

Лекция 15.

Статистическое описание равновесных состояний. Функция распределения. Барометрическая формула. Распределение Больцмана. Принцип детального равновесия. Распределение Максвелла. Экспериментальная проверка распределения Максвелла. Фазовое пространство. Распределение Максвелла-Больцмана. Равновесные флуктуации. Статистическое обоснование второго начала термодинамики. Формула Больцмана для статистической энтропии.

Математическое отступление.

Пусть при каком-то эксперименте было проведено N испытаний, в результате чего был получен ряд значений искомой величины x : $\{x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_N\}$. Составим таблицу (или как говорят, распределение значений).

Значение x	x_1	x_2	...	x_k
Количество	N_1	N_2	...	N_k

При этом $N = \sum_{i=1}^k N_i$.

Определим частоту появления величины x_1 как отношение $\tilde{p}_i = \tilde{p}(x_i) = \frac{N_i}{N}$.

Среднее значение величины $\langle x \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{N} = \sum_{i=1}^k x_i \frac{N_i}{N} = \sum_{i=1}^k p_i x_i$.

В случае повторных экспериментов в тех же условиях можно ожидать, что новое значение средней величины будет несильно отличаться от прежнего значения. В предельном случае бесконечного числа испытаний величина

$$p_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \tilde{p}(x_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$

называется *вероятностью* появления значения x_i .

Предположим, что вероятность p_i уже известна для данного эксперимента. Тогда можно рассчитывать, что при проведении N испытаний величина x_i выпадет $N_i = p_i N$ раз.

В некоторых случаях математический анализ условий проведения эксперимента даёт оценку для вероятности появления величины x в виде определённого интеграла

$$p(x_1 < x < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$$

- это вероятность того, что числовое значение величины x (которая называется случайной величиной) находится в пределах $x_1 < x < x_2$.

Если интервал $\Delta x = x_2 - x_1$ имеет малую величину, то $p(x_1 < x < x_2) \approx f(x_0) \cdot \Delta x$, где $x_1 < x_0 < x_2$.

Среднее значение величины в этом случае ищется в виде $\langle x \rangle = \int_{x_1}^{x_2} x \cdot f(x) dx$.

Функция $f(x)$ называется плотностью распределения. Для неё выполняется условие нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1.$$

Например, нормальное распределение (распределение Гаусса)

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right).$$

Если задана какая-то функция от случайной величины $\phi(x)$, то среднее значение этой функции

$$\langle \phi \rangle = \int_{x_1}^{x_2} \phi(x) \cdot f(x) dx$$

Если при измерениях получаются две случайные величины x и y , то вероятность задается с помощью двумерной функции распределения

$$p(x_1 < x < x_2, y_1 < y < y_2) = \int_{y_1}^{y_2} \int_{x_1}^{x_2} f(x, y) dx dy.$$

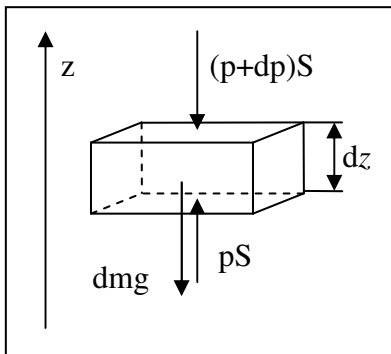
Если случайные величины x и y независимы друг от друга, то $f(x, y) = f_1(x) \cdot f_2(y)$.

Замечание. В случае если случайная величина задается функцией распределения, то вероятность того, что она примет конкретное значение равна нулю $p(x = x_0) = \int_{x_0}^{x_0} f(x) dx = 0$.

Распределение Больцмана.

Пусть идеальный газ находится во внешнем поле силы тяжести.

Рассмотрим равновесие малого объёма газа



$$pS - dm g - (p + dp)S = 0$$

$$-dpS = \rho S dz g$$

где плотность газа $\rho = \frac{m}{V} = \frac{p\mu}{RT}$

$$-dp = \frac{p\mu}{RT} dz g, \quad \frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} dz, \quad p = C e^{-\frac{\mu g z}{RT}}$$

Задавая давление при $z=0$ $p=p_0$, получаем $p = p_0 e^{-\frac{\mu g z}{RT}}$.

Делим числитель и знаменатель на число Авогадро: $m_0 = \frac{\mu}{N_A}$ -

масса молекулы, $k = \frac{R}{N_A}$ - постоянная Больцмана

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g z}{RT}} = p_0 e^{-\frac{m_0 g z}{kT}}$$

это *барометрическая формула* для изотермического столба газа в однородном поле силы тяжести.

Замечание. Хотя температура атмосферы и уменьшается с высотой, эта формула достаточно хорошо согласуется с экспериментом.

С учётом основного уравнения МКТ $p=nkT$ получаем $n = n_0 e^{-\frac{m_0 g z}{kT}}$, где n_0 – концентрация молекул при $z=0$. Если учесть, что $W_{II} = m_0 g z$ – потенциальная энергия молекул в поле сил тяжести, то получаем распределение Больцмана

$$n = n_0 e^{-\frac{W_{II}}{kT}}$$

Замечание. Отсюда следует, что при $T \rightarrow 0$ молекулы собираются вблизи $z=0$.

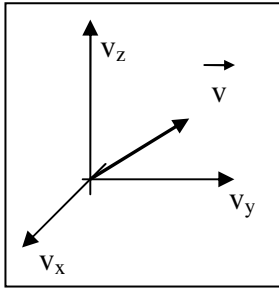
Найдем среднее значение потенциальной энергии молекул по высоте $\langle W_{II} \rangle = \frac{\sum W_i}{N}$.

$$\begin{aligned} W_{\Sigma} &= \int_0^{\infty} W \cdot n \cdot dz = \int_0^{\infty} m_0 g \cdot z \cdot n_0 e^{-\frac{m_0 g \cdot z}{kT}} dz = \frac{n_0 (kT)^2}{m_0 g} \int_0^{\infty} \frac{m_0 g \cdot z}{kT} \cdot e^{-\frac{m_0 g \cdot z}{kT}} d\left(\frac{m_0 g z}{kT}\right) = \left\{ \begin{aligned} t &= \frac{m_0 g z}{kT} \\ z &= \frac{kT}{m_0 g} t \end{aligned} \right\} = \\ &= \frac{n_0 (kT)^2}{m_0 g} \int_0^{\infty} t \cdot e^{-t} dt = \frac{n_0 (kT)^2}{m_0 g} \left[-t \cdot e^{-t} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-t} dt \right] = \frac{n_0 (kT)^2}{m_0 g} \end{aligned}$$

$$N = \int_0^\infty n \cdot dz = \int_0^\infty n_0 e^{-\frac{m_0 g \cdot z}{kT}} dz = \frac{n_0 kT}{m_0 g} \int_0^\infty e^{-\frac{m_0 g \cdot z}{kT}} d\left(\frac{m_0 g z}{kT}\right) = \left\{ \begin{array}{l} t = \frac{m_0 g z}{kT} \\ z = \frac{kT}{m_0 g} t \end{array} \right\} = \frac{n_0 kT}{m_0 g} \int_0^\infty e^{-t} dt = \frac{n_0 kT}{m_0 g}$$

$$\langle W_{II} \rangle = \frac{\sum_i W}{N} = \frac{\left(\frac{n_0 (kT)^2}{m_0 g} \right)}{\left(\frac{n_0 kT}{m_0 g} \right)} = \frac{n_0 (kT)^2}{m_0 g} \cdot \frac{m_0 g}{n_0 kT} = kT.$$

Распределение Максвелла.



Скорость любой молекулы $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ можно задать с помощью координат в трехмерном пространстве скоростей так, чтобы каждому вектору соответствовала одна точка.

Вероятность того, что координаты скорости молекулы будут находиться в определенных интервалах должна определяться через плотность распределения

$$p(v_{1x} < v_x < v_{2x}, v_{1y} < v_y < v_{2y}, v_{1z} < v_z < v_{2z}) = \int_{v_{1x}}^{v_{2x}} \int_{v_{1y}}^{v_{2y}} \int_{v_{1z}}^{v_{2z}} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z.$$

Должны быть выполнены условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1.$$

Так значения вероятностей $p(v_{1x} < v_x < v_{2x})$, $p(v_{1y} < v_y < v_{2y})$, $p(v_{1z} < v_z < v_{2z})$ не зависят друг от друга, то плотность распределения должна иметь вид

$$f(v_x, v_y, v_z) = \phi(v_x) \cdot \phi(v_y) \cdot \phi(v_z).$$

$$\text{где } p(v_{1x} < v_x < v_{2x}) = \int_{v_{1x}}^{v_{2x}} \phi(v_x) dv_x, \quad p(v_{1y} < v_y < v_{2y}) = \int_{v_{1y}}^{v_{2y}} \phi(v_y) dv_y,$$

$$p(v_{1z} < v_z < v_{2z}) = \int_{v_{1z}}^{v_{2z}} \phi(v_z) dv_z.$$

Должны быть также выполнены условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(v_x) dv_x = 1, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(v_y) dv_y = 1, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(v_z) dv_z = 1.$$

Во всех интегралах считается, что проекция скорости принимается любые значения, вплоть до бесконечных. Очевидно, что это не так. Но если подынтегральные функции быстро убывают с ростом значений проекций скорости, то эта добавка будет вносить малую погрешность. Таким образом, к искомой функции предъявляется требование «быстрого убывания на бесконечности».

Для поиска вида функции

$$f(v_x, v_y, v_z) = \phi(v_x) \cdot \phi(v_y) \cdot \phi(v_z)$$

мы применим принцип *детального равновесия*: в равновесной системе вероятность протекания прямого и обратного процесса одинаковы. Т.е. если формально обратить направление течения времени, то это не повлияет на протекание процессов в системе. Например, если в системе молекула движется в каком-то направлении, то при обращении времени она должна будет двигаться в обратную сторону. Но так как обращение не должно изменить состояния системы, то должна быть такая же молекула, которая до обращения времени уже двигалась в обратном на-

правлении, следовательно, после обращения времени она будет двигаться в прямом направлении.

Это означает, что искомая функция может зависеть только от величины скорости молекул, т.е. от $v = \sqrt{v^2} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$.

Но в пространстве все направления равноправны. Если повернуть систему координат, то изменятся координаты вектора скорости, но не изменится длина вектора. Потребуем, чтобы функция f не меняла своё значение при повороте системы координат.

Таким образом, при $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = \text{const}$ должно быть

$$f(v) = \varphi(v_x) \cdot \varphi(v_y) \cdot \varphi(v_z) = \text{const}$$

соответственно

$$\text{grad}f = \left(\frac{\partial \varphi(v_x)}{\partial v_x} \cdot \varphi(v_y) \cdot \varphi(v_z); \varphi(v_x) \cdot \frac{\partial \varphi(v_y)}{\partial v_y} \cdot \varphi(v_z); \varphi(v_x) \cdot \varphi(v_y) \cdot \frac{\partial \varphi(v_z)}{\partial v_z} \right).$$

Рассмотрим вектор, параллельный градиенту (учтем, что $f(v_x, v_y, v_z) \neq 0$):

$$\frac{\text{grad}f}{f} = \left(\frac{1}{\varphi(v_x)} \frac{\partial \varphi(v_x)}{\partial v_x}; \frac{1}{\varphi(v_y)} \frac{\partial \varphi(v_y)}{\partial v_y}; \frac{1}{\varphi(v_z)} \frac{\partial \varphi(v_z)}{\partial v_z} \right).$$

Если считать, что $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ является функцией координат, то $\text{grad}(v^2) = (2v_x, 2v_y, 2v_z)$.

Так как в трехмерном пространстве скоростей поверхности уровней функций v^2 и f являются концентрическими сферами с центром в начале координат, то их векторы-градиенты параллельны в каждой точке, следовательно, пропорциональны друг другу:

$$\frac{\text{grad}f}{f} = \lambda \cdot \text{grad}(v^2).$$

В итоге из покоординатных равенств векторов получили систему уравнений

$$\frac{1}{\varphi(v_x)} \frac{\partial \varphi(v_x)}{\partial v_x} = \lambda 2v_x, \quad \frac{1}{\varphi(v_y)} \frac{\partial \varphi(v_y)}{\partial v_y} = \lambda 2v_y, \quad \frac{1}{\varphi(v_z)} \frac{\partial \varphi(v_z)}{\partial v_z} = \lambda 2v_z.$$

После интегрирования

$$\varphi(v_x) = C_1 e^{\lambda v_x^2}, \quad \varphi(v_y) = C_2 e^{\lambda v_y^2}, \quad \varphi(v_z) = C_3 e^{\lambda v_z^2}.$$

Используем условие нормировки $\int_{-\infty}^{+\infty} C_1 e^{\lambda v_x^2} dv_x = 1$. Этот интеграл несобственный. Он сходится

только в случае, если число λ - отрицательное $\lambda = -|\lambda|$. Интеграл $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-|\lambda|v_x^2} dv_x$ является «таблич-

ным» $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-|\lambda|v_x^2} dv_x = \sqrt{\frac{\pi}{|\lambda|}}$, поэтому $C_1 \sqrt{\frac{\pi}{|\lambda|}} = 1$ или $C_1 = \sqrt{\frac{|\lambda|}{\pi}}$.

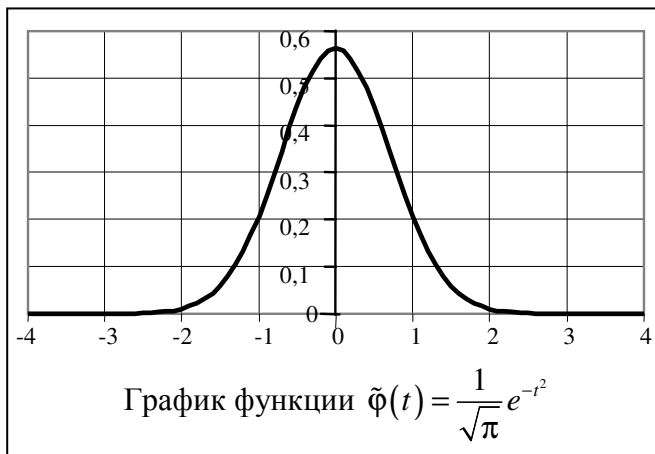
На каждую степень свободы приходится энергия $\frac{kT}{2}$. Для идеального газа средняя кинетиче-

ская энергия одномерного движения $\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{kT}{2}$.

С другой стороны

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} C_1 \frac{mv_x^2}{2} e^{-|\lambda|v_x^2} dv_x = \sqrt{\frac{|\lambda|}{\pi}} \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-|\lambda|v_x^2} dv_x = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \frac{1}{|\lambda|} \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} |\lambda| v_x^2 e^{-|\lambda|v_x^2} d(v_x \sqrt{|\lambda|}) =$$

$$= \sqrt{\frac{1}{\pi}} \frac{1}{|\lambda|} \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} t^2 e^{-t^2} dt = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \frac{1}{|\lambda|} \frac{m}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{m}{4|\lambda|} = \frac{kT}{2}.$$



Откуда $|\lambda| = \frac{m}{2kT}$, $C_1 = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$. Поэтому

$$\varphi(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}.$$

Аналогично $\varphi(v_y) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}},$

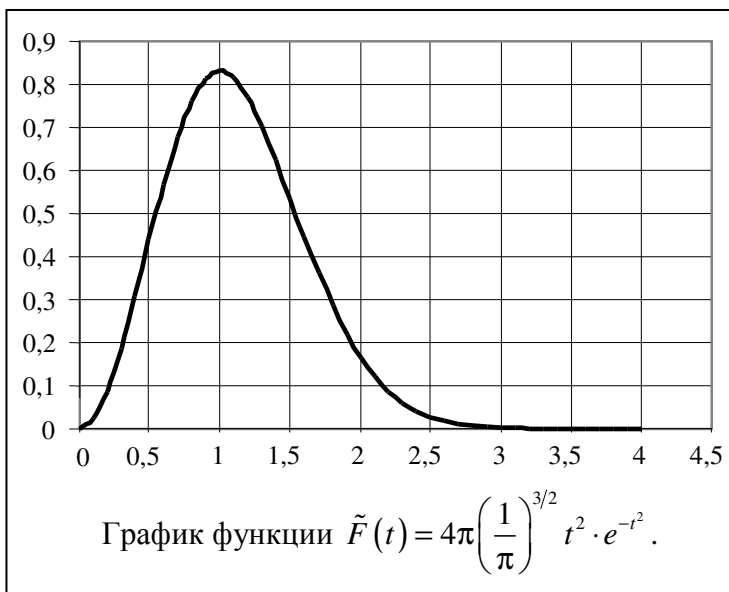
$$\varphi(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}.$$

В итоге

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{W_K}{kT}}.$$

Распределение молекул по абсолютному значению скорости.

Вероятность того, что величина скорости молекулы находится в каких-то пределах



$$p(v_1 < v < v_2) = \iiint_{V_v} f(v) \cdot dV_v$$

не зависит от направления вектора скорости. Поэтому в пространстве скоростей неравенство $v_1 < v < v_2$ выделяет шаровой слой. В этом случае объем тонкого шарового слоя имеет вид

$$dV_v = 4\pi v^2 dv, \text{ поэтому}$$

$$p(v_1 < v < v_2) = \int_{v_1}^{v_2} f(v) \cdot 4\pi v^2 dv.$$

Подынтегральная функция

$$F(v) = 4\pi v^2 \cdot f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

называется функцией распределения мо-

лекул по абсолютным значениям скоростей.

Максимум этой функции соответствует наиболее вероятной скорости.

$$F'(v) = \left(4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right)' = 0$$

$$2v \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} - 2 \frac{mv}{2kT} v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 2v \left(1 - \frac{m}{2kT} v^2 \right) \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0$$

Приемлемое решение называется *наиболее вероятной скоростью молекулы*

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}.$$

Среднее значение скорости

$$\begin{aligned}
\langle v \rangle &= \int_0^\infty v \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = 2\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d(v^2) = \\
&= 2\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \frac{2kT}{m} \int_0^\infty \frac{mv^2}{2kT} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\left(\frac{mv^2}{2kT}\right) = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \int_0^\infty t \cdot e^{-t} dt = \left\{ \begin{array}{l} dp = e^{-t} dt, p = -e^{-t} \\ q = t, dq = dt \end{array} \right\} = \\
&= 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \left(-te^{-t} \Big|_0^\infty + \int_0^\infty e^{-t} dt \right) = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \left(-e^{-t} \Big|_0^\infty \right) = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}. \\
\langle v \rangle &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}.
\end{aligned}$$

Средний квадрат скорости

$$\begin{aligned}
\langle v^2 \rangle &= \int_0^\infty v^2 \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = 4 \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{2kT}{m} \int_0^\infty \left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} v \right)^4 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} v \right) = \\
&= \frac{8kT}{m\sqrt{\pi}} \int_0^\infty t^4 \cdot e^{-t^2} dt = \left\{ \begin{array}{l} dp = t \cdot e^{-t^2} dt, p = -\frac{1}{2} e^{-t^2} \\ q = t^3, dq = 3t^2 dt \end{array} \right\} = \frac{8kT}{m\sqrt{\pi}} \left(\cancel{-\frac{1}{2} t^3 e^{-t^2} \Big|_0^\infty} + \frac{3}{2} \int_0^\infty t^2 \cdot e^{-t^2} dt \right) = \\
&= \left\{ \begin{array}{l} dp = t \cdot e^{-t^2} dt, p = -\frac{1}{2} e^{-t^2} \\ q = t, dq = dt \end{array} \right\} = \frac{3}{2} \frac{8kT}{m\sqrt{\pi}} \left(\cancel{-\frac{1}{2} t e^{-t^2} \Big|_0^\infty} + \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-t^2} dt \right) = \frac{3}{4} \frac{8kT}{m\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{3kT}{m}.
\end{aligned}$$

Поэтому средняя квадратичная скорость $v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ (совпадает с уже известным выражением).

Распределение молекул по кинетической энергии $p(W_{K1} < W_K < W_{K2}) = \int_{W_{K1}}^{W_{K2}} f(W_K) dW_K$ можно

получить, используя формулу распределения по скоростям, если учесть, что $W_K = \frac{mv^2}{2}$ и

$v = \sqrt{\frac{2W_K}{m}}$, то

$$\begin{aligned}
p(v_1 < v < v_2) &= \int_{v_1}^{v_2} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} \frac{2W_K}{m} \cdot e^{-\frac{W_K}{kT}} d\left(\sqrt{\frac{2W_K}{m}} \right) = \\
&= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} \frac{2W_K}{m} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{mW_K}} e^{-\frac{W_K}{kT}} dW_K = \int_{v_1}^{v_2} \frac{2}{kT} \sqrt{\frac{1}{\pi kT}} \sqrt{W_K} e^{-\frac{W_K}{kT}} dW_K
\end{aligned}$$

Поэтому

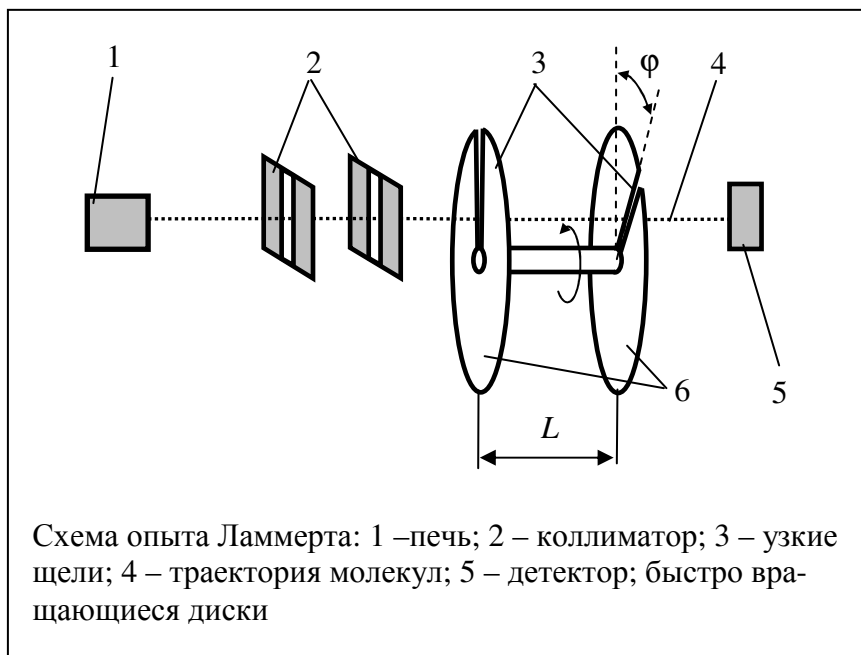
$$F_W(W_K) = \frac{2}{kT} \sqrt{\frac{1}{\pi kT}} \sqrt{W_K} e^{-\frac{W_K}{kT}}.$$

Откуда наиболее вероятная кинетическая энергия

$$\begin{aligned}
F'_W(W_K) &= \frac{2}{kT} \sqrt{\frac{1}{\pi kT}} \left(\frac{1}{2\sqrt{W_K}} e^{-\frac{W_K}{kT}} - \frac{1}{kT} \sqrt{W_K} e^{-\frac{W_K}{kT}} \right) = \frac{2}{kT} \sqrt{\frac{1}{\pi kT}} \left(\frac{1}{2\sqrt{W_K}} - \frac{1}{kT} \sqrt{W_K} \right) e^{-\frac{W_K}{kT}} = 0 \\
W_{K\text{вер}} &= \frac{kT}{2}.
\end{aligned}$$

Экспериментальная проверка распределения Максвелла

Первым экспериментальным подтверждением существования распределения молекул по скоростям можно считать результаты опыта Штерна, описанного выше. Но точность этого опыта бы-



ла недостаточной для установления конкретного вида распределения.

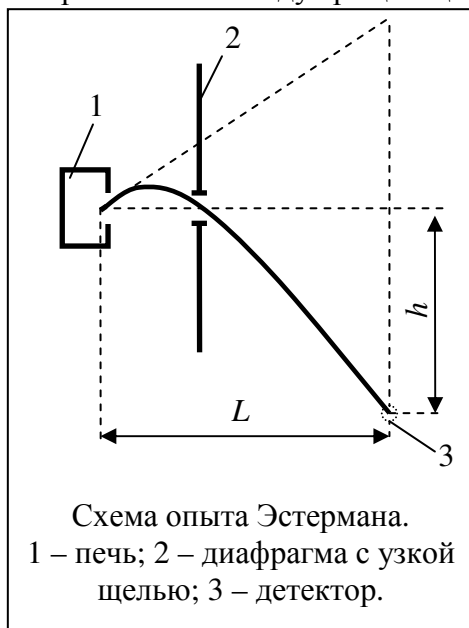
Прямые измерения скорости атомов ртути в пучке были выполнены в 1929 году Ламмертом.

Атомы легкоплавкого металла, разогретого до высокой температуры, вылетали из печи 1, проходили коллиматор (направляющие щели) 2 и по траектории 4 попадали на соосные быстро вращающиеся диски 6, в которых сделаны щели 3, повернутые на угол φ , а затем регистрировались детектором 5. (В дисках было сделано несколько щелей для увеличения интенсивности). Вся система находилась в вакуумированной камере.

Атомы могли пролететь щели в дисках, если величина их скорости попадала в определённый интервал $[v_0 - \Delta v_1, v_0 + \Delta v_2]$, где скорость v_0 , определялась из равенства

$$\frac{L}{v_0} = \frac{\varphi}{\omega}$$

L – расстояние между вращающимися дисками, а величины Δv_1 , Δv_2 определялись размерами щелей, геометрией пучка и т.д.



Изменяя угловую скорость вращения дисков ω можно было отбирать из пучка молекулы, имеющие определенную скорость v , и по регистрируемой детектором интенсивности судить об относительном содержании их в пучке.

Таким способом удалось экспериментально проверить статистический закон распределения молекул по скоростям. Позже, когда при создании ядерного оружия возникла необходимость выделения нейтронов с определенной кинетической энергией, подобная схема была применена в устройстве, названном нейтронным монохроматором, позволяющим получать энергетические спектры нейтронов.

Несколько иначе был организован эксперимент по определению распределения по скоростям для атомов цезия, выполненный в 1947 году немецким физиком - экспериментатором Иммануэлем Эстерманом (1900 - 1973) совместно с О. Симпсоном и Штерном. Пучок атомов цезия вылетал че-

рез отверстие в печи 1 с некоторой скоростью v и под действием силы тяжести начинал двигаться по параболе. Атомы, прошедшие через узкую щель в диафрагме 2, улавливались детектором 3, который можно было располагать на различных высотах h . Величина отклонения h пучка в гравитационном поле Земли зависела от скорости атома. В этих опытах отклонение h составляло величину порядка нескольких долей миллиметра при расстоянии L от печи до детектора равном 2 метрам. Перемещая датчик и регистрируя количество атомов цезия, попадающих в детектор за единицу времени, можно было построить зависимость интенсивности пучка от величины h . Последующий пересчет, с учетом известной зависимости высоты h от скорости атома v , давал распределение по скоростям атомов цезия.

Все проведенные эксперименты подтвердили справедливость полученного Максвеллом распределения по скоростям для атомных и молекулярных пучков.

Распределение Максвелла-Больцмана.

Если ввести 6-мерное пространство, координатами молекулы в котором являются величины (x, y, z, v_x, v_y, v_z) , то функция распределения в таком пространстве будет зависеть от этих шести переменных: $n_f(x, y, z, v_x, v_y, v_z)$. Считая пространственные переменные (x, y, z) и компоненты скорости (v_x, v_y, v_z) статистически независимыми друг от друга, можно записать:

$$n_f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = n(x, y, z) \cdot f(v_x, v_y, v_z)$$

Откуда получаем распределение Максвелла-Больцмана

$$n_f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{W_{II} + W_K}{kT}}.$$

При получении закона распределения Максвелла-Больцмана предполагалось, что температура газа не зависит от координаты точки. В частности, температура газа на всех высотах над поверхностью Земли при термодинамическом равновесии должна быть одинакова. С этим утверждением связан парадокс, всесторонне рассмотренный Максвеллом. Дело в том, что при движении вверх молекулы газа должны затрачивать свою кинетическую энергию на преодоление силы тяжести, и поэтому их средняя кинетическая энергия (а, следовательно, и температура) должна уменьшаться. Но этого не происходит вследствие того, что при этом не все молекулы, из-за недостатка их кинетической энергии, смогут преодолеть силу тяжести. Молекулы, имеющие недостаточную кинетическую энергию, не могут подняться высоко, что приведет, в соответствии с распределением Больцмана, к уменьшению их концентрации с высотой. Поэтому температура газа останется неизменной.

Функция распределения в случае, когда кинетическая энергия зависит только от скорости \vec{v} , а потенциальная - только от радиус-вектора \vec{r} частицы, имеет вид:

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = \frac{1}{\Theta} \exp \left(-\frac{W_{II}(\vec{r}) + W_K(\vec{v})}{kT} \right)$$

$$\text{где } \Theta = \int_{V_v} \int_V \exp \left(-\frac{W_{II}(\vec{r}) + W_K(\vec{v})}{kT} \right) dV dV_v.$$

Здесь: V - объем, занимаемый системой в координатном пространстве, V_v - соответствующий объем в пространстве скоростей. Формула позволяет описывать равновесное распределение для достаточно произвольной термодинамической системы.

Полученные выше функции распределения описывают случай, когда полная энергия частицы W принимает непрерывный ряд значений. При статистическом описании системы, частицы которой могут принимать только некоторый дискретный набор значений энергии $W_1, W_2, W_3, \dots, W_m$, необходимо использовать вместо функции распределения вероятность $P(W_i)$ нахождения частицы в состоянии со значением энергии W_i ; В случае дискретных состояний можно записать следующее выражение для этой вероятности $P(W_i)$:

$$P(W_i) = \frac{1}{\Theta} \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right)$$

где $\Theta = \sum_{i=1}^m \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right)$. Формула называется распределением Больцмана для дискретных состояний. Если полное число частиц в системе равно N , то число частиц N_i в состоянии с энергией W_i определяется по формуле: $N_i = P(W_i) N$.

Равновесные флуктуации.

Флуктуации – это случайные отклонения какого-либо параметра термодинамической системы от его среднего значения. Флуктуации возникают из-за хаотического теплового движения частиц термодинамической системы. В любой, даже равновесной системе существуют случайные отклонения от средних значений параметров, которые можно экспериментально наблюдать при долговременных измерениях. Например, флуктуации давления проявляются в броуновском движении малых твёрдых частичек, взвешенных в жидкости.

Если среднее значение некоторого параметра x равно $\langle x \rangle$, то флуктуация этого параметра определяется как отклонение значения от среднего

$$\Delta x = x - \langle x \rangle$$

Очевидно, что среднее значение флуктуации равно нулю $\langle \Delta x \rangle = \langle x - \langle x \rangle \rangle = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0$.

Однако средний квадрат уже, вообще говоря, не равен нулю

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2.$$

Аналогично, для некоторой функции параметра $\varphi(x)$

$$\langle (\Delta \varphi(x))^2 \rangle = \langle (\varphi(x))^2 \rangle - \langle \varphi(x) \rangle^2.$$

Величина $\sqrt{\langle (\Delta \varphi(x))^2 \rangle}$ называется *средней квадратичной флуктуацией*, а $\frac{\sqrt{\langle (\Delta \varphi(x))^2 \rangle}}{\langle \varphi(x) \rangle}$ – *средней квадратичной относительной флуктуацией*.

Флуктуациям в равновесном состоянии подвержены и внутренняя энергия, и давление, и температура и т.д. Для всех термодинамических параметров их относительные флуктуации обратно пропорциональны корню из числа частиц в системе:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}}{\langle x \rangle} = \frac{\beta}{\sqrt{N}}.$$

Коэффициент можно принимать за единицу $\beta=1$ при оценочных расчетах.

Пример. Оценить относительные равновесные флуктуации температуры газового термометра, содержащего один моль газа.

Решение. Для одного моля $N = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Тогда $\frac{\sqrt{\langle (\Delta T)^2 \rangle}}{\langle T \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \approx 1,29 \cdot 10^{-12}$. Очевидно, это очень малая величина.

Статистическое обоснование второго начала термодинамики.

Для равновесных систем вероятность возникновения флуктуации обратно пропорциональна её величине – чем больше величина отклонения, тем меньше вероятность её возникновения. Например, вероятность того, что все молекулы газа соберутся в одной части сосуда очень мала, т.е. процесс самопроизвольного перехода в неравновесное состояние маловероятен,

что согласуется со вторым началом термодинамики. Всякий самопроизвольный необратимый процесс переводящий систему из неравновесного состояния в равновесное, с гораздо большей вероятностью протекает в природе, чем обратный ему процесс. Необратимыми являются те процессы, вероятность протекания которых в прямом направлении выше, чем в обратном. Это приводит к возникновению в природе преимущественного направления протекания термодинамических процессов. Термодинамической величиной, характеризующей направление протекания процесса, является энтропия.

Пусть в сосуде, объем которого V_0 находится одна молекула. Тогда вероятность того, что она будет находиться в части сосуда, объём которой V , равна $p(V) = \frac{V}{V_0}$. Если молекул две, то

$p(V) = \left(\frac{V}{V_0}\right)^2$, а если их число равно N , то $p(V) = \left(\frac{V}{V_0}\right)^N$. Поэтому отношение вероятностей для разных объёмов равно $\frac{p(V_2)}{p(V_1)} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$.

С другой стороны, рассмотрим изотермическое расширение идеального газа от объёма V_1 до объёма V_2 . В этом случае $dU=0$, поэтому $\delta Q = \delta A = \nu RT \cdot dV$. Следовательно,

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} = \nu R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

Однако, $\nu R = \frac{N}{N_A} R = Nk$, поэтому $S_2 - S_1 = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N = k \ln \left(\frac{p(V_2)}{p(V_1)} \right)$.

Из этой формулы следует, что энтропия состояния пропорциональна вероятности того, что система придет в это состояние.

Статистическим весом G макроскопического состояния называется величина, численно равная количеству равновесных микросостояний, с помощью которых может быть реализовано рассматриваемое макросостояние. Статистический вес пропорционален вероятности $G \sim p$. Если система состоит из N частиц, каждая из которых может находиться в одном из K дискретных состояниях, то статистический вес системы равен $G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_K!}$, а соответствующая веро-

ятность $p = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_K!} K^{-N}$, где N_i – число частиц в состоянии с номером i , и $\sum_{i=1}^K N_i = N$.

Формула Больцмана для статистической энтропии системы:

$$S = k \ln G.$$

Замечание. Для статистической энтропии также выполняется закон аддитивности: если систему разбить на две не взаимодействующие между собой части, то $G = G_1 \cdot G_2$ и

$$S = k \ln G = k \ln G_1 + k \ln G_2 = S_1 + S_2.$$

Замечание. С законом возрастания энтропии связана «тепловая смерть» Вселенной, т.е. состояние с максимальной энтропией и максимальным статистическим весом. Но в такой системе должны происходить флуктуации. Сегодняшнее состояние вселенной является такой флуктуацией.