilde{C}_V от T , задаваемая равенством (11.31), качественно согласуется с экспериментом.

Действительно, если $\hbar\omega/kT \ll 1$, то $\tilde{C}_v \approx 3Nk$. При стремлении температуры к нулю

$$\tilde{C}_v \rightarrow 3Nk(\hbar\omega/kT)^2 \exp(-\hbar\omega/kT) \rightarrow 0.$$

Однако эксперимент дает лишь степенное уменьшение $\tilde{C}_v \sim T^3$ при малых T , поэтому при низких температурах используемая модель нуждается в уточнении.

Задание для самостоятельной работы

11.7. Опираясь на каноническое распределение Гиббса и принцип Паули, получить распределение Ферми.

11.8. Доказать, что химический потенциал газа бозе-частиц, оставаясь отрицательным, монотонно убывает с ростом температуры.

11.9. Вычислить энтропию S и давление p электронного газа, находящегося в объеме V при нулевой температуре. Масса электрона m .

11.10. Вычислить внутреннюю энергию U , давление p и энтропию S электронного газа, при температуре T , сравнимой с температурой Ферми $T_F = E_F/k = (3\pi^2 \bar{N}/V)^{2/3} \hbar^2/2km$. Газ состоит из N частиц и занимает объем V .

11.11. Выразить энтропию бозе- и ферми-газа через средние значения чисел заполнения \bar{N}_l .

§12. Флуктуации в равновесных системах

Краткие теоретические сведения

Хаотическое движение частиц может привести к флуктуациям — самопроизвольным отклонениям функций динамических переменных $B_j(X)$ от их средних (равновесных) значений \bar{B}_j , где $j = 1, 2, \dots, n$. Здесь, как и ранее, $X = (x_1, x_2, \dots, x_N) = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$ — совокупность значений координат и компонент импульсов всех N частиц системы, черта означает статистическое усреднение. Флуктуации B_j достаточно полно характеризуются дисперсией (квадратичной флуктуацией) этой величины $(B_j - \bar{B}_j)^2 = \overline{(\Delta B_i)^2} = \bar{B}_j^2 - \overline{(B_j)^2} = \sigma_{B_j}^2$, и относительной флуктуацией $\delta_{B_j} = \sigma_{B_j} / \bar{B}_j$. Связь между функциями B_i и B_j характеризуется коэффициентом корреляции $K_{ij} = \overline{\Delta B_i \Delta B_j}$.

Микроканоническое, каноническое и большое каноническое распределения Гиббса соответствуют различным наборам внешних термодинамических параметров a_1, a_2, \dots, a_n (см. §1), которые задают систему, точно известны и не флуктуируют. Сопряженные им внутренние термодинамические параметры B_1, B_2, \dots, B_n испытывают флуктуации. Характеристики последних могут быть легко вычислены, если удастся найти плотность функции распределения $w(B_j)$, связанную с микроканоническим, каноническим или большим каноническим распределениями Гиббса соотношением $w(B_j) = \int \delta(B_j - B_j(X)) w_N(X, a) dX$.

В частности, если $w(B_j)$ окажется распределением Гаусса

$$w(B_j) = (\lambda/2\pi)^{1/2} \exp(-\lambda B_j^2/2), \quad (12.1)$$

то дисперсия B_j задается формулой $\overline{(\Delta B_j)^2} = 1/\lambda$.

Вычисление флуктуаций с помощью равновесных функций распределения представляет собой задачу, сравнимую по сложности с

вычислением средних значений термодинамических потенциалов. Поэтому часто используется приближенная квазiterмодинамическая теория, в которой считается, что малая часть термодинамической системы также может характеризоваться термодинамическими параметрами. При этом малые флуктуации могут рассматриваться как переход системы из первоначально равновесного состояния, характеризующегося параметрами a_1, a_2, \dots, a_n , в новое квазиравновесное состояние, определяемое наряду с a_1, a_2, \dots, a_n дополнительными внешними параметрами. В этом случае последним соответствуют фиктивные термодинамические силы, «удерживающие» термодинамическую систему в новом равновесном состоянии. Этот переход считается очень медленным. Иными словами, все рассматриваемые временные интервалы значительно превышают время релаксации к состоянию равновесия, в том числе и для областей, в которых произошла флуктуация. Кроме того, флуктуации в различных микрообластях системы считаются независимыми. Последнее возможно, если они малы и происходят достаточно быстро по сравнению со скоростью релаксации всей системы.

По А. Эйнштейну вероятность w такого перехода из первоначально равновесного состояния в новое квазиравновесное состояние задается формулой: $w = \exp(\Delta S'/k)$, где $\Delta S' = \Delta S + \Delta S_T$ — происходящее при этом изменение энтропии, которое складывается из изменений энтропии рассматриваемой системы S и термостата S_T , в равновесии с которым она находится, k — постоянная Больцмана.

Учитывая неизменность суммарной энергии, полного объема и общего числа частиц в рассматриваемой системе и термостате, а также условия равновесия (5.15), (5.16) между ними, вероятность перехода в новое квазиравновесное состояние можно записать в виде:

$$w = C \exp[-(\Delta U + p\Delta V - \mu\Delta N - T\Delta S)/kT], \quad (12.2)$$

где C — определяемая из условия нормировки константа, U — внутренняя энергия, p — давление, V — объем, μ — химический потенциал, T — температура. Показатель экспоненты в (12.2) пропорционален работе вышеупомянутых фиктивных термодинамических сил, «удерживающих»

термодинамическую систему в состоянии квазиравновесия. Для изолированной системы (постоянные U, V, N), системы в термостате (постоянные T, V, N) и системы в термостате с переменным числом частиц (постоянные T, V, μ) формула (12.2) переходит соответственно в выражения:

$$w = C \exp(\Delta S/k), \quad (12.3)$$

$$w = C \exp[-(\Delta U - T\Delta S)/kT] = C \exp(-\Delta F/kT), \quad (12.4)$$

$$w = C \exp[-(\Delta U - \mu\Delta N - T\Delta S)/kT] = C \exp(-\Delta\Omega/kT), \quad (12.5)$$

где $F(T, V, N)$ — свободная энергия, $\Omega(T, V, \mu)$ — большой термодинамический потенциал. Разлагая с точностью до квадратичных слагаемых $U(S, V, N)$ в ряд Тейлора и учитывая, что $(\partial U/\partial S)_{V, N} = T$, $(\partial U/\partial V)_{T, N} = -p$, $(\partial U/\partial N)_{V, T} = \mu$, формулу (12.2) можно записать в виде:

$$w = C \exp[(\Delta p\Delta V - \Delta\mu\Delta N - \Delta T\Delta S)/2kT]. \quad (12.6)$$

Равенство (12.6) часто называют общей формулой для вероятности флуктуаций состояния неизолированной системы.

Примеры решения задач

Пример 12.1. Для системы с переменным числом частиц доказать равенство $kT^2(\partial U/\partial T)_{V, N} = \overline{H^2} - U^2$, где внутренняя энергия U является средним значением гамильтониана $H(X)$.

Решение. Продифференцируем по T при постоянных V и N внутреннюю энергию системы $U = \int H(X) \exp\{[\Omega + \mu N - H(X)]/kT\} dX$ и умножим $(\partial U/\partial T)_{V, N}$ на kT^2 . В итоге получим

$$\begin{aligned} kT^2(\partial U/\partial T)_{V, N} &= kT^2 \int H(X) \exp\left[\frac{\Omega + \mu N - H(X)}{kT}\right] \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\Omega + \mu N - H(X)}{kT^2} \right] dX = U[T(\partial \Omega/\partial T)_{V, \mu} - (\Omega + \mu N)] + \overline{H^2(X)}. \end{aligned} \quad (12.7)$$

При записи последнего равенства учтено, что $U = \overline{H(X)}$.

После подстановки в (12.7) $(\partial\Omega/\partial T)_V = -S$ (см. формулу (5.12)) и учета равенства между термодинамическими потенциалами $\Omega = U - TS - \mu N$, окончательно находим:

$$kT^2(\partial U/\partial T)_V = \overline{H^2(X)} - U(TS + \Omega + \mu N) = \overline{H^2(X)} - U^2.$$

Пример 12.2. Используя большое каноническое распределение Гиббса, доказать равенство $(\Delta N)^2 = \overline{N^2} - (\bar{N})^2 = kT(\partial \bar{N}/\partial \mu)_{T,V}$.

Решение. Среднее число частиц \bar{N} и среднее значение квадрата числа частиц $\overline{N^2}$ в термодинамической системе, имеющей постоянный объем V и температуру T , выражаются с помощью формул (7.17), (7.18):

$$\bar{N} = \tilde{Z}_2^{-1} \sum_N \frac{N}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \exp\left(\frac{\mu N - H(X, N, a)}{kT}\right) dX = \frac{kT}{\tilde{Z}_2} \frac{\partial \tilde{Z}_2}{\partial \mu}, \quad (12.8)$$

$$\overline{N^2} = \tilde{Z}_2^{-1} \sum_N \frac{N^2}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \exp\left(\frac{\mu N - H(X, N, a)}{kT}\right) dX = \frac{(kT)^2}{\tilde{Z}_2} \frac{\partial^2 \tilde{Z}_2}{\partial \mu^2}, \quad (12.9)$$

где $\tilde{Z}_2 = \sum_N ((2\pi\hbar)^{3N} N!)^{-1} \int \exp[(\mu N - H(X, N, a))/kT] dX$.

Продифференцируем соотношение (7.16) при постоянных T и V по μ , умножим получившееся выражение на kT и учтем, что большой термодинамический потенциал $\Omega(V, T, \mu) = -kT \ln \tilde{Z}_2$. В итоге получим равенство

$$\begin{aligned} kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V} &= -kT \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} = (kT)^2 \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\partial \tilde{Z}_2 / \partial \mu}{\tilde{Z}_2} \right) = \\ &= \frac{(kT)^2}{\tilde{Z}_2} \left[\frac{\partial^2 \tilde{Z}_2}{\partial \mu^2} - \frac{1}{\tilde{Z}_2} \left(\frac{\partial \tilde{Z}_2}{\partial \mu} \right)^2 \right] = \overline{N^2} - (\bar{N})^2 = (\Delta N)^2, \end{aligned} \quad (12.10)$$

которое необходимо было доказать.

Пример 12.3. Выразить коэффициент корреляции между флуктуациями энергии и числа частиц для системы, описываемой большим

каноническим распределением Гиббса, через уравнение состояния и дисперсию числа частиц.

Решение. Перепишем равенство (12.8) с помощью большого термодинамического потенциала $\Omega(V, T, \mu) = -kT \ln \tilde{Z}_2$ и получившееся выражение продифференцируем по T при постоянных V и μ :

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \sum_N \frac{N}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - H}{kT}\right) \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu} - \frac{\Omega + \mu N - H}{kT^2} \right] dX.$$

Учитывая, что $(\partial \Omega/\partial T)_{V,\mu} = -S$ (см. формулу (5.12)), а $\Omega + TS + \mu \bar{N} = U$, формулу для $(\partial \bar{N}/\partial T)_{V,\mu}$ можно переписать в виде

$$(\partial \bar{N}/\partial T)_{V,\mu} = [-U\bar{N} + \mu(\bar{N})^2 - \mu\overline{N^2} + \overline{HN}] / kT^2. \quad (12.11)$$

Преобразуем коэффициент корреляции $\overline{\Delta N \Delta H}$ с помощью (12.11) и (12.10):

$$\begin{aligned} \overline{\Delta N \Delta H} &= \overline{(\bar{N} - \bar{N})(H - U)} = \overline{NH} - U\bar{N} = kT^2(\partial \bar{N}/\partial T)_{V,\mu} + \\ &+ \mu(\overline{N^2} - (\bar{N})^2) = kT^2(\partial \bar{N}/\partial T)_{V,\mu} + kT\mu(\partial \bar{N}/\partial \mu)_{T,V}. \end{aligned} \quad (12.12)$$

Поделим теперь очевидное равенство

$$d\bar{N}(T, V, \mu) = (\partial \bar{N}/\partial T)_{V,\mu} dT + (\partial \bar{N}/\partial V)_{T,\mu} dV + (\partial \bar{N}/\partial \mu)_{V,T} d\mu$$

на $d\mu$ и зафиксируем V и \bar{N} . В результате получим соотношение

$$0 = (\partial \bar{N}/\partial T)_{V,\mu} (\partial T/\partial \mu)_{V,N} + (\partial \bar{N}/\partial \mu)_{T,V},$$

из которого выразим производную $(\partial \bar{N}/\partial T)_{V,\mu}$ и подставим ее в формулу (12.12), которая после этого примет вид

$$\overline{\Delta N \Delta H} = kT(\partial \bar{N}/\partial \mu)_{T,V} [\mu - T(\partial \mu/\partial T)_{V,N}]. \quad (12.13)$$

Сомножитель перед квадратной скобкой в (12.13) согласно (12.10) равен дисперсии числа частиц. Преобразуем выражение в квадратных скобках, используя формулу (5.6)

$$\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{N}} \right)_{V,T} - T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{N} \partial T} \right)_{V,T} = \frac{\partial}{\partial \bar{N}} \left(F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_N \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial \bar{N}} \right)_{V,T}.$$

При записи последнего равенства мы учли, что $(\partial F/\partial T)_{V,N} = -S$, а

$F + TS = U$. В итоге (12.13) принимает окончательный вид $\overline{\Delta N \Delta H} = \overline{(\Delta N)^2} (\partial U / \partial \bar{N})_{V,T}$. Для идеального газа $\overline{(\Delta N)^2} = N$, $U = 3kTN/2$ и, следовательно, $\overline{\Delta N \Delta H} = 3NkT/2$.

Пример 12.4. В цилиндре под поршнем под давлением p находится N молекул идеального газа при температуре T . Рассчитать дисперсию объема газа.

Решение. Изменение давления газа равно $\Delta p = (\partial p / \partial V)_{T,N} \Delta V$, т.к. $\Delta T = 0$, $\Delta N = 0$. При этом (12.6) принимает вид: $w = C \exp[(\partial p / \partial V)_{T,N} (\Delta V)^2 / 2kT]$. Следовательно, в соответствии с формулой (12.1), $\overline{(\Delta V)^2} = -kT(\partial V / \partial p)_{T,N} = N(kT/p)^2 = V^2/N$.

Пример 12.5. В цилиндре объемом V при температуре T находится переменное число частиц N , задаваемое химическим потенциалом μ . Рассчитать дисперсию числа частиц газа.

Решение. По условию $\Delta V = \Delta T = 0$, а $\Delta \mu = (\partial \mu / \partial N)_{V,T} \Delta N$. При этом формула (12.6) принимает вид: $w(\Delta N) = C \exp[-(\partial \mu / \partial N)_{V,T} (\Delta N)^2 / 2kT]$.

Следовательно, в соответствии с формулой (12.1) $\overline{(\Delta N)^2} = kT(\partial N / \partial \mu)_{V,T}$.

Пример 12.6. Найти дисперсию внутренней энергии $U(V, T)$ идеального одноатомного газа, состоящего из N частиц.

Решение. Усредняя очевидное равенство

$$(\Delta U)^2 = (\partial U / \partial T)_V^2 (\Delta T)^2 + 2(\partial U / \partial T)_V (\partial U / \partial V)_T \Delta T \Delta V + (\partial U / \partial V)_T^2 (\Delta V)^2,$$

получаем

$$\overline{(\Delta U)^2} = (\partial U / \partial T)_V^2 \overline{(\Delta T)^2} + 2(\partial U / \partial T)_V (\partial U / \partial V)_T \overline{\Delta T \Delta V} + (\partial U / \partial V)_T^2 \overline{(\Delta V)^2}.$$

В переменных T и V

$$\begin{aligned} \Delta S &= (\partial S / \partial T)_V \Delta T + (\partial S / \partial V)_T \Delta V, \\ \Delta p &= (\partial p / \partial T)_V \Delta T + (\partial p / \partial V)_T \Delta V. \end{aligned} \quad (12.14)$$

С учетом (12.14), постоянства числа частиц и одного из соотношений Максвелла (3.9) формула (12.6) принимает вид

$$w = C \exp\left(-\frac{(\partial S / \partial T)_V (\Delta T)^2 - (\partial p / \partial V)_T (\Delta V)^2}{2kT}\right). \quad (12.15)$$

Из (12.15) следует (см. также равенство (12.1)), что $\overline{(\Delta T)^2} = kT(\partial T / \partial S)_V$, $\overline{(\Delta V)^2} = -kT(\partial V / \partial p)_T$ и $\overline{\Delta T \Delta V} = 0$.

Подставляя $\overline{(\Delta T)^2}$ и $\overline{(\Delta V)^2}$ в выражение для $\overline{(\Delta U)^2}$, получаем

$$\overline{(\Delta U)^2} = kT[(\partial U / \partial T)_V^2 (\partial T / \partial S)_{V,N} - (\partial V / \partial p)_{T,N} (\partial U / \partial V)_T^2]. \quad (12.16)$$

Внутренняя энергия одноатомного идеального газа $U = 3NkT/2$, а его энтропия $S = kN\{5/2 + \ln[(2\pi mkT)^{3/2} V / (2\pi\hbar)^3 N]\}$ (см. формулу 7.33), и поэтому (12.16) принимает вид $\overline{(\Delta U)^2} = 3N(kT)^2/2$. Заметим, что последняя формула также непосредственно следует из ответа примера 12.1 в случае одноатомного идеального газа.

Задание для самостоятельной работы

12.7. Используя большое каноническое распределение Гиббса, найти коэффициент корреляции между флуктуациями объема и числа частиц.

12.8. Используя каноническое распределение Гиббса, найти коэффициент корреляции между флуктуациями внутренней энергии и давления при постоянной температуре T .

12.9. Используя большое каноническое распределение Гиббса, найти квадратичную флуктуацию энергии $U(N, T)$ находящейся при температуре T системы с переменным числом частиц. Дисперсия $\overline{(\Delta N)^2}$ числа частиц N известна.

12.10. Вычислить методом ансамблей Гиббса коэффициенты корреляции между «сопряженными» переменными: давлением p и объемом V , числом частиц N и химическим потенциалом μ .

12.11. В рамках квазитермодинамической теории для неизолированной системы с фиксированным числом частиц вывести следующие формулы для дисперсии температуры T при постоянном объеме (а), дисперсии температуры при постоянном давлении (б) и дисперсии давления при постоянной температуре (в). Теплоемкости \tilde{C}_p и \tilde{C}_V известны.

12.12. В рамках квазитермодинамической теории для неизолированной системы с фиксированным числом частиц и флюктуирующими объемом V и температурой T найти коэффициенты корреляции между флуктуациями давления p и T (а), давления и объема (б), энтропии S и температуры (в), энтропии и объема (г). Теплоемкость \tilde{C}_V известна.

12.13. Какова относительная флуктуация локальной плотности числа частиц в идеальном газе, состоящем из N частиц?

12.14. Для системы с постоянным числом частиц в переменных T , V и S , p вычислить в рамках квазитермодинамической теории флуктуаций коэффициенты корреляции $\overline{\Delta T \Delta V}$ и $\overline{\Delta S \Delta p}$.

12.15. Найти $(\overline{\Delta \tilde{C}_V})^2$, считая, что флюктуируют объем и температура подсистемы, а число частиц остается неизменным. Зависимости $\tilde{C}_V(T, V)$ и $p = p(V, T)$ считать известными.

12.16. В рамках квазитермодинамической теории флуктуаций найти $\overline{(\Delta \mu)^2}$ и $\overline{(\Delta N)(\Delta \mu)}$, считая V и T заданными.

12.17. Оценить погрешность $\Delta T / T$ идеального газового термометра, в котором температура определяется на основе измеренного объема, занимаемого $v = 10^{-3}$ молями идеального газа при постоянном давлении. Теплоемкость термометра намного меньше теплоемкости системы, температура которой измеряется с его помощью.

12.18. Во сколько раз изменится дисперсия температуры $(\overline{\Delta T})^2$ одноатомного идеального газа, находящегося в фиксированном малом

объеме v при адиабатическом увеличении объема V всей системы в $n = 8$ раз, если $v \ll V$?

12.19. Прямой цилиндрический сосуд, заполненный идеальным газом при температуре T , вращается вокруг оси с постоянной угловой скоростью ω . Определить относительную флуктуацию числа частиц в малом объеме ΔV этого сосуда как функцию расстояния r от оси цилиндра. Молярная масса газа μ . Силу тяжести не учитывать. Плотность газа на оси цилиндра ρ .

Глава 3. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

§13. Кинетическое уравнение Больцмана и процессы переноса

Краткие теоретические сведения

При переходе из неравновесного состояния в равновесное временная эволюция плотности распределения вероятностей микросостояний $w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t)$ термодинамической системы, состоящей из N ($N \sim N_A$) классических одинаковых бесструктурных частиц массой m , имеющих координаты и компоненты импульсов x_i, x_2, \dots, x_N , где $x_i = (\vec{r}_i, \vec{p}_i)$, описывается уравнением Лиувилля (7.3). Его решение для больших значений N , естественно, невозможно. Однако, в этом и нет необходимости, т.к. для вычисления большинства термодинамических потенциалов, гидродинамических и газодинамических функций достаточно знать функции распределения $w_S(x_1, x_2, \dots, x_S, t)$, где $S = 1, 2, 3, \dots$, связанные с $w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t)$ соотношением

$$w_S(x_1, x_2, \dots, x_S, t) = V^S \int w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t) dx_{S+1} dx_{S+2} \dots dx_N \quad (13.1)$$

и удовлетворяющие условию нормировки

$$V^{-S} \int w_S(x_1, x_2, \dots, x_S, t) dx_1 dx_2 \dots dx_S = 1. \quad (13.2)$$

Здесь V — занимаемый газом объем. Так, например, с помощью одночастичной функции распределения находятся средняя скорость упорядоченного движения $\bar{u}(\vec{r}, t) = NV^{-1} \int (\vec{p}/m) w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}$ и плотность числа частиц $n(\vec{r}, t) = NV^{-1} \int w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}$, а с помощью одночастичной и двухчастичной функций распределения — внутренняя энергия

$$\begin{aligned} U(t) = & (N/V) \int (\vec{p}^2 / 2m) w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p} d\vec{r} + \\ & + (N^2 / 2V^2) \int \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) w_2(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2, t) d\vec{p}_1 d\vec{r}_1 d\vec{p}_2 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (13.3)$$

Здесь $\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ — потенциальная энергия взаимодействия двух частиц.

Для нахождения временной эволюции этих и других величин необходимо знать уравнения для неравновесных функций распределения $w_1(x_1, t)$, $w_2(x_1, x_2, t)$, и т.д., которые можно получить из уравнения Лиувилля. Математическим следствием (7.3) является бесконечная цепочка уравнений Боголюбова — Борна — Гриквуда — Ивона (ББГКИ):

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} - \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} \right) w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t) = \frac{N}{V} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial w_2(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2, t)}{\partial \vec{p}_1} d\vec{r}_2 d\vec{p}_2, \quad (13.4)$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} + \frac{\vec{p}_2}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} - \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial U_0(\vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_2} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} - \right. \\ & \left. - \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{p}_1} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) w_2(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2, t) = \\ & = \frac{N}{V} \int \left(\frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_2} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) w_3(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2, \vec{r}_3, \vec{p}_3, t) d\vec{r}_3 d\vec{p}_3, \end{aligned} \quad (13.5)$$

.....

Решение этой цепочки уравнений столь же сложно, как и решение исходного уравнения Лиувилля. Однако, наличие малых параметров и возможность использования различных приближений позволяет оборвать цепочку уравнений и свести задачу к решению замкнутой системы уравнений, например, для функций w_1 и w_2 .

Вместо функций w_1 , w_2 , w_3, \dots иногда используют w_1 и последовательность корреляционных функций

$$g_2(x_1, x_2, t) = w_2(x_1, x_2, t) - w_1(x_1, t) w_1(x_2, t), \quad (13.6)$$

$$\begin{aligned} g_3(x_1, x_2, x_3, t) = & w_3(x_1, x_2, x_3, t) - w_1(x_1, t) w_1(x_2, t) w_1(x_3, t) - \\ & - w_1(x_1, t) g_2(x_2, x_3, t) - w_1(x_2, t) g_2(x_1, x_3, t) - w_1(x_3, t) g_2(x_1, x_2, t), \end{aligned} \quad (13.7)$$

характеризующих статистическую связь между частицами. Для разреженного газа $g_{3=0}$, а $g_2 \neq 0$ лишь при сближении частиц на расстояние порядка r_0 (см. рис. 4.1), т.е. при их столкновении. Правая часть уравнения

(13.4) зависит от двухчастичной корреляционной функции g_2 и поэтому называется интегралом столкновений. Его явный вид определяется используемой моделью рассматриваемого газа и сделанными приближениями.

Например, для разреженного газа ($Nr_0^3 \ll V$) в приближении парных ($g_3 \equiv 0$) абсолютно упругих столкновений и полного ослабления начальных корреляций (рассматриваемый временной интервал изменения w_1 намного больше времени корреляции $\tau_1 = r_0/\tilde{v}$, но намного меньше времени релаксации $\tau_2 = l/\tilde{v}$, где l — длина свободного пробега, \tilde{v} — характерная скорость теплового движения частиц) уравнение (13.4) принимает вид

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} - \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} \right) w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t) = \frac{N}{mV} \int d\vec{p}_2 \int_0^\infty \rho d\rho \times \\ \times \int_0^{2\pi} d\phi |\vec{p}_2 - \vec{p}_1| [w_1(\vec{r}_1, \vec{p}'_2, t) w_1(\vec{r}_1, \vec{p}'_1, t) - w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_2, t) w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t)] \equiv I. \quad (13.8)$$

Здесь \vec{p}_1 и \vec{p}_2 — импульсы первой и второй частиц до столкновения, а \vec{p}'_1 и \vec{p}'_2 — после, ось $0z$ цилиндрической системы координат ρ, φ, z направлена вдоль вектора $\vec{p}_2 - \vec{p}_1$. Входящие в (13.8) импульсы \vec{p}'_1 и \vec{p}'_2 однозначно выражаются через \vec{p}_1 и \vec{p}_2 из соотношений, следующих из законов сохранения импульса и энергии для точечных частиц. Уравнение (13.8) называют кинетическим уравнением Больцмана с интегралом столкновений в форме Н.Н. Боголюбова. Для его решения используются, как правило, различные приближенные методы.

В равновесном случае распределение Максвелла-Больцмана

$$w_1^{(0)} = \frac{1}{(2\pi m kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2/2m + U_0(\vec{r})}{kT}\right) \left(\int \exp\left(-\frac{U_0(\vec{r})}{kT}\right) d\vec{r} \right)^{-1} \quad (13.9)$$

является решением (13.8). В этом легко убедиться, подставляя (13.9) в (13.8) и учтя соотношения, следующие из законов сохранения импульса и энергии.

С помощью уравнения Больцмана можно получить систему уравнений, описывающую процессы переноса в необходимом для описания

рассматриваемых физических явлений приближении. Например, при приближении термодинамической системы к состоянию равновесия временную эволюцию $w_1(\vec{r}, \vec{p}, t)$ удобно приближенно описывать феноменологическим линейным уравнением с релаксационным членом:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} - \frac{\partial U_0(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \right) w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) = -\frac{w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) - w_1^{(0)}(\vec{r}, \vec{p})}{\tau}. \quad (13.10)$$

Здесь τ — характерное время, в течение которого система после возмущения достигает равновесного состояния. В ряде случаев τ порядка среднего времени между двумя последовательными соударениями молекулы.

С помощью (13.8) (или (13.10)) можно получить уравнения, описывающие в газах процессы переноса — неравновесные необратимые процессы, в результате которых в физической системе происходит пространственное перераспределение вещества, импульса, энергии или какой-либо другой физической величины. Наиболее важными из них являются диффузия, вязкость и теплопроводность.

Если в некоторой части термодинамической системы плотность числа частиц $n(\vec{r}, t)$ отклонилась от равновесного значения, то в системе возникает движение частиц в таких направлениях, чтобы плотность стала одинаковой во всем объеме. Связанный с этим движением перенос вещества называется диффузией (в случае одинаковых частиц — самодиффузией).

Если концентрация одинаковых молекул может меняться только вдоль оси $0x$, то поток частиц $u(x, t)n(x, t)$ (среднее число частиц, пересекающих в единицу времени поверхность единичной площади, перпендикулярную оси $0x$) вдоль нее пропорционален производной от концентрации

$$u(x, t)n(x, t) = -D \partial n / \partial x, \quad (13.11)$$

где D — коэффициент диффузии. Грубая оценка показывает, что D порядка $\tilde{v}l$. Уравнение баланса числа частиц между двумя параллельными плоскостями приводит в случае $\partial D / \partial x = 0$ к уравнению диффузии

$$\partial n / \partial t = D \partial^2 n / \partial x^2. \quad (13.12)$$

Его решение для бесконечной среды с начальным условием $n(x,0) = \tilde{n}(x)$ имеет вид

$$n(x,t) = (4\pi Dt)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{n}(x') \exp[-(x-x')^2 / 4Dt] dx'. \quad (13.13)$$

При относительном движении различных частей газа могут возникнуть силы торможения, связанные с вызванными тепловым движением процессами переноса импульса упорядоченного движения между слоями. Возникающее в результате этого уменьшение скорости относительного движения соприкасающихся слоев называется вязкостью.

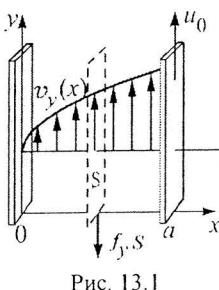


Рис. 13.1

Если некоторая среда находится между двумя параллельными плоскостями, одна из которых ($x = 0$) поконится, а другая ($x = a$) движется параллельно оси Oy со скоростью \bar{u}_0 (см. рис. 13.1), то ее частицы, передвигаясь вследствие теплового движения вдоль оси $0x$, также вовлекаются в упорядоченное движение вдоль оси $0y$ со скоростью $v_y(x)$.

Изменение v_y с ростом x приводит к появлению направленной противоположно \bar{u}_0 силы, величина которой пропорциональна площади S . Поверхностная плотность f_y модуля этой силы удовлетворяет уравнению:

$$f_y = -\eta(\partial v_y / \partial x), \quad (13.14)$$

где η — коэффициент вязкости. Грубая оценка показывает, что η порядка \tilde{v}/ρ , где ρ — средняя плотность среды.

При отклонении температуры в некоторой ограниченной области термодинамической системы от равновесного значения возникает передача теплоты в таких направлениях, чтобы температура во всех ее частях стала одинаковой. Связанный с этим процесс переноса теплоты называется теплопроводностью. Подчеркнем, что движение частиц в процессах переноса связано с переходом системы от менее вероятного к более вероятному состоянию.

Если температура газа $T(x,t)$ может меняться только вдоль оси $0x$, то проекция вектора плотности теплового потока на ось $0x$ (среднее количество теплоты, переносимое в единицу времени через единичную плоскую площадку, перпендикулярную оси $0x$) пропорциональна производной от температуры

$$J_x = -\kappa \partial T / \partial x, \quad (13.15)$$

где κ — коэффициент теплопроводности. Для него имеет место грубая оценка $\kappa \approx \tilde{v}/\rho c_v$, где c_v — удельная теплоемкость газа при постоянном объеме. Заметим, что J_x выражается через одночастичную функцию распределения

$$J_x = (N/V) \int (p_x/m - u_x)[(\vec{p} - m\vec{u})^2 / 2m] w_i(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}.$$

В общем случае записанное для произвольного объема уравнение баланса энергии приводит к уравнению теплопроводности

$$c_v \rho \partial T / \partial t = \kappa \Delta T + q. \quad (13.16)$$

Здесь Δ — оператор Лапласа, $q(\vec{r}, t)$ — плотность мощности тепловых источников (количество теплоты, выделяемой или поглощаемой в единице объема за единицу времени благодаря различным физическим или химическим процессам).

Методы решений уравнений (13.12), (13.16) с различными граничными и начальными условиями относятся к кругу вопросов, подробно обсуждаемых в курсе математической физики.

Примеры решения задач

Пример 13.1. Выразить через одночастичную функцию распределения концентрацию частиц, плотность газа, среднюю скорость их упорядоченного движения и локальную температуру. Масса одной частицы m .

Решение. Концентрацию частиц $n(\vec{r}, t)$ найдем, усредняя микроскопическую плотность числа частиц

$$\begin{aligned}
 n(\vec{r}, t) &= \overline{\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))} = \int \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) w_N(x_1, \dots, x_N, t) dx_1 \dots dx_N = \\
 &= V^{-1} \sum_{i=1}^N \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) w_i(x_i, t) dx_i = NV^{-1} \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_1(t)) w_1(x_1, t) dx_1 = \\
 &= NV^{-1} \int w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}.
 \end{aligned} \tag{13.17}$$

Плотность массы $\rho(\vec{r}, t)$ связана с концентрацией соотношением $\rho(\vec{r}, t) = mn(\vec{r}, t)$.

Скорость упорядоченного движения частиц $\bar{u}(\vec{r}, t)$ определим, приравняв $m\bar{u}(\vec{r}, t)n(\vec{r}, t)$ среднему значению микроскопической плотности импульса

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^N \bar{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) &= \int \sum_{i=1}^N \bar{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) w_N(x_1, \dots, x_N, t) dx_1 \dots dx_N = \\
 &= V^{-1} \sum_{i=1}^N \int \bar{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) w_i(x_i, t) dx_i = \\
 &= NV^{-1} \int \bar{p}_1 \delta(\vec{r} - \vec{r}_1(t)) w_1(x_1, t) dx_1 = NV^{-1} \int \bar{p}_1 w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}.
 \end{aligned} \tag{13.18}$$

Локальная температура $T(\vec{r}, t)$ одноатомного газа бесструктурных частиц находится из равенства

$$\begin{aligned}
 3n(\vec{r}, t)kT(\vec{r}, t)/2 &= (m/2) \sum_{i=1}^N [\bar{p}_i/m - u(\vec{r}, t)]^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) = \\
 &= (m/2) \sum_{i=1}^N [\bar{p}_i/m - u(\vec{r}, t)]^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) w_N(x_1, \dots, x_N, t) dx_1 \dots dx_N = \\
 &= (m/2V) \sum_{i=1}^N [\bar{p}_i/m - u(\vec{r}, t)]^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) w_i(x_i, t) dx_i = \\
 &= (mN/2V) \int [\bar{p}_1/m - u(\vec{r}, t)]^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}_1(t)) w_1(x_1, t) dx_1 = \\
 &= (mN/2V) \int [\bar{p}_1/m - u(\vec{r}, t)]^2 w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}.
 \end{aligned} \tag{13.19}$$

Функции $\bar{u}(\vec{r}, t)$, $\rho(\vec{r}, t)$ и $T(\vec{r}, t)$ входят в уравнения газовой динамики, которые с помощью уравнения Больцмана можно получить в

необходимом для описания процессов переноса приближении по газодинамическому параметру l/L , где l — длина свободного пробега, L — характерный размер термодинамической системы.

Пример 13.2. Используя уравнение Лиувилля (7.3), получить первое уравнение цепочки уравнений ББГКИ.

Решение. Умножим уравнение Лиувилля на V и проинтегрируем каждое из получившихся слагаемых по x_2, x_3, \dots, x_N . В результате член, содержащий производную по времени, с учетом определения (13.1), запишется в виде $\partial w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t)/\partial t$.

При интегрировании членов, содержащих производные N — частичной функции распределения по пространственным координатам, выделим из суммы в явном виде первое слагаемое и преобразуем его с учетом (13.1)

$$\begin{aligned}
 (V/m) \int \sum_{1 \leq i \leq N} \bar{p}_i [\partial w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t)/\partial \vec{r}_i] dx_2 dx_3 \dots dx_N &= (\bar{p}_1/m) \partial w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t)/\partial \vec{r}_1 + \\
 &+ (V/m) \int \sum_{2 \leq i \leq N} \bar{p}_i [\partial w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t)/\partial \vec{r}_i] dx_2 dx_3 \dots d\vec{r}_i d\vec{p}_i \dots dx_N.
 \end{aligned}$$

Содержащая $N-1$ слагаемое сумма в правой части последней формулы равна нулю. В этом легко убедиться, осуществив интегрирование каждого слагаемого по $d\vec{r}_i$ и заметив, что вероятность нахождения частицы вне рамок занимаемого газом объема равна нулю. В итоге в результате преобразования остается только $(\bar{p}_1/m) \partial w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t)/\partial \vec{r}_1$. При определении вклада членов, содержащих $\partial U_0(\vec{r}_i)/\partial \vec{r}_i$ также выделим из суммы в явном виде первое слагаемое и преобразуем его с учетом (13.1)

$$\begin{aligned}
 -V \int \sum_{1 \leq i \leq N} \frac{\partial U_0}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial w_N(x_1, \dots, x_N, t)}{\partial \vec{p}_i} dx_2 dx_3 \dots dx_N &= -\frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t)}{\partial \vec{p}_1} - \\
 &- \int \sum_{2 \leq i \leq N} \frac{\partial U_0}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial w_N(x_1, \dots, x_N, t)}{\partial \vec{p}_i} dx_2 dx_3 \dots d\vec{r}_i d\vec{p}_i \dots dx_N.
 \end{aligned}$$

Все $N-1$ слагаемых в правой части последней формулы равны нулю. Действительно, интегрирование каждого из них по $d\vec{p}_i$ в бесконечных

пределах требует подстановки $w_N(x_1, \dots, x_N, t)|_{p_{i,\alpha}=\pm\infty}$, где $\alpha = x, y, z$. Но вероятность того, что частица имеет бесконечно большую скорость, естественно, равна нулю. В итоге, в результате преобразования остается только $-[\partial U_0(\vec{r}_1)/\partial \vec{r}_1][\partial w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t)/\partial \vec{p}_1]$. Перенесем слагаемые, учитывающие взаимодействия частиц, в правую часть и осуществим интегрирование:

$$\begin{aligned} & V \int \sum_{1 \leq i \leq N} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \sum_{1 \leq j \neq i \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \frac{\partial w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t)}{\partial \vec{p}_j} dx_2 dx_3 \dots dx_N = \\ & = V \int \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \sum_{j=2}^N \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|) \frac{\partial w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t)}{\partial \vec{p}_j} dx_2 dx_3 \dots dx_N + \\ & + V \sum_{m=2}^N \int \frac{\partial}{\partial \vec{r}_m} \sum_{j=1, j \neq m}^N \Phi(|\vec{r}_m - \vec{r}_j|) \frac{\partial w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t)}{\partial \vec{p}_j} dx_2 dx_3 \dots d\vec{p}_m d\vec{r}_m \dots dx_N = \\ & = V^{-1} \int \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \sum_{j=2}^N \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|) \frac{\partial w_2(x_1, x_j, t)}{\partial \vec{p}_j} dx_j = \frac{N}{V} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial w_2(x_1, x_2, t)}{\partial \vec{p}_1} dx_2. \end{aligned}$$

При проведении выкладок мы учли граничные условия $w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t)|_{p_{i,\alpha}=\pm\infty} = 0$, определение (13.1), а также то, что все частицы одинаковы и $N-1 \approx N$. Собирая в единую формулу найденные четыре выражения, получим первое уравнение цепочки уравнений ББГКИ.

Пример 13.3. Считая молекулы газа абсолютно упругими шариками массой m и диаметром σ , оценить среднее время между двумя последовательными столкновениями τ_0 и среднюю длину свободного пробега l_0 . Концентрация частиц n , температура газа T .

Решение. Допустим, что все молекулы, кроме одной, движущейся со скоростью v_0 , покоятся. Очевидно, что движущаяся молекула, пройдя расстояние d , столкнется со всеми неподвижными молекулами, центры которых находятся в круглом прямом цилиндре с радиусом основания σ и высотой d . Средняя длина свободного пробега равна высоте такого цилиндра, в котором в среднем находится одна молекула. Следовательно для определения l_0 имеем уравнение $\pi\sigma^2 l_0 n = 1$, откуда $l_0 = 1/\pi\sigma^2 n$.

Среднее время между двумя последовательными столкновениями $\tau_0 = l_0/v_0 = \sqrt{m/(8\pi kT\sigma^4 n^2)}$. При записи последнего равенства мы положили v_0 равным среднему значению модуля скорости относительного движения двух молекул идеального газа (см. пример 8.6).

Пример 13.4. Доказать, что в ходе эволюции замкнутой системы к равновесному состоянию введенная Больцманом энтропия $S_1 = -k \int w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) \ln w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r} d\vec{p}$ возрастает или остается неизменной.

Решение. Продифференцируем S_1 по времени

$$\begin{aligned} \frac{dS_1}{dt} &= -k \int \frac{\partial}{\partial t} (w_1 \ln w_1) dx = -k \int \frac{\partial w_1}{\partial t} \ln w_1 dx - k \int w_1 \frac{1}{w_1} \frac{\partial w_1}{\partial t} dx = \\ &= -k \frac{\partial}{\partial t} \int w_1 dx + k \int \left(\frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial w_1}{\partial \vec{r}} - \frac{\partial U_0(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} - I \right) \ln w_1 dx = -k \int I \ln w_1 dx. \end{aligned} \quad (13.20)$$

Здесь I — интеграл столкновений (см. формулу (13.8)). При записи цепочки равенств мы учли, что три из четырех слагаемых в dS_1/dt равны нулю.

Производная $\frac{\partial}{\partial t} \int w_1 dx = 0$ в силу условия нормировки для функции w_1 .

Чтобы убедиться в равенстве нулю интеграла $\int (\vec{p}/m)(\partial w_1 / \partial \vec{r}) \ln w_1 dx$ проведем интегрирование по частям (по \vec{r}), а затем воспользуемся граничными условиями $w_1(\vec{r}, \vec{p}, t)|_{r_\alpha=\pm\infty} = 0$, где $\alpha = x, y, z$. В результате получим

$$\begin{aligned} k \int (\vec{p}/m) \frac{\partial w_1}{\partial \vec{r}} \ln w_1 d\vec{r} d\vec{p} &= \int k(\vec{p}/m) w_1 \ln w_1 \Big|_{r_\alpha=-\infty}^{r_\alpha=\infty} d\vec{p} - k \int (\vec{p}/m) w_1 \frac{\partial \ln w_1}{\partial \vec{r}} d\vec{r} d\vec{p} = \\ &= -k \int (\vec{p}/m) \frac{\partial w_1}{\partial \vec{r}} d\vec{r} d\vec{p} = -k \int (\vec{p}/m) w_1 \Big|_{r_\alpha=-\infty}^{r_\alpha=\infty} d\vec{p} = 0. \end{aligned}$$

Интеграл $\int [\partial U_0(\vec{r})/\partial \vec{r}] (\partial w_1 / \partial \vec{p}) \ln w_1 dx$ также равен нулю. В этом можно убедиться, проведя интегрирование по частям (по \vec{p}) и воспользовавшись граничными условиями $w_1(\vec{r}, \vec{p}, t)|_{p_\alpha=\pm\infty} = 0$. Подставим в (13.20) интеграл столкновений в форме Н.Н. Боголюбова

$$\frac{dS_1}{dt} = -(kN/mV) \int d\vec{p}_2 d\vec{p} d\vec{r} \int_0^\infty \rho dp \int_0^{2\pi} d\phi \ln w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) |\vec{p}_2 - \vec{p}| \times \\ \times [w_1(\vec{r}, \vec{p}_2, t) w_1(\vec{r}, \vec{p}', t) - w_1(\vec{r}, \vec{p}_2, t) w_1(\vec{r}, \vec{p}, t)] = J(t) \quad (13.21)$$

и проведем симметризацию подинтегрального выражения. Для этого представим J в виде суммы четырех одинаковых слагаемых, каждое из которых равно $J/4$. Далее осуществим во втором и последующих замену переменных: сначала \vec{p} , \vec{p}' на \vec{p}_2 , \vec{p}'_2 , а затем \vec{p} , \vec{p}_2 на \vec{p}' , \vec{p}'_2 . Учитывая равенства $pd\vec{p}d\vec{p}'d\vec{p}_2 = p'd\vec{p}'d\vec{p}'d\vec{p}'_2$ и $\vec{p}_2 - \vec{p} = \vec{p}'_2 - \vec{p}'$, являющиеся следствием уравнений движения, это позволяет записать (13.21) в виде

$$\frac{dS_1}{dt} = -(kN/4mV) \int d\vec{p}_2 d\vec{p} d\vec{r} \int_0^\infty \rho dp \int_0^{2\pi} d\phi |\vec{p}_2 - \vec{p}| \times [\ln \{w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) \\ + \ln w_1(\vec{r}, \vec{p}_2, t) - \ln w_1(\vec{r}, \vec{p}', t) - \ln w_1(\vec{r}, \vec{p}'_2, t)\} \times \{w_1(\vec{r}, \vec{p}', t) w_1(\vec{r}, \vec{p}'_2, t) - \\ - w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) w_1(\vec{r}, \vec{p}_2, t)\}] = (kN/4mV) \int d\vec{p}_2 d\vec{p} d\vec{r} \int_0^\infty \rho dp \int_0^{2\pi} d\phi |\vec{p}_2 - \vec{p}| \times \\ \ln [w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) w_1(\vec{r}, \vec{p}_2, t) / w_1(\vec{r}, \vec{p}', t) w_1(\vec{r}, \vec{p}'_2, t)] \times \{w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) w_1(\vec{r}, \vec{p}_2, t) - \\ - w_1(\vec{r}, \vec{p}', t) w_1(\vec{r}, \vec{p}'_2, t)\} \geq 0.$$

Справедливость неравенства следует из того, что произведение логарифма на фигурную скобку в последнем подинтегральном выражении имеет структуру $(B_1 - B_2) \ln(B_1/B_2)$ и при любых положительных B_1 и B_2 положительно (равенство нулю возможно только при $B_1 = B_2$).

Пример 13.5. С помощью кинетического уравнения Больцмана с релаксационным членом (13.10) оценить величину коэффициента диффузии газа, концентрация которого изменяется вдоль оси $0x$. Газ находится вблизи равновесного состояния, характеризующегося температурой T . Масса одной молекулы m , время релаксации τ , внешние поля отсутствуют, изменение концентрации считать стационарным.

Решение. В силу стационарности исследуемого процесса и из-за отсутствия внешних полей, первое и третье слагаемые в кинетическом уравнении Больцмана с релаксационным членом обращаются в ноль.

Формула (13.10) после приведения оставшихся слагаемых к общему знаменателю примет вид

$$w_1(\vec{r}, \vec{p}) = w_1^{(0)} - \tau(\vec{p}/m) \partial w_1(\vec{r}, \vec{p}) / \partial \vec{r}, \quad (13.22)$$

где $w_1^{(0)}$ — распределением Максвелла — Больцмана (см. (13.9)). С учетом того, что термодинамическая система находится вблизи положения равновесия, можно в правой части (13.22) заменить w_1 на $w_1^{(0)}$. Умножим получившееся уравнение на Np_x/mV и проинтегрируем по \vec{p} . В итоге получим следующее выражение для потока частиц вдоль оси $0x$

$$u(x, t) n(x, t) = \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_x}{m} w_1(\vec{r}, \vec{p}) dp_x dp_y dp_z = \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_x}{m} w_1^{(0)}(\vec{r}, \vec{p}) dp_x dp_y dp_z - \\ - \frac{\tau N}{V} \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{p_x^2}{m^2} w_1^{(0)}(x, \vec{p}) dp_x dp_y dp_z = - \frac{\tau kT}{m} \frac{\partial n(x, t)}{\partial x}. \quad (13.23)$$

При записи (13.23) учтено, что в равновесном газе поток частиц отсутствует и поэтому в соответствии с (13.19) $(N/mV) \int p_x^2 w_1^{(0)}(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{p} = n(x)kT$.

Первое и последнее выражения в цепочке равенств (13.23) совпадают соответственно с левой и правой частью уравнения (13.11), откуда коэффициент диффузии $D = \tau kT/m$.

Пример 13.6. Исходя из выражения (13.15) для потока тепла, возникающего при наличии градиента температуры, получить уравнение теплопроводности (13.16).

Решение. Выделим в среде небольшой параллелепипед, образованный плоскостями $x = x_0$, $x = x_0 + \Delta x$, $y = y_0$, $y = y_0 + \Delta y$, $z = z_0$, $z = z_0 + \Delta z$. Согласно (13.15) через поверхность $x = x_0$ за время dt в параллелепипед поступает количество теплоты $dQ_1 = -\Delta y \Delta z dt k \partial T / \partial x|_{x=x_0}$, а через поверхность $x = x_0 + \Delta x$ уходит количество теплоты $dQ_2 = -\Delta y \Delta z dt k \partial T / \partial x|_{x=x_0+\Delta x}$. Аналогично записываются количества теплоты dQ_3 , dQ_4 , dQ_5 и dQ_6 , поступающие или уходящие через другие четыре грани параллелепипеда.

Изменение температуры в малом объеме $\Delta x \Delta y \Delta z$ может происходить не только за счет вышеупомянутых потоков теплоты, но и из-за наличия в нем тепловых источников $q(x, y, z, t)$, генерирующих за время dt тепло $q(x, y, z, t) \Delta x \Delta y \Delta z dt$. При этом уравнение теплового баланса принимает вид

$$c_v \rho \Delta x \Delta y \Delta z dT = dQ_1 - dQ_2 + dQ_3 - dQ_4 + dQ_5 - dQ_6 + q \Delta x \Delta y \Delta z dt = \\ = \kappa dt \left[\Delta y \Delta z \left(\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x+\Delta x} - \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_x \right) + \Delta x \Delta z \left(\frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y+\Delta y} - \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y+\Delta y} \right) + \Delta x \Delta y \left(\frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z} - \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_z \right) \right] + \\ + q \Delta x \Delta y \Delta z dt = \kappa \Delta x \Delta y \Delta z dt \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + q \Delta x \Delta y \Delta z dt,$$

откуда, после деления всех слагаемых на $\Delta x \Delta y \Delta z dt$, получаем уравнение

$$\text{теплопроводности: } c_v \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + q.$$

Пример 13.7. Два заполненных газом сосуда в начальный момент времени нагреты до температур T_{10} и T_{20} ($T_{10} > T_{20}$). Массы газов и их удельные теплоемкости соответственно равны m_1 , m_2 и c_1 , c_2 . Сосуды соединены металлическим стержнем длиной L , имеющим площадь поперечного сечения S . Сосуды и стержень теплоизолированы от внешней среды. Найти зависимость разности температур сосудов от времени. Теплоемкостью стержня пренебречь. Коэффициент теплопроводности материала стержня κ .

Решение. Направим ось $0x$ вдоль стержня от первого сосуда ко второму. Так как теплоемкость стержня равна нулю, то уравнение (13.16) принимает вид: $\partial^2 T(x, t) / \partial x^2 = 0$. Его решение $T(x, t)$, удовлетворяющее граничным условиям $T(x=0, t) = T_1(t)$, $T(x=L, t) = T_2(t)$, линейно зависит от координаты x : $T(x, t) = T_1(t) + x[T_2(t) - T_1(t)]/L$. При этом поток тепла

$$J_x = -\kappa \partial T(x, t) / \partial x = [T_2(t) - T_1(t)] / L \quad (13.24)$$

постоянен вдоль стержня, поэтому его можно выразить через $dT_{1,2} / dt$

$$J_x = -(c_1 m_1 / S) dT_1 / dt = (c_2 m_2 / S) dT_2 / dt. \quad (13.25)$$

Из (13.24), (13.25) легко получить уравнение для разности температур

$$\frac{d[T_2(t) - T_1(t)]}{dt} = -\frac{\kappa S}{L} \left(\frac{1}{c_1 m_1} + \frac{1}{c_2 m_2} \right) [T_2(t) - T_1(t)].$$

Его решение с учетом начального условия $[T_2(t) - T_1(t)]|_{t=0} = (T_{20} - T_{10})$ имеет вид $T_2(t) - T_1(t) = (T_{20} - T_{10}) \exp[-\kappa S t (1/c_1 m_1 + 1/c_2 m_2) / L]$.

Задание для самостоятельной работы

13.8. Используя уравнение Лиувилля, получить второе уравнение цепочки уравнений ББГКИ.

13.9. Доказать, что локальное распределение Maxwell'a

$$\tilde{w}(\vec{p}) = [2\pi mkT(\vec{r}, t)]^{-3/2} \exp\{-[\vec{p} - m\vec{u}(\vec{r}, t)]^2 / 2mkT\}$$

является решением уравнения $I(\vec{r}, \vec{p}, t) = 0$, где I — интеграл столкновений в форме Н.Н. Боголюбова, $\vec{u}(\vec{r}, t)$ — скорость упорядоченного движения частиц, $T(\vec{r}, t)$ — локальная температура.

13.10. Доказать, что распределение Maxwell-Bольцмана является решением уравнения Лиувилля в равновесном случае.

13.11. Найти решение кинетического уравнения Больцмана в релаксационном приближении для пространственно однородного газа в отсутствие внешнего поля. Функция распределения $\tilde{w}_1(\vec{r}, \vec{p})$, характеризующая состояние термодинамической системы в начальный момент времени, и время релаксации τ известны.

13.12. Оценить знак корреляционной функции g_2 находящегося в равновесном состоянии газа в случае слабого притяжения (отталкивания) молекул.

13.13. Исходя из кинетического уравнения Больцмана, найти уравнение, связывающее плотность массы $\rho(\vec{r}, t)$ и скорость упорядоченного движения частиц $\vec{u}(\vec{r}, t)$.

13.14. Бесконечный металлический цилиндр полностью окружен цилиндрической оболочкой, ось которой совпадает с осью цилиндра.

Пространство между ними заполнено газом, коэффициент теплопроводности которого κ , а теплоемкость близка к нулю. Масса единицы длины цилиндра M , удельная теплоемкость металла c . Коэффициент теплопроводности цилиндра считать бесконечно большим. Найти зависимость от времени температуры цилиндра T_2 , если в начальный момент его температура была T_{20} . Температура оболочки постоянна и равна T_{10} . Радиус цилиндра R , оболочки $2R$.

13.15. Металлический шар радиусом R_1 , поддерживаемый при постоянной температуре T_1 , находится в центре металлической оболочки радиусом R_2 , температура которой постоянна и равна T_2 . Найти стационарное распределение температуры $T(r)$ в газе, заполняющем промежуток между шаром и оболочкой, считая, что коэффициент его теплопроводности $\kappa = \alpha\sqrt{T}$, где α — известная константа.

13.16. Найти стационарное распределение температуры $T(x)$ в газе, находящемся между двумя большими параллельными пластинами площадью S , если их поддерживают при постоянных температурах T_1 и T_2 . Расстояние между пластинами l . Коэффициент теплопроводности $\kappa = \alpha\sqrt{T}$, где α — известная константа.

13.17. Для измерения коэффициента вязкости η воздуха при комнатной температуре можно использовать вискозиметр, состоящий из

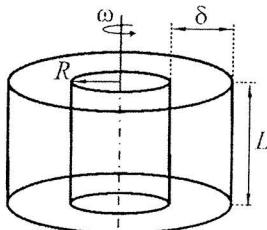


Рис. 13.2

неподвижного внутреннего цилиндра (радиус R , длина $L \gg R$) и медленно вращающегося с угловой скоростью ω внешнего цилиндра (радиус $R + \delta$, длина L) (см. рис. 13.2). Узкая область между цилиндрами ($\delta \ll R$) заполнена воздухом. Выразить η через момент сил M , действующий на внутренний цилиндр, считая, что в установившемся режиме скорость ламинарного движения частиц воздуха линейно меняется от внутреннего цилиндра к внешнему.

§14. Броуновское движение

Краткие теоретические сведения

Беспорядочное движение малых частиц, взвешенных в термически однородной жидкости или газе, происходящее под действием ударов молекул окружающей среды, называется броуновским движением. Его причиной является отсутствие точной компенсации ударов, испытываемых частицей со стороны хаотически двигающихся молекул жидкости или газа, т.е. флукутациями давления. Скорость достаточно крупной (по сравнению с размерами молекул) броуновской частицы массой M быстро меняется по величине и направлению. Поэтому линия, соединяющая точки пространства, где находилась частица через небольшие равные промежутки времени, оказывается сложной самопересекающейся ломаной линией (см. рис. 14.1).

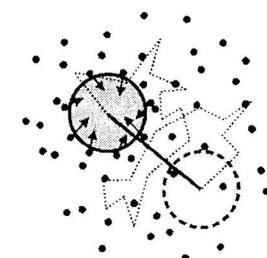


Рис. 14.1

Броуновские частицы сталкиваются друг с другом крайне редко, т.е. образуют «разреженный газ». «Случайные блуждания» броуновских частиц, когда на них действует пропорциональная их скорости сила сопротивления, описываются уравнением Фоккера — Планка

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{M} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} - \frac{\partial U_0(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \right) w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) = \gamma M k T \frac{\partial^2 w_1(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial \vec{p}^2} + \frac{\partial}{\partial \vec{p}} [\gamma \vec{p} w_1(\vec{r}, \vec{p}, t)]. \quad (14.1)$$

Здесь $w_1(\vec{r}, \vec{p}, t)$ — удовлетворяющая условию нормировки (13.2) одночастичная функция распределения, T — температура, $\gamma^{-1} = M / 6\pi R_0 \eta_0$ — связанное с трением время релаксации импульса частицы, R_0 — ее радиус, η_0 — эффективная динамическая вязкость среды, $U_0(\vec{r})$ — потенциальная энергия частицы во внешнем поле. Формула (14.1) получается из цепочки уравнений ББГКИ (см. (13.4) и (13.5)) если масса

броуновской частицы намного больше, чем масса молекулы окружающей ее жидкости или газа, а также при выполнении некоторых других условий. Используя терминологию кинетической теории газов, правую часть (14.1) можно называть интегралом столкновений. Если w_1 не зависит от времени и \vec{r} , то решением уравнения (14.1) при $U_0(\vec{r}) = 0$ является распределение Максвелла (см. §8) для частиц массой M . В общем виде решение (14.1) получить достаточно сложно. Приведем его ниже в двух важных частных случаях.

Если в начальный момент времени броуновские частицы распределены равномерно по пространству и имеют одинаковый импульс \vec{p}_0 , то решение (14.1) для бесконечной среды при отсутствии внешних полей имеет вид

$$w(\vec{p}, t) = \int w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r} = \frac{1}{(2\pi M k T)^{3/2} [1 - \alpha^2(t)]^{3/2}} \exp\left(-\frac{[\vec{p} - \vec{p}_0 \alpha(t)]^2}{2M k T [1 - \alpha^2(t)]}\right), \quad (14.2)$$

где $\alpha(t) = \exp(-\gamma t)$. При $\tau_1 \ll t \ll \gamma^{-1}$, где τ_1 определено в §13, дисперсия импульса броуновской частицы линейно растет с ростом t : $\overline{(\Delta p)^2} = 2M k T \gamma t$ (формула Эйнштейна для импульсов). При $t > \gamma^{-1}$ величина $\overline{(\Delta p)^2}$ становится не зависящей от времени: формула (14.2) переходит в распределение Максвелла. Если при $t = 0$ все частицы были сосредоточены вблизи начала координат и имели одинаковый импульс \vec{p}_0 , то решение (14.1) при $U(\vec{r}) = 0$ для бесконечной среды задается формулой

$$w(\vec{r}, t) = \int w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p} = [4\pi D \beta(t)]^{-3/2} \exp\left(-\frac{\{\vec{r} - (\vec{p}_0 / \gamma M)[1 - \alpha(t)]\}^2}{4D\beta(t)}\right), \quad (14.3)$$

где $\beta(t) = [\gamma t + 4\alpha(t) - \alpha^2(t) - 3] / \gamma$, $D = kT / M\gamma$. Из (14.3) видно, что среднее значение квадрата радиус-вектора

$$\overline{r^2} = 6kT[\gamma t + 4\alpha(t) - \alpha^2(t) - 3] / M\gamma^2 + p_0^2[1 - \alpha(t)]^2 / \gamma^2 M^2. \quad (14.4)$$

В начальный момент ($t = 0$) $\overline{r^2} = 0$. После завершения хаотического этапа эволюции, т.е. при $t > \gamma^{-1}$, функция $\beta(t) \approx t$ и равенства (14.3) и (14.4) принимают вид:

$$w(\vec{r}, t) = (4\pi D t)^{-3/2} \exp[-(\vec{r} - \vec{p}_0 / \gamma M)^2 / 4Dt], \quad (14.5)$$

$$\overline{r^2} = 6Dt + p_0^2 / \gamma^2 M^2 = 6kTt / M\gamma + p_0^2 / \gamma^2 M^2. \quad (14.6)$$

Заметим, что (14.5) удовлетворяет уравнению

$$\partial w(\vec{r}, t) / \partial t = D\Delta w(\vec{r}, t), \quad (14.7)$$

где Δ — оператор Лапласа. Оно справедливо, если $|d\vec{p}/dt| \ll \gamma |\vec{p}|$, иными словами при $\gamma t > 1$. Если область пространства, в которой движутся броуновские частицы, ограничена, то формулы (14.5), (14.6) при $\vec{p}_0 = 0$ остаются справедливыми на временах $L^2 / D \gg t \gg \gamma^{-1}$, где L — минимальный из характеризующих эту область размеров.

Кроме поступательного броуновского движения возможно также вращательное броуновское движение — беспорядочное изменение ориентации частиц в пространстве под влиянием ударов молекул среды. В метрологии броуновское движение считается основным фактором, ограничивающим чувствительность измерительных приборов.

Примеры решения задач

Пример 14.1. С помощью микроскопа рассматривают тонкий слой крови. За время $t_0 = 15$ с среднее смещение эритроцитов составляет $l = 10^{-6}$ м. Оценить коэффициент диффузии D эритроцитов, пренебрегая их начальной скоростью.

Решение. Эритроциты можно рассматривать как частицы, совершающие броуновское движение в плазме крови. Их смещение в плоскости наблюдения на расстояние l за время t_0 можно оценить из формулы $l^2 = 4Dt_0$, в которую переходит равенство (14.6) при $\vec{p}_0 = 0$ в двумерном случае, откуда $D = l^2 / 4t_0 = 1,7 \cdot 10^{-14}$ м²/с.

Пример 14.2. Броуновские частицы, находящиеся в начальный момент времени вблизи начала координат, могут свободно двигаться только параллельно оси z . Определить плотность распределения вероятностей $w(t)$ нахождения частицы на расстоянии, большем или равном z_0 от начала координат к моменту времени t . Коэффициент диффузии частиц D .

Решение. Вероятность $P(t)$ обнаружить частицу в момент времени t в области $|z| \geq z_0$ согласно (14.5) равна

$$P(t) = 2(4\pi Dt)^{-1/2} \int_{z_0}^{\infty} \exp(-z^2 / 4Dt) dz = 1 - \Phi\{z_0 / (4Dt)^{1/2}\}, \quad (14.8)$$

где $\Phi\{y\}$ — интеграл вероятности. С другой стороны ее можно выразить через $w(t)$:

$$P(t) = \int_0^t w(t_1) dt_1. \text{ Продифференцировав (14.8) по } t,$$

получим, что $w(t) = z_0(4\pi Dt^3)^{-1/2} \exp(-z_0^2 / 4Dt)$.

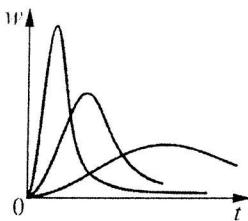


Рис. 14.2

На рис. 14.2 приведены графики зависимости $w(t)$ при разных значениях z_0^2 / D . Максимум функции достигается при $t^* = z_0^2 / 6D$ и равен $w(t^*) = \sqrt{3/(2\pi e^3)} (6D/z_0^2)$.

Пример 14.3. Броуновские частицы массой M находятся в поле силы тяжести. Определить средние значения их смещений и квадрата их смещений в вертикальном направлении. Время релаксации импульса частицы γ^{-1} .

Решение. Изменение z — компоненты импульса броуновской частицы описывается в этом случае уравнением: $dp_z/dt + \gamma p_z = Mg + f(t)$, где $f(t)$ — сила со стороны окружающих ее молекул, g — ускорение свободного падения. Оно может быть сведено к традиционному уравнению $d\tilde{p}_z/dt + \gamma \tilde{p}_z = f(t)$ заменой переменной $p_z = \tilde{p}_z + Mg/\gamma$. Последнее означает, что для решения задачи можно воспользоваться формулой (14.3), положив в ней $p_0 = Mg/\gamma$

$w(z, t) = [4\pi D\beta(t)]^{-3/2} \exp\{-[z - z_0 - (g/\gamma^2)(1 - \alpha(t))]^2 / 4D\beta(t)\}, \quad (14.9)$ где z_0 — место начального скопления частиц, $D = kT/M\gamma$, $\alpha(t) = \exp(-\gamma t)$, $\beta(t) = (\gamma t + 4\alpha(t) - \alpha^2(t) - 3)/\gamma$. Из (14.9) видно, что при $t > \gamma^{-1}$ справедливы равенства: $\overline{z - z_0 - gt/\gamma} = 0$, $\overline{(z - z_0 - gt/\gamma)^2} = 2Dt$. Из них окончательно получим, что $\overline{z - z_0} = gt/\gamma$, а $\overline{(z - z_0)^2} = (gt/\gamma)^2 + 2kTt/M\gamma$.

Пример 14.4. Броуновские частицы, находящиеся в начальный момент времени вблизи точки $z = z_0$, могут свободно двигаться только параллельно оси z . Найти решение уравнения для плотности распределения вероятностей, описывающей их перемещение после завершения хаотического этапа эволюции, при наличии непроницаемой стенки в точке $z = 0$. Определить среднее смещение частицы и средний квадрат ее смещения за время t . Коэффициент диффузии D .

Решение. По принятой классификации уравнение (14.7) является уравнением параболического типа. Его решение с начальными и граничными условиями $w(z, 0) = \delta(z - z_0)$, $w(z \rightarrow \infty, t) = 0$, $(\partial w / \partial z)|_{z \rightarrow \infty} = 0$, $(\partial w / \partial z)|_{z=0} = 0$ имеет вид*

$$w(z, t) = (4\pi Dt)^{-1/2} \{ \exp[-(z - z_0)^2 / 4Dt] + \exp[-(z + z_0)^2 / 4Dt] \}.$$

График функции $w(z, t)$ изображен на рис. 14.3. Вводя переменные $\xi_{\mp} = (z \mp z_0) / \sqrt{4Dt}$, находим

$$\begin{aligned} \overline{z - z_0} &= \int_0^{\infty} (z - z_0) w(z, t) dz = \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \left\{ \int_{-d}^{\infty} \exp(-\xi_-^2) d\xi_-^2 + \int_d^{\infty} \exp(-\xi_+^2) d\xi_+^2 - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2z_0}{(Dt)^{1/2}} \int_d^{\infty} \exp(-\xi_+^2) d\xi_+ \right\} = \frac{2(Dt)^{1/2}}{\pi^{1/2}} \exp(-d^2) - \frac{2z_0}{\pi^{1/2}} \int_d^{\infty} \exp(-x^2) dx = \\ &= 2 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{z_0^2}{4Dt}\right) - z_0 \left[1 - \Phi\left(\frac{z_0}{(4Dt)^{1/2}}\right) \right], \end{aligned}$$

* Смотрите, например А.Н. Тихонов, А.А. Самарский «Уравнения математической физики», М., Наука, 1972 и последующие издания.

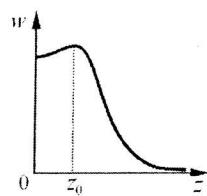


Рис. 14.3

где $d = z_0 / (4Dt)^{1/2}$, $\Phi(y)$ — интеграл вероятности.

Если $t > z_0^2 / D$ ($d^2 \ll 1$), то среднее смещение частицы растает пропорционально корню из времени $\sqrt{z - z_0} = 2\sqrt{Dt/\pi}$. Заметим, что при отсутствии отражающей стенки $\sqrt{z - z_0} = 0$

(движение броуновской частицы в положительном и отрицательном направлениях оси z в этом случае равновероятны).

Найдем теперь средний квадрат смещения броуновской частицы

$$\begin{aligned} \overline{(z - z_0)^2} &= \int_0^\infty (z - z_0)^2 w(z) dz = \frac{4Dt}{\pi^{1/2}} \left\{ \int_{-d}^\infty \xi_-^2 \exp(-\xi_-^2) d\xi_- + \int_d^\infty \xi_+^2 \exp(-\xi_+^2) d\xi_+ - \right. \\ &- 2d \int_d^\infty \xi_+ \exp(-\xi_+^2) d\xi_+ + 4d^2 \int_d^\infty \exp(-\xi_+^2) d\xi_+ \Big\} = \frac{4Dt}{\pi^{1/2}} \left(d \exp(-d^2) + \frac{\pi^{1/2}}{2} + \right. \\ &\left. + 4d^2 \int_d^\infty \exp(-x^2) dx \right) = 2Dt \{ (2d/\pi^{1/2}) \exp(-d^2) + 1 + 4d^2 [1 - \Phi(d)] \}. \end{aligned}$$

При вычислении второго и третьего интеграла в фигурных скобках использовалось интегрирование по частям. При больших значениях t средний квадрат смещения имеет такую же величину, как в отсутствие стенки.

Пример 14.5. Свободная энергия находящегося в неравновесном состоянии идеального газа из N частиц определяется в общем случае формулой $F(t) = F_0 + kTN \int \ln[w_1(\vec{r}, \vec{p}, t)/w_1^{(0)}(\vec{r}, \vec{p})] w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r} d\vec{p}$, где F_0 — свободная энергия системы в равновесном состоянии (см. формулу (7.32)), а $w_1^{(0)}(\vec{r}, \vec{p})$ — распределение Максвелла — Больцмана. Доказать, что при простейшем броуновском движении в отсутствие внешних полей, когда функция распределения $w_1(\vec{p}, t)$ не зависит от \vec{r} , производная $dF(t)/dt \leq 0$.

Решение. Вычислим производную свободной энергии

$$\begin{aligned} \frac{dF(t)}{dt} &= kTN \int \frac{\partial w_1(\vec{p}, t)}{\partial t} \left(\ln \left(\frac{w_1(\vec{p}, t)}{w_1^{(0)}(\vec{r}, \vec{p})} \right) + 1 \right) d\vec{r} d\vec{p} = \\ &= kTN \int [\gamma M k T \frac{\partial^2 w_1}{\partial \vec{p}^2} + \frac{\partial}{\partial \vec{p}} (\gamma \vec{p} w_1)] \cdot [\ln(w_1/w_1^{(0)}) + 1] d\vec{r} d\vec{p}. \end{aligned} \quad (14.10)$$

При записи (14.10) мы воспользовались формулой (14.1), положив в ней $U(\vec{r}) = 0$ и $\partial w_1 / \partial \vec{r} = 0$. Преобразуем получившийся интеграл, используя интегрирование по частям. Учтем также, что вероятность нахождения броуновских частиц вне рамок занимаемого ими объема равна нулю и что они не могут иметь бесконечно большие скорости. В результате получим

$$\begin{aligned} \frac{dF(t)}{dt} &= -kTN \int \left(\gamma M k T \frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} + \gamma \vec{p} w_1 \right) \left(\frac{1}{w_1} \frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} - \frac{1}{w_1^{(0)}} \frac{\partial w_1^{(0)}}{\partial \vec{p}} \right) d\vec{r} d\vec{p} = \\ &= -kTN \gamma \int \left(\frac{M k T}{w_1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} \right)^2 + \vec{p} \frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} - \frac{M k T}{w_1^{(0)}} \frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} \frac{\partial w_1^{(0)}}{\partial \vec{p}} - \vec{p} \frac{\partial w_1^{(0)}}{\partial \vec{p}} \frac{w_1}{w_1^{(0)}} \right) d\vec{r} d\vec{p} = \\ &= -kTN \gamma \int \frac{M k T}{w_1} \left(\left(\frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} \right)^2 + \frac{2 \vec{p} w_1}{M k T} \frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} + \left(\frac{\vec{p} w_1}{M k T} \right)^2 \right) d\vec{r} d\vec{p} = \\ &= -(kT)^2 N \gamma \int \frac{M}{w_1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} + \frac{\vec{p}}{M k T} w_1 \right)^2 d\vec{r} d\vec{p} \leq 0. \end{aligned} \quad (14.11)$$

При записи последней формулы мы воспользовались соотношением $\partial w_1^{(0)} / \partial \vec{p} = -(\vec{p} / M k T) w_1^{(0)}$. Знак равенства в (14.11) соответствует равновесному состоянию броуновских частиц. В этом случае $w_1 = w_1^{(0)}$ и скобка в последнем подинтегральном выражении становится равной нулю.

Задание для самостоятельной работы

14.6. Во сколько раз отличается средняя длина траектории, по которой в течение $\tau = 1$ с двигалась броуновская частица, от ее среднего смещения за это время, если время релаксации ее импульса $\gamma^{-1} = 1,06 \cdot 10^{-7}$ с.

14.7. Броуновские частицы, находящиеся в начальный момент времени вблизи начала координат, могут свободно двигаться только параллельно оси z . Определить плотность вероятности смещения частицы

на максимальное расстояние z_{\max} от начала координат к моменту времени $t \gg \gamma^{-1}$, где γ^{-1} — время релаксации ее импульса. Коэффициент диффузии D .

14.8. Найти установившееся распределение нейтронов в неограниченной поглощающей среде, содержащей точечный источник, расположенный в начале координат. Неменяющееся число нейтронов в среде в установившемся режиме — N . Среднее время жизни нейтрона τ , коэффициент их диффузии D .

14.9. Нестабильные частицы в начальный момент времени находятся около начала координат и могут двигаться только параллельно оси z . Частицы распадаются в соответствии с законом, согласно которому скорость их распада пропорциональна числу частиц и обратно пропорциональна среднему времени жизни τ . Определить средний квадрат смещения частицы за время t многое большее, чем время релаксации ее импульса. Коэффициент диффузии D .

14.10. Нестабильные частицы могут двигаться только в положительном направлении оси z . В точке $z = 0$ внешним источником поддерживается их постоянная плотность n_0 . Определить установившееся стационарное распределение плотности числа частиц вдоль оси z , если они распадаются в соответствии с законом, по которому скорость их распада пропорциональна числу частиц и обратно пропорциональна среднему времени их жизни τ . Коэффициент диффузии D .

14.11. Броуновские частицы, находящиеся в начальный момент времени вблизи начала координат, могут двигаться только параллельно оси z . Найти решение уравнения для плотности распределения вероятностей, описывающей их перемещение, при наличии двух непроницаемых стенок, расположенных в точках $z = \pm a$ при t многое большем, чем время релаксации импульса броуновской частицы. Коэффициент диффузии D .

ОТВЕТЫ

§1. Основные понятия и первое начало термодинамики

1.11. $p_{CO_2} = \eta \mu_0 (p_0 - p) / \mu 100\% \approx 25$ Па.

1.12. Газ из левого сосуда полностью перейдет в правый. Поршень массой m_2 установится на высоте $h = h_0 (1 + S_1 / S_2) = h_0 (1 + m_1 / m_2)$.

1.13. $m = p_{N_2} V \mu_{N_2} / RT \approx 1,25$ г.

1.14. $T_{\max} = p_0 / \beta e R$, где $e \approx 2,718 \dots$

1.15. График зависимости $p(V) = v R (T_0 + \alpha V^2) / V$ приведен на рисунке. Минимальное значение $p_{\min} = 2v R \sqrt{\alpha T_0}$ достигается при $V = \sqrt{T_0 / \alpha}$.

1.17. $T = 2\pi m^{1/2} / \{S[2gp + \gamma(g/p + p_0)/x_0]\}^{1/2} = 0,11$ с.

1.18. $\Delta U = C_p (m/\mu + m_1/\mu_1) \Delta T / \gamma = 831$ кДж.

1.19. $A = R(T_2 - T_1) / 2$.

1.20. $\Delta U = p_1 V_1 [(V_1/V_2)^{\gamma-1} - 1] / (\gamma - 1) = -1,875 \cdot 10^6$ Дж.

1.21. $T = T_1 T_2 (5p_1 V_1 + 3p_2 V_2) / (5p_1 V_1 T_2 + 3p_2 V_2 T_1) = 380,2$ К,

$$p = T(p_1 V_1 T_2 + p_2 V_2 T_1) / T_1 T_2 (V_1 + V_2) = 1,22 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

1.22. 1) $C = C_V + R/2$, 2) $C = C_V - 2R$.

1.23. $\tilde{C} = \tilde{C}_V - [p + (\partial U / \partial V)_T] (\partial \phi / \partial T)_V / (\partial \phi / \partial V)_T$.

1.24. $\tilde{C}_I > \tilde{C}_H$.

1.25. $VT^{C_V/R} \exp(-\alpha T/R) = \text{const.}$

1.26. $VT^{C_0/R} \exp(\alpha T^2/2R) = \text{const.}$

1.27. $C_1 = C_V + RV_2/(V_1 + V_2)$.

1.28. $C = C_V + R/2$.

1.29. При расширении газ охлаждается; $C = C_V - R > 0$.

1.30. $C = -C_V$; $A = 2C_V T_0 [2^{R/2C_V} - 1]$.

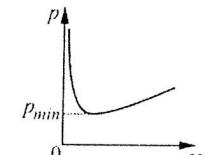


Рис. к задаче 1.15

1.32. $\eta = [R(T_1 - T_2) \ln 2] / [C_p(T_1 - T_2) + RT_1 \ln 2]$.

1.33. $\eta = [R(T_1 - T_2) \ln 2] / [C_0(T_1 - T_2) + RT_1 \ln 2]$.

1.34. Понижая температуру холодильника.

1.35. $Q_1 = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \ln \left[\frac{T_2(V_2/V_1)^{\gamma-1}}{T_1} \right] = 3,17 \text{ кДж}, \quad Q_2 = -T_2 Q_1 / T_1 = -2,38 \text{ кДж},$

$A = Q_1 + Q_2 = 0,79 \text{ кДж}$.

1.36. $\eta = (6 - 2 \ln 2) / 35 \approx 13\%$.

1.37. $\eta = 1 - T_2 / T_1$.

1.38. $\eta_x = [C_p(T_2 - T_1) - RT_1 \ln k] / [R(T_2 - T_1) \ln k] = 1 + \frac{5}{2 \ln 2} \approx 4,61$.

1.39. $\eta_x = 2[(\gamma - 2)T_2 + T_4]/(\gamma - 1)[T_4 - 2T_2] = 8$, где $\gamma = 5/3$.

§2. Второе начало термодинамики. Энтропия

2.12. $\Delta U = 1,5p_1V_1((V_1/V_2)^2 - 1) = -2,67 \cdot 10^6 \text{ Дж}$,

$\Delta S = R \ln(V_2/V_1) + C_V \ln(T_2/T_1) = -2R \ln(V_2/V_1) \approx -18,24 \text{ Дж/К}$.

2.13. $\Delta S = -0,5R \ln 2 \approx -2,88 \text{ Дж/К}$.

2.14. $\Delta S = v[C_p \ln(V_2/V_1) + C_V \ln(p_2/p_1)]$, 1) $p = \text{const}$, $\Delta S = vC_p \ln(V_2/V_1)$,

2) $V = \text{const}$, $\Delta S = vC_V \ln(p_2/p_1)$, 3) $T = \text{const}$, $\Delta S = vR \ln(V_2/V_1)$,

4) $Q = 0$, $\Delta S = 0$.

2.15. $\Delta S = mc_1 \ln(T/T_1) + \rho V c_2 \ln(T/T_2) \approx 13,61 \text{ Дж/К}$,

где $T = (mc_1 T_1 + \rho V c_2 T_2) / (mc_1 + \rho V c_2) = 291,1 \text{ К}$.

2.16. $\eta = [(T_1 - T_2)(S_2 - S_1) - \Delta Q_1 - \Delta Q_2] \cdot [T_1(S_2 - S_1) - \Delta Q_1]^{-1}$.

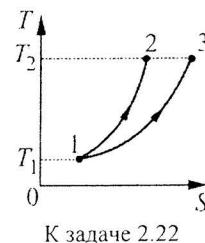
2.18. $\eta = 1 - (\alpha - 1)^{-1} \ln \alpha \approx 0,1$.

2.20. $\eta = 1 - (\alpha - 1) / (\alpha \ln \alpha)$.

2.21. $\eta_{134} = (T_1 - T_2) / (T_1 + T_2)$, $\eta_{123} = (T_1 - T_2) / 2T_1$,

$\eta_{1234} = (T_1 - T_2) / T_1$, максимальен η_{1234} .

2.22. Графики процессов на диаграмме $T - S$ показаны на рисунке.



К задаче 2.22

2.23. $\tilde{C}_V = T(\partial S / \partial T)_V$, $\tilde{C}_p = T(\partial S / \partial T)_p + (\partial S / \partial V)_T (\partial f / \partial T)_p$.

2.24. $\Delta S = V \left[\left(\frac{p_1}{T_1} + \frac{p_2}{T_2} \right) \ln 2 + \frac{5}{2} \frac{p_1}{T_1} \ln \frac{T}{T_1} + \frac{3}{2} \frac{p_2}{T_2} \ln \frac{T}{T_2} \right] \approx 792 \text{ Дж/К}$,

где $T = (5p_1 + 3p_2)T_1 T_2 / (5p_1 T_2 + 3p_2 T_1) = 347 \text{ К}$.

2.25. $\Delta S = R \ln[4T_1 T_2 / (T_1 + T)^2]$.

2.26. $\Delta S = 2,5R \ln[(T_1 + T_2)^2 / 4T_1 T_2] + R \ln 2 = 5,77 \text{ Дж/К}$.

2.27. $\Delta S = R \ln \frac{4n}{(1+n)^2} + C_V \ln \frac{n(T_1 + T_2)^2}{T_1 T_2 (n+1)^2}$.

2.28. $\Delta S = 1,5R \ln 2 + 2,5R \ln 0,7 \approx 1,23 \text{ Дж/К}$.

2.29. $\Delta S = vR \{ \ln n + 2,5 \ln [5n/(6n-1)] \} \approx 7,55 \text{ Дж/К}$.

2.30. $\Delta S = A/T = 0,08 \text{ Дж/К}$.

2.31. $\Delta S = 2,5R \ln[(T_1 + T_2)^2 / 4T_1 T_2] + 2R \ln 2$.

2.32. $V_2 > V_1$.

2.33. $A_{\min} = C_V T_0 / 4 \approx 1,56 \text{ кДж}$.

2.34. $S = 4\sigma T^3 V / 3$.

2.35. $pV^{4/3} = \text{const}$, $C_V = 4V\sigma T^3$.

2.36. $S_1/S = [(V + V_1)/V]^{1/4}$.

2.37. $C_V^{u3u} / C_V^{ea3} = 8\sigma T^3 V / 3R = 2,4 \cdot 10^{-18} T^3$.

2.38. $Q = 4\sigma T^4 (V_2 - V_1) / 3$.

§3 Термодинамические потенциалы

3.11. $pV = RT$, $U = (a - R)T$.

3.12. $F = T(v_1 C_{V1} + v_2 C_{V2})(1 - \ln T) + RT(v_1 \ln(v_1 N_A / V) + v_2 \ln(v_2 N_A / V)) - T(v_1 S_{01} + v_2 S_{02})$, где N_A — число Авогадро.

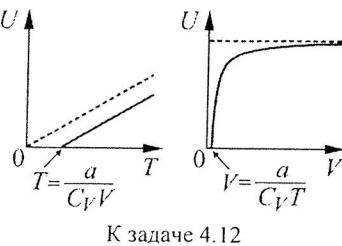
3.13. $\Delta F = v_1 RT \ln[V_1 / (V_1 + V_2)] + v_2 RT \ln[V_2 / (V_1 + V_2)]$.

3.14. $\Delta F = -RT_0 \ln 2$.

- 3.19. $A \approx \beta p^2 m / 2\rho \approx 1,47 \cdot 10^{-3}$ Дж, $Q \approx -\alpha m T p / \rho \approx -4,41$ Дж.
- 3.20. $C_p = 5R/2$.
- 3.21. $(\delta Q / \delta V)_T = 3p$.
- 3.23. Так как $(\partial T / \partial p)_S - (\partial T / \partial p)_H = V / C_p > 0$, где S — энтропия, а H — энтальпия, то охлаждение газа при адиабатическом расширении больше, чем в процессе Джоуля-Томсона.
- 3.24. $\tilde{C}_p = \tilde{C}_V - T(\partial V / \partial p)_T (\partial p / \partial T)_V^2$, что совместно с условиями устойчивости доказывает неравенство $\tilde{C}_p > \tilde{C}_V$.
- 3.25. $A_{\max} = 5RvT_0 \left\{ 1 - [V_1 V_2 / (V_1 + V_2)^2]^{1/5} \right\} \approx 4687$ Дж.

§4. Реальные газы

- 4.10. Можно, так как $T < T_K$.
- 4.11. $\rho_K = 8\mu p_K / 3RT_K = 0,198$ г/см³.
- 4.12. Соответствующие графики приведены на рисунке.
- 4.13. $\Delta U = v^2 a / 2V_0$,
- $$A = vRT \ln[(2V_0 - vb)/(V_0 - vb)] - v^2 a / 2V_0,$$
- $$Q = vRT \ln[(2V_0 - vb)/(V_0 - vb)].$$



К задаче 4.12

- 4.14. $(V - vb)T^{C_V/R} = \text{const}$.
- 4.15. $Q = a(V_2 - V_1) / V_1 V_2$.
- 4.16. $A = 2C_V T_1 \left\{ 1 - (V_1 - 2b)^{R/C_V} \cdot (V_2 - 2b)^{-R/C_V} \right\} + 4a(1/V_2 - 1/V_1)$.
- 4.17. $\eta_1 = \frac{R(T_2 - T_1) \ln(V_2/V_1)}{C_V(T_2 - T_1) + RT_2 \ln(V_2/V_1)}$,
- $$\eta_2 = \frac{R(T_2 - T_1) \ln((V_2 - b)/(V_1 - b))}{C_V(T_2 - T_1) + RT_2 \ln((V_2 - b)/(V_1 - b))}$$
- 4.18. $\eta = \frac{(p_1 - p_2)(V_2 - V_1)}{p_2(V_2 - V_1) + \frac{a(V_2 - V_1)}{V_1 V_2} + \frac{C_V}{R} \left[\left(p_2 + \frac{a}{V_2^2} \right) (V_2 - b) - \left(p_1 + \frac{a}{V_1^2} \right) (V_1 - b) \right]}$

- 4.19. $\eta = 1 - [RT_1 / C_V(T_2 - T_1)] \ln[(V_2 - b) / (V_1 - b)]$.
- 4.20. $(p + a/V^2)(V - b)^{(R+C_V-C)/(C_V-C)} = \text{const}$.
- 4.21. $T^{C_V/R}(V - b) \exp[-\eta T^2 / 2R] = \text{const}$.
- 4.22. $C_V T - a/V = \text{const}$, $C = C_V [1 - RTV^2 / a(V - b)]$.
- 4.23. $\eta = 1 - (V_1 - b)^{R/C_V} (V_2 - b)^{-R/C_V}$.
- 4.24. $\Delta S = R \ln[(V_2 - b) / (V_1 - b)]$.
- 4.25. $\Delta S = 2R \ln(T_2 / T_1) = -16,6$ Дж/(моль·К).
- 4.26. $\Delta S = C_V \ln[1 - a/(C_V T_0 V_0)] + R \ln 2$, $\Delta U = C_V T_0 (2^{R/C_V} - 1) - (a/V_0) 2^{R/C_V}$.
- 4.27. $n = V/V_0 = \{1 + 8 \exp[(C - C_V)/C]\}/9 \approx 1,25$.
- 4.28. $\eta = (T_2 - T_1) / (T_2 + T_1)$.
- 4.29. КПД циклов одинаковы.
- 4.30. $\Delta T = -b\Delta p / C_p > 0$, где Δp мало и отрицательно.

§5. Системы с переменным числом частиц

- 5.5. $\lambda = T \Delta p \cdot \Delta v / \Delta T = 1,9 \cdot 10^5$ Дж/кг.
- 5.6. $p = p_0 (1 + \lambda \mu \Delta T / RT^2) = 1,04$ атм.
- 5.7. $\Delta T \approx pT(v_1 - v_2) / \lambda = -0,74$ К, $\Delta m / m \approx c_2 \Delta T / \lambda = 0,0057$.
- 5.8. $p_1 = p_0 \exp[\mu \lambda (T - T_0) / RTT_0] \approx 0,84 \cdot 10^5$ Па, $T = t + 273$ °C.
- 5.9. $\Delta m = \mu p_0 \Delta T (V_0 - M / \rho) (\lambda \mu / RT - 1) / RT^2 = 0,0755$ г.

§6. Некоторые вероятностные представления

- 6.5. $\sigma^2(x) = (x_1 - x_2)^2 p(1-p)$.
- 6.6. $v^* = 1/\sqrt{\alpha}$, $\bar{v} = 2/\sqrt{\pi\alpha}$, $\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{3/2\alpha}$, $\sigma^2(v) = (3/2 - 4/\pi)/\alpha$,
- $$\delta = \sqrt{3\pi/2 - 4}/2 \approx 0,422$$
- .
- 6.7. $w^{(1)}(E) = (v_0 \sqrt{2m_0 E})^{-1}$, $\bar{v_x} = 0$, $\bar{|v_x|} = v_0/2$, $\bar{v_x^2} = v_0^2/3$, $\bar{E} = m_0 v_0^2/6$.

6.8. $dN = -N\lambda dt$, $N = N_0 \exp(-\lambda t)$.

6.9. $N = nlvt/\pi$.

6.10. $N = vt/l$.

6.11. $P(n_1 + n_2) = \{(v_1 + v_2)N/V\}^{n_1+n_2} / (n_1 + n_2)!$ $\exp[-(v_1 + v_2)N/V]$.

6.12. $P(n_1 | n) = C_n^{n_1} [v_1/(v_1 + v_2)]^{n_1} [v_2/(v_1 + v_2)]^{n-n_1}$.

§7. Распределения Гиббса

7.8. $\tilde{C}_V = 9kN/2$.

7.9. $\tilde{C}_V = 3kN$.

7.10. $U = 3kT/2n$.

7.12. $pV = mRT/\mu$, $\tilde{C}_V = 3kN/4$.

7.13. $\gamma = 3$ (а), $\gamma = 2$ (б).

7.14. $\Delta F = -RT \ln[(\exp(x)-1)/x]$, где $x = m\omega^2 R^2 / 2kT$,

$\Delta S = R\{\ln[(\exp(x)-1)/x] + 1 - x \exp(x)/(\exp(x)-1)\}$.

7.15. $\Delta F = -kTN \ln[a[1 - \exp(-mgc/kT)]/c[1 - \exp(-mga/kT)]]$.

7.16. $\Delta F = -RT \ln\{kT[1 - \exp(-mgh_0/kT)]/mgh_0\}$,

$\Delta S = R\{1 + \ln[kT(1 - \exp(-mgh_0/kT))/mgh_0] - (mgh_0/kT)/[\exp(mgh_0/kT) - 1]\}$.

7.17. $\tilde{C}_V = 9kN/2$.

7.20. $\Delta S = 2,5R \ln[(T_1 + T_2)^2 / 4T_1 T_2]$.

7.21. $\Delta S = R \ln[(p_1 + p_2)^2 / 4p_1 p_2]$.

7.22. $\Delta S = \frac{5}{2} p \left[\frac{V_1}{T_1} \ln T_2 \frac{V_1 + V_2}{V_1 T_2 + V_2 T_1} + \frac{V_2}{T_2} \ln T_1 \frac{V_1 + V_2}{T_1 V_2 + T_2 V_1} \right]$.

7.23. $S = kN\{7/2 + \ln[(2\pi mkT)^{3/2} skT(2\pi\hbar)^{-3}(mgN)^{-1}]\}$.

§ 8. Распределение Maxwellла

8.14. $P_1 = 0,08/e\pi^{1/2} \approx 1,7\%$, $P_2 = 0,06(6/\pi e^3)^{1/2} \approx 1,87\%$.

8.15. $\sqrt{v^2} = 475$ м/с, $\bar{E} = 0,6 \cdot 10^{-20}$ Дж, $\sqrt{v^2} = 3(2kT/\pi d^3\rho)^{1/2} = 0,15$ м/с.

8.16. $T = mv^2/3k$.

8.17. $\epsilon \approx \frac{4\pi(v_2 - v_1)\mu^{3/2}(v_1 + v_2)^2}{(2\pi kT)^{3/2}} \exp[-m(v_1 + v_2)^2/2RT] \cdot 100\% \approx 1,6 \cdot 10^{-9}\%$.

8.18. $P_1 = Np(1-p)^{N-1}$, где $p = w(v)\Delta v$, $P_n = C_N^n p^n (1-p)^{N-n}$, $\bar{n} = Np$.

8.19. $\tilde{v} = x_0 \sqrt{2kT/m}$, где x_0 — корень трансцендентного уравнения $\text{erf}(x) - (2/\pi^{1/2})x \exp(-x^2) = 0,5$.

8.20. $\overline{v_x} = 0$, $\overline{|v_x|} = \sqrt{2kT/\pi m}$.

8.21. $dN = 2\pi N(m/2\pi kT)^{3/2} v_\perp \exp[-m(v_z^2 + v_\perp^2)/2kT] dv_z dv_\perp$.

8.22. $w(E) = (\pi kTE)^{-1/2} \exp(-E/kT)$, $E^* = 0$, $\bar{E} = kT/2$, $\sigma^2(E) = k^2 T^2/2$.

8.23. $w_2(v_x, v) = 2\pi(m/2\pi kT)^{3/2} v \exp(-mv^2/2kT)$, $w(v_x | v) = 1/2v$.

8.24. $\bar{v} = \sqrt{2RT/\pi}(\mu_1^{-1/2} + \mu_2^{-1/2}) = 1,1$ км/с.

8.25. $\bar{E} = 3kT/2 = 6,2 \cdot 10^{-21}$ Дж.

8.26. $T = (\mu_2^{1/2} - \mu_1^{1/2})^{-2} (\Delta v)^2 \mu_1 \mu_2 / 2R = 363$ К.

8.27. $\bar{\theta} = \pi/2$.

8.28. $w(\theta, \varphi) = (2\pi)^{-1} \sin 2\theta$.

8.29. $p = S_1 p_0 / (S_1 + S_2)$.

8.30. $\bar{v} = v_0 \sqrt{2/\pi}$, $n = n_0 \sqrt{8\pi}$.

§9. Распределение Больцмана

9.6. $N_A = R/k = 3RT \ln(n_1/n_2)/4g\Delta h\pi r^3(\rho - \rho_0) \approx 6,49 \cdot 10^{23}$, $T = t + 273$ °С.

9.7. $n = Nmg/SkT$.

9.8. $n_0 = N(mg)^3 / 2\pi \operatorname{tg}^2 \beta(kT)^3$.

9.9. $\overline{U_0} = kT - (m\omega^2 R^2/2)[1 - \exp(-m\omega^2 R^2/2kT)]^{-1}$.

9.10. $w(r) = \frac{m^2 g \omega^2 r \exp(-mgz/kT + m\omega^2 r^2/2kT)}{(kT)^2 [1 - \exp(-mgH/kT)] [\exp(m\omega^2 R^2/2kT) - 1]}.$

9.11. $I = mR^2 N_A [1 - \exp(-m\omega^2 R^2/2kT)]^{-1} - 2kTN_A/\omega^2.$

9.12. $\alpha = \exp[d(|q|E - mg)/kT].$

9.13. $n(r) = N(\alpha/\pi kT)^{3/2} \exp(-\alpha r^2/kT), r_0 = \sqrt{kT/\alpha},$

$w(U) = 2[u/\pi(kT)^3]^{1/2} \exp(-U/kT), \tilde{U} = kT/2.$

9.14. $\alpha = \exp(-1.5) \approx 0.22.$

9.15. $\overline{U}_0 = \frac{7kT}{2} - \frac{m\omega^2 R^2}{2[1 - \exp(-m\omega^2 R^2/2kT)]} - \frac{mgH}{\exp(mgH/kT) - 1}.$

9.16. $z_c = kT/mg + H/2 - H[\exp(mgH/kT) - 1]^{-1}.$

§10. Цепочка уравнений для равновесных функций распределения

10.5. $U = 3NkT/2 + (2\pi N^2/V) \int_0^\infty \Phi(r) f_2(r) r^2 dr,$

$p = (NkT/V)[1 - (2\pi N/3kTV) \int_0^\infty r^3 (\partial\Phi(r)/\partial r) f_2(r) dr].$

10.6. $f_1^{(0)}(\vec{r}) = C \exp(-U_0(\vec{r})/kT),$ где $C = \int \exp(-U_0(\vec{r})/kT) d\vec{r}.$

10.7.

$$\frac{\partial f_3^{(0)}}{\partial \vec{r}_i} + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial U_0(\vec{r}_i)}{\partial \vec{r}_i} + \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_i} + \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_i} + \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_i} \right) f_3^{(0)} = 0,$$

$f_3^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}) = \exp\{-(kT)^{-1} [\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) + \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|) + \Phi(|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|)]\}, i = 1, 2, 3.$

§11. Идеальные квантовые газы в равновесном состоянии

11.9. $S = 0, p = 2NE_F/5V.$

11.10. $U = 3NkT_F(1 + 5\pi^2 T^2/12T_F^2)/5, p = 2NkT_F(1 + 5\pi^2 T^2/12T_F^2)/5V,$

$S = \pi^2 kTN/2T_F.$

11.11. $S = -k\delta \sum_l [\delta \overline{N}_l \ln \overline{N}_l + (1 - \delta \overline{N}_l) \ln (1 - \delta \overline{N}_l)],$ где $\delta = -1$ для бозе-газа и

$\delta = 1$ для ферми-газа, $\overline{N}_l = \{\exp[(E_l - \mu)/kT] + \delta\}.$

§12. Флуктуации в равновесных системах

12.7. $\overline{\Delta V \Delta N} = 0.$

12.8. $\overline{\Delta U \Delta p} = kT^2 (\partial p / \partial T)_V.$

12.9. $\overline{H^2} - U^2 = \overline{(\Delta N)^2} (\partial U / \partial \overline{N})_{V,T}^2 + kT^2 (\partial U / \partial T)_{V,N}.$

12.10. $\overline{\Delta p \Delta V} = \overline{\Delta \mu \Delta N} = 0.$

12.11. а) $\overline{(\Delta T)_V^2} = kT^2 / \tilde{C}_V; 6)$ б) $\overline{(\Delta T)_p^2} = kT^2 / \tilde{C}_p;$ в) $\overline{(\Delta p)_T^2} = -kT (\partial p / \partial V)_T.$

12.12. а) $\overline{\Delta p \Delta T} = (\partial p / \partial T)_V kT^2 / \tilde{C}_V, 6)$ б) $\overline{\Delta p \Delta V} = -kT,$ в) $\overline{\Delta S \Delta T} = kT,$

г) $\overline{\Delta S \Delta V} = kT (\partial V / \partial T)_p.$

12.13. $\delta_{\Delta n} = N^{-1/2}.$

12.14. $\overline{\Delta T \Delta V} = 0, \overline{\Delta S \Delta p} = 0.$

12.15. $\overline{(\Delta \tilde{C}_V)^2} = (\partial \tilde{C}_V / \partial T)_V^2 (kT^2 / \tilde{C}_V) - kT (\partial \tilde{C}_V / \partial V)_T^2 (\partial V / \partial p)_T.$

12.16. $\overline{(\Delta \mu)^2} = kT (\partial \mu / \partial N)_{T,V}, \overline{(\Delta N)(\Delta \mu)} = kT.$

12.17. $\Delta T/T \approx (vN_A)^{-1/2} \approx 4 \cdot 10^{-11}.$

12.18. Уменьшится в 2 раза.

12.19. $\sqrt{\overline{(\Delta n)^2}} / \overline{(\Delta n)} = (\mu / \rho N_A \Delta V)^{1/2} \exp(-\mu \omega^2 r^2 / 4RT).$

§13. Кинетическое уравнение Больцмана и процессы переноса

13.11. $w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) = w_1^{(0)}(\vec{r}, \vec{p}) + [\tilde{w}_1(\vec{r}, \vec{p}) - w_1^{(0)}(\vec{r}, \vec{p})] \exp(-t/\tau).$

13.12. $g_2 > 0$, если молекулы притягиваются, и $g_2 < 0$, если отталкиваются.

13.13. $\partial \vec{p} / \partial t + \operatorname{div}(\rho \vec{u}) = 0.$

13.14. $T_2(t) = T_{10} + (T_{20} - T_{10}) \exp(-2\pi\kappa t/cM \ln 2).$

$$13.15. T = \left[R_1 R_2 (T_1^{3/2} - T_2^{3/2}) / r (R_2 - R_1) - (R_1 T_1^{3/2} - R_2 T_2^{3/2}) / (R_2 - R_1) \right]^{2/3}.$$

$$13.16. T(x) = [T_1^{3/2} - x(T_1^{3/2} - T_2^{3/2}) / l]^{2/3}.$$

$$13.17. \eta = M\delta / (2\pi\omega LR^3).$$

§ 14. Броуновское движение

$$14.6. 2\sqrt{\tau\gamma/3\pi} \approx 2000.$$

$$14.7. w(z_{\max}) = (\pi Dt)^{-1/2} \exp(-z_{\max}^2 / 4Dt).$$

$$14.8. n(\vec{r}) = (N / 4\pi D t r) \exp(-r / \sqrt{D\tau}).$$

$$14.9. \overline{z^2} = 2Dt \exp(-t/\tau).$$

$$14.10. n(z) = n_0 \exp(-z/(D\tau)^{1/2}).$$

$$14.11. w(z, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp[-(z + 2na)^2 / 4Dt].$$

Литература

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика, ч. 1. — М.: Наука 1976. (Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика, т. V).
2. И.П.Базаров, Э.П.Геворкян, П.Н.Николаев. Термодинамика и статистическая физика. — М.: Изд-во Московского Университета, 1986.
3. И.П.Базаров, Э.П.Геворкян, П.Н.Николаев. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. — М.: Изд-во Московского Университета, 1989.
4. Р.Л. Стратонович, М.С. Полякова Элементы молекулярной физики, термодинамики и статистической физики. — М.: Изд-во Московского Университета, 1981.
5. Ю.Л. Климонтович. Статистическая физика. — М.: Наука, 1982.
6. И.А. Квасников. Теория равновесных систем. — М.:УРСС, 2002. (И.А. Квасников. Термодинамика и статистическая физика, т. I).
7. И.А. Квасников. Статистическая физика Теория равновесных систем. — М.:УРСС, 2002. (И.А. Квасников. Термодинамика и статистическая физика, т. II).
8. И.А. Квасников. Теория неравновесных систем. — М.:УРСС, 2003. (И.А. Квасников. Термодинамика и статистическая физика, т. III).
9. А.Н. Матвеев. Молекулярная физика. — М.: Высшая школа, 1987.
10. Д.В. Сивухин. Общий курс физики, т. II. Молекулярная физика. — М.: Наука, 1989.

Учебное издание

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ ПО ФИЗИКЕ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ-МАТЕМАТИКОВ

Под редакцией профессора В.А. Макарова

ЧАСТЬ II

Вишнякова Екатерина Анатольевна,
Макаров Владимир Анатольевич,
Полякова Марина Сергеевна,
Чичигина Ольга Александровна

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ
И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Издательский отдел
Факультета вычислительной математики и кибернетики
МГУ им. М.В. Ломоносова
Лицензия ИД № 05899 от 24.09.01 г.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова,
2-й учебный корпус

Издательство ООО «МАКС Пресс»
Лицензия ИД № 00510 от 01.12.99 г.
Подписано к печати 15.07.2010 г.
Печать офсетная. Бумага офсетная № 1.
Формат 60×90 1/16. Усл.печ.л. 10,75. Тираж 1 000 экз. Изд. № 329. Зак. 5396.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова,
2-й учебный корпус, 627 к.
Тел. 939-3890, 939-3891. Тел./Факс 939-3891.

Отпечатано в ФГУП «Производственно-издательский комбинат ВИНИТИ»,
140010, г. Люберцы Московской обл., Октябрьский пр-т, 403.
Тел. 554-21-86.