

Лекция 1-11. Распределение Максвелла–Больцмана

Введение (ДЗК: стр. 11-13, 16, выводы формул пропустить)

Системой называется совокупность физических объектов исследования, заключенных в конечном объеме пространства. Границы системы могут быть как материальными, так и воображаемыми, как неподвижными, так и движущимися, как проницаемыми для вещества и энергии, так и непроницаемыми. Наиболее простой системой является *идеальный газ*.

Макроскопическое состояние. Рассмотрим изолированную систему. Эта система быстро приходит в *равновесное*, стационарное состояние. (Не путать со стационарным процессом, например, постоянным нагреванием стержня с одной стороны и охлаждением с другой: такая система не изолирована!) В *равновесном* состоянии давление и температура будут одинаковы по всему объему системы. Принято говорить, что при этом *система находится в некотором макросостоянии, которое характеризуется* давлением p , объемом V и температурой T – *термодинамическими параметрами данного макросостояния*.

Микроскопическое состояние. Полная информация о системе подразумевает знание *3-х координат* и *3-х проекций* скоростей всех частиц системы, то есть *микроскопическое состояние системы характеризуется $6N$ величинами в данный момент времени*, где N – число частиц системы. Так как в стационарном состоянии макросостояние не изменяется, но молекулы при этом постоянно движутся, меняя координаты и скорости, то данному макросостоянию системы *отвечает огромное количество различных микросостояний!*

Статистический ансамбль систем – это множество одинаковых статистических систем, находящихся в одинаковом макросостоянии. Положения и скорости частиц в них будут различны, таким образом, каждая система ансамбля в данный момент времени находится в своем микросостоянии. Ансамбль систем наглядно показывает, что каждое макросостояние может быть реализовано огромным количеством микросостояний.

§1. Фазовое пространство

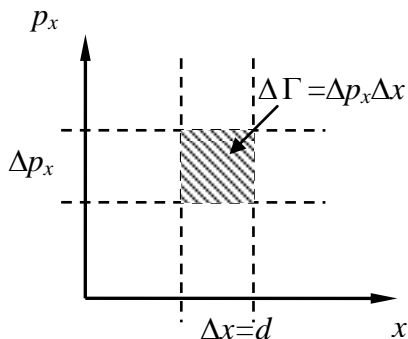
Поскольку значения координат и скоростей молекул могут принимать непрерывный ряд значений (в классической физике), может показаться, что каждому макросостоянию соответствуют *бесконечное* множество микросостояний. Однако это не так! Как различать между собой микросостояния? В каком случае можно считать, что молекула перешла из одного микросостояния в другое? Ответ на эти вопросы дает только квантовая механика.

Сначала посмотрим *классический случай*. Каждая молекула, например, реального газа занимает объем; в пределах этого объема, занятого какой-либо молекулой, другая молекула находиться не может. Таким образом, весь объем сосуда можно разделить на ячейки, объем ΔV каждой из которых пропорционален d^3 , где диаметр молекулы $d \sim 10^{-10}$ м. Тогда $\Delta V \sim 10^{-30}$ м³. Следовательно, в каждом кубическом метре объема имеется $\sim 10^{30}$ ячеек. В газе (а даже реальный газ это достаточно разреженный газ) занято молекулами лишь 0,001% ячеек. Будем считать, что положение молекулы изменилось, если молекула перешла из одной такой ячейки в другую, то есть сместилась на расстояние, примерно равное своему диаметру. Итак, когда изменилось состояние при изменении координат, разобрались. А когда можно считать, что изменилось состояние при изменении скорости? На сколько должна измениться скорость? К сожалению, в рамках классической физики ответить на этот вопрос невозможно!

Квантовая механика иначе определяет размер и количество ячеек. Мы уже знаем, что в природе (в соответствии с принципами квантовой механики) координаты и скорости частиц не являются независимыми (точнее, координаты и импульсы). Разумеется, что именно квантовая механика правильно описывает поведение частиц столь небольших размеров, как молекула.

Фазовое пространство это многомерное пространство координат и импульсов всех молекул статистической системы. Каждое состояние одной молекулы характеризуется 6-ю величинами: 3-мя координатами и 3-мя проекциями импульса молекулы. Нарисовать такое пространство 6-и измерений невозможно

даже для одной молекулы. Для наглядности упростим задачу: пусть молекула может двигаться только вдоль одной оси. Тогда состояние такой частицы характеризуется двумя величинами: координатой и проекцией импульса (единственной, остальные



проекции нулевые). А такое двумерное (плоское) пространство уже можно нарисовать. На рисунке показана (заштрихованный прямоугольник) ячейка фазового пространства одной молекулы при ее одномерном движении. Наименьший «объем» такой ячейки не может быть меньше постоянной Планка

(соотношение неопределенностей Гейзенберга) $\Delta\Gamma = \Delta p_x \Delta x = h$.

Можно записать (нарисовать не получится) выражение для объема элементарной ячейки фазового пространства одной молекулы (6-и мерное): $\Delta\Gamma = \Delta p_x \Delta x \Delta p_y \Delta y \Delta p_z \Delta z = h^3$. Здесь можно выделить объем элементарной ячейки в *подпространстве импульсов* $\Delta\Gamma_p = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$ и в *подпространстве координат* $\Delta\Gamma_q = \Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$. Тогда 6-и мерный объем элементарной ячейки фазового пространства можно записать также в виде произведения объемов двух подпространств фазового пространства одной молекулы $\Delta\Gamma = \Delta p \Delta V = h^3 \sim 10^{-100} \text{ (Дж}\cdot\text{с)}^3$. Для статистической системы, содержащей N частиц, размерность фазового пространства $6N$, а это порядка 10^{26} «координат» (фазовых) на каждый кубометр реального газа! Очевидно, что число, выражающее количество доступных системе микросостояний, даже трудно себе представить!

Вырожденные и невырожденные состояния. Обозначим G – количество микросостояний, отвечающих данному макросостоянию (это огромное число), а N – число частиц статистиче-

ской системы. Если выполнено условие $\frac{N}{G} \ll 1$ (то есть занята частицами мизерная часть доступных системе состояний), то такое состояние называется невырожденным. Примером такой системы является идеальный газ, или небольшое количество студентов на лекции 1-ой парой в большой аудитории. Если же $\frac{N}{G} \approx 1$ или $\frac{N}{G} > 1$, то такое состояние называется вырожденным.

Формула $\frac{N}{G} \approx 1$ относится к фермионам и означает, что заняты частицами почти все фазовые ячейки (а более одного фермиона в одной ячейке находиться не может – запрещено принципом Паули). Примером такого вырожденного состояния является газ свободных электронов в металлах или студенты, желающие сдать лабораторные работы или экзамен в конце сессии. Формула $\frac{N}{G} > 1$ относится к бозонам в вырожденном состоянии, которые охотно накапливаются в большом количестве в одном и том же состоянии. Примером может служить монохроматическое излучение лазера, в котором все фотоны имеют практически одинаковую энергию.

Эргодическая гипотеза. Систему частиц можно изучать двумя способами. 1-ый способ: наблюдая за системой, будем «фотографировать» (мысленно, конечно; реально сфотографировать молекулу не получится) ее многократно в различные моменты времени. Тем самым получим множество случайных значений координат и скоростей молекул (множество микросостояний), отвечающих данному макросостоянию. Значения координат, скоростей можно усреднить, построить распределения, и т. д., то есть можно выявить некоторые закономерности, характерные для этой системы в этом макросостоянии. 2-ой способ: возьмем ансамбль таких систем (то есть множество одинаковых систем, находящихся в одном макросостоянии) и в один момент времени «сфотографируем» все системы. Тем самым также получим множество случайных значений координат и скоростей

молекул, которые можно усреднять, строить распределения и т. д.

Эргодическая гипотеза утверждает, что среднее по ансамблю ничем не отличается от среднего по времени. Несмотря на очевидность этого утверждения, эргодическая гипотеза не считается доказанной. Смысл гипотезы в том, что любая из систем ансамбля в течение достаточно длительного промежутка времени пройдет все возможные микросостояния, причем ее относительное время пребывания в каждом из них равно относительному числу систем в ансамбле, находящемся в этом микросостоянии.

Термодинамической вероятностью (или **статистическим весом**) данного макросостояния называется величина G_α , равная количеству микросостояний, которым может быть реализовано данное макросостояние α . (Несмотря на наличие слова «вероятность» в названии этой величины, термодинамическая вероятность выражается огромным числом.) Обозначим G_0 – полное количество микросостояний, которое может достигать рассматриваемая система. Очевидно, что $G_0 > G_\alpha$. *Отношение термодинамической вероятности G_α к полному количеству микросостояний, доступных системе, называется вероятностью данного макросостояния*
$$P_\alpha = \frac{G_\alpha}{G_0}.$$

Чем больше стат. вес данного макросостояния, то есть чем большим количеством способов, чем большим числом микросостояний оно может быть реализовано, тем чаще встречается такое макросостояние, тем больше его вероятность.

§2. Распределение Гиббса

Рассмотрим систему, которая может обмениваться с частицами, не входящими в эту систему (то есть с окружением), *только энергией*. Причем будем считать, что из-за большого числа частиц, окружающих выбранную систему, энергия (и, естественно, температура) окружения не изменяется. Такое окружение называется *термостатом*.

Пример: пусть такой системой является одна выбранная молекула, находящаяся в газе. Очевидно, что увеличение или уменьшение энергии одной молекулы практически не сказывается на суммарной энергии всех остальных молекул газа.

Заметим, что возможны системы, обладающие и другими свойствами, например, система может обмениваться частицами с окружением, или окружение не столь велико, чтобы являться термостатом, ...

Гиббс нашел формулу, позволяющую вычислить *вероятность, с которой можно обнаружить выбранную систему, обладающую указанными выше свойствами, в некотором состоянии, то есть в некотором объеме $d\Gamma$ фазового пространства:*

$$dP(q, p) = C \exp\left(-\frac{W(q, p)}{kT}\right) d\Gamma.$$

Здесь обозначено:

q – обобщенные координаты; p – обобщенные импульсы;

$W(q, p)$ – энергия системы, зависящая от обобщенных координат и импульсов;

$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана;

T – температура термостата;

$d\Gamma = d\Gamma_q d\Gamma_p$ – элемент объема фазового пространства.

Эта формула, полученная Гиббсом, имеет столь же *универсальное* значение и так широко «работает» в природе, как и второй закон Ньютона, законы сохранения, уравнения Максвелла, уравнение Шредингера, распределение Гаусса.

Заметим, что функцией распределения (плотностью вероятности) как и прежде, называется отношение вероятности обнаружения системы в некотором объеме к этому объему, только объем теперь не совсем обычный, а *фазовый*, то есть функцию распределения Гиббса можно записать как

$$f(q, p) = C \exp\left(-\frac{W(q, p)}{kT}\right)$$

§3. Распределение Максвелла по векторам и компонентам скоростей (для дополнительного чтения)

Выберем в качестве системы *одну* молекулу идеального газа. Пренебрегая сначала внешними потенциальными полями, можно считать, что вся энергия системы – это кинетическая энергия молекулы (почему нет потенциальной энергии – см. определение идеального газа) $W_k = \frac{m_0 v^2}{2}$. Тогда функция распределения Гиббса, записанная для подпространства скоростей для данной молекулы принимает вид $f(\vec{v}) = C_{\vec{v}} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right)$. Пояс-

ним в деталях, как получилась эта формула.

Очевидно, что размерность фазового пространства одной молекулы равна 6. В каждой точке пространства молекула могла обладать любой скоростью, то есть координаты и импульсы молекулы являются *независимыми* переменными, *независимыми* случайными величинами. Тогда по теореме об *умножении вероятностей независимых событий* можно записать

$$dP(q, p) = dP(q) dP(p) = C \exp\left(-\frac{W_p(q) + W_k(p)}{kT}\right) dV d\Gamma_{\vec{p}} = ,$$

а, используя свойство показательных функций $x^{a+b} = x^a \cdot x^b$, пере-

писать в виде $= C_q \exp\left(-\frac{W_p(q)}{kT}\right) dV \cdot C_p \exp\left(-\frac{W_k(p)}{kT}\right) d\Gamma_{\vec{p}}$,

где константа $C = C_q C_p$, а фазовый объем равен $d\Gamma = dV dp$.

Тогда, в силу независимости координат и импульсов, можно выделить отдельно распределение по координатам (чуть позже получим из него *распределение Больцмана*) и распределение по импульсам

$$dP(q) = C_q \exp\left(-\frac{W_p(q)}{kT}\right) dV \quad \text{и} \quad dP(p) = C_p \exp\left(-\frac{W_k(p)}{kT}\right) d\Gamma_{\vec{p}} .$$

А так как импульс *пропорционален* скорости, то распределение по скоростям также пропорционально распределению по импульсам, то есть будет отличаться от распределения по импульсам только нормировочным множителем, который пока еще не определен. Поэтому с учетом формулы кинетической энергии частицы и может быть записана формула

$$f(\vec{v}) = C_{\vec{v}} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right). \text{ Очевидно, что она определяет вероят-}$$

ность $dP(\vec{v})$ обнаружить молекулу в *фазовом объеме* $d\Gamma_{\vec{v}} = dv_x dv_y dv_z$.

Применяя приведенные выше рассуждения для координат и импульсов теперь к проекциям скорости молекулы, получим

$$\begin{aligned} dP(\vec{v}) &= C_{\vec{v}} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) d\Gamma_{\vec{v}} = \\ &= C_{v_x} C_{v_y} C_{v_z} \exp\left(-\frac{m_0 (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z = dP(v_x) dP(v_y) dP(v_z), \end{aligned}$$

что позволяет записать для каждой из проекций в силу их неза-
висимости $dP(v_x) = C_{v_x} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x$, $dP(v_y) = \dots$, и т. д. Это

распределение, очевидно, показывает вероятность того, что проекция скорости будет лежать в интервале от v_x до $v_x + dv_x$. Видно также, что вероятность иметь более высокие значения проекции скорости достаточно быстро убывает, то есть молекула более охотно, с большей вероятностью, занимает состояния с более низкими значениями проекции скорости. Позже увидим, что это вовсе не означает, что все молекулы будут стремиться остановиться.

Чтобы окончательно записать функции распределения, осталось лишь их пронормировать: $1 = \int_{-\infty}^{\infty} C_{v_x} \exp\left(-\frac{m_0 v_x^2}{2kT}\right) dv_x = \{ \text{сделаем}$
замену $\text{переменных} \}$

$$= C_{v_x} \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\exp\left(-\frac{m_0 v_x^2}{2kT}\right)}_{-t^2} d \underbrace{\left(\sqrt{\frac{m_0}{2kT}} v_x\right)}_t = C_{v_x} \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} \sqrt{\pi}. \text{ Значение тако-}$$

го интеграла уже обсуждалось при нормировке распределения Гаусса. Тогда получим $C_{v_x} = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}}$. Легко догадаться, что и две другие нормировочные постоянные C_{v_y} и C_{v_z} будут иметь такое же значение.

Итак, *распределение Максвелла по компонентам скорости* имеет вид $f(v_x) = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{m_0 v_x^2}{2kT}\right)$, а с учетом рассмотренной

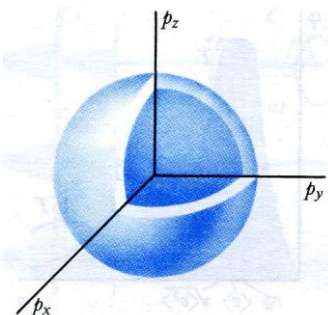
выше формулы для $dP(\vec{v})$ и равенства нормировочных множителей для всех проекций, можно записать *распределение Мак-*

свелла по векторам скоростей $f(\vec{v}) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right)$. При

внимательном рассматривании этих функций видно, что они один в один совпадают с распределением Гаусса, что лишний раз подчеркивает универсальность последнего. Очевидны и графики этих функций: это «Гаусс».

Задание: Найти среднее значение и дисперсию полученных распределений.

§4. Распределение Максвелла по модулям скоростей



Получим вероятность того, что модуль скорости молекулы будет принадлежать интервалу от v до $v + dv$. В подпространстве скоростей элементом фазового объема является тонкий *ша-ровой слой*, центр которого совпадает с началом координат (именно в этом слое будут заканчиваться все вектора скорости почти одинаковой длины от

v до $v+dv$ и произвольного направления). Тогда удобно воспользоваться сферической системой координат, что позволит свести трехмерную задачу к одномерной, учитывая сферическую симметрию задачи. Выражение для объема шарового слоя вам хорошо известно из математики (мы также использовали его при анализе волновых функций атома водорода в конце 3 семестра)
 $d\Gamma_v = 4\pi v^2 dv$. Тогда распределение Гиббса примет вид

$$dP(v) = C_v \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) d\Gamma_v = C_v \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv. \text{ Осталось}$$

только его пронормировать. Учтем, что нижний предел интеграла есть нуль, так как модуль скорости отрицательным быть не может, и интеграл по левой части числовой оси равен нулю.

$$1 = \int_0^{\infty} C_v \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv = \left\{ \text{Так как } \frac{dv^2}{dv} = 2v, \text{ то } v dv = \frac{dv^2}{2} \right\}.$$

$$\text{Тогда } \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) v \frac{1}{2} dv^2 = \left\{ \text{Сделаем замену пере-} \right.$$

$$\text{менных } \frac{m_0 v^2}{2kT} = t, \text{ откуда } v = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} \sqrt{t}. \text{ Добавляя необходимые}$$

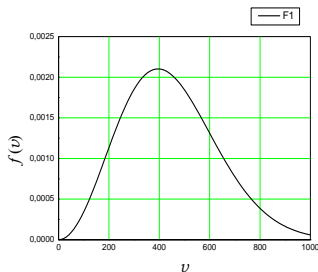
$$\text{сомножители,} \quad \text{получим} \left\{ \right.$$

$$= 4\pi \frac{2kT}{m_0} C_v \int_0^{\infty} \underbrace{\exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right)}_{-t} \underbrace{v \frac{1}{2} d\left(\frac{m_0 v^2}{2kT}\right)}_{\sqrt{\frac{2kT}{m_0}} \sqrt{t}} = \left\{ \text{а этот интеграл} \right.$$

сводится к табличному, при вычислении которого удобно воспользоваться Γ -функцией}

$$= 4\pi \frac{2kT}{m_0} \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} \frac{1}{2} C_v \underbrace{\int_0^{\infty} \exp(-t) t^{1/2} dt}_{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}} = \left(\frac{2\pi kT}{m_0}\right)^{3/2} C_v.$$

$$\text{Тогда } C_v = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2}.$$



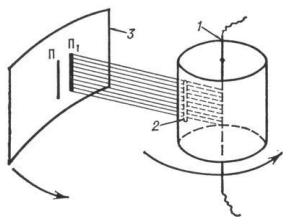
И окончательно *распределение Максвелла по скоростям* принимает вид

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right).$$

Это самое известное распределение молекулярной физики. Оно проверено экспериментально многочисленными опытами. Его график

представлен на рисунке. Проанализируем его. При малых скоростях экспонента близка к единице, и в этой области мы видим обычную параболу, при больших скоростях поведение графика определяется убывающей экспонентой, которая с ростом скорости быстрее стремится к нулю, чем возрастает квадрат скорости. С чем связано такое поведение функции распределения в области малых скоростей, почему в этой области эта функция совсем не похожа на распределение Максвелла по проекциям скоростей? Вспомним, что сомножитель в виде квадрата скорости появился при записи элемента объема ячейки фазового пространства. В этом и кроется ответ. Вероятность заполнения ячеек с низкими скоростями является наиболее высокой, но таких ячеек очень мало из-за небольшого объема шарового слоя при малой скорости.

Опыт Штерна. Экспериментальное определение скоростей теплового движения молекул газа, осуществленное О. Штерном в 1920, подтвердило правильность основ кинетической



теории газов. Исследуемым газом в опыте служили разреженные пары серебра, которые получались при испарении слоя серебра, нанесенного на платиновую проволоку, нагревавшуюся электрическим током. Проволока располагалась в сосуде, из которого воздух был откачан, по-

этому атомы серебра беспрепятственно разлетались во все стороны от проволоки. Для получения узкого пучка летящих атомов

на их пути была установлена преграда со щелью, через которую атомы попадали на латунную пластинку, имевшую комнатную температуру. Атомы серебра осаждались на ней в виде узкой полосы, образуя серебряное изображение щели. Специальным устройством весь прибор приводился в быстрое вращение вокруг оси, параллельной плоскости пластинки. Вследствие вращения прибора атомы попадали в другое место пластинки: пока они пролетали расстояние ℓ от щели до пластинки, пластинка смещалась. Смещение растёт с угловой скоростью ω прибора и уменьшается с ростом скорости v атомов серебра. Зная ω и ℓ , можно определить v . Так как атомы движутся с различными скоростями, полоска при вращении прибора размывается, становится шире. Плотность осадка в данном месте полосы пропорциональна числу атомов, движущихся с определённой скоростью. Наибольшая плотность соответствует наиболее вероятной скорости атомов. Полученные в опыте Штерна значения наиболее вероятной скорости хорошо согласуются с теоретическим значением, полученным на основе распределения Максвелла молекул по модулям скоростей.

Наиболее вероятная скорость движения молекул – это скорость, соответствующая наибольшему значению функции распределения, она находится из условия экстремума распределения Максвелла:

$$\left(f(v)\right)' = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(v^2 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right)\right)' = 0.$$

Опуская константы и дифференцируя произведение в скобках,

$$\text{получим } 2v \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) + v^2 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) \left(-\frac{m_0}{kT} 2v\right) = 0. \text{ Корни}$$

уравнения $v=0$ и $v=\infty$, очевидно, не имеют отношения к поставленной задаче, они и так видны из графика функции. После

$$\text{сокращения на эти корни, получим } v_{\text{н.в.}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}.$$

Задание: найти наиболее вероятную скорость движения молекул кислорода в воздухе при комнатной температуре (27°C).

Средняя скорость движения молекул. По определению

$$\begin{aligned} \text{для случайных величин } \langle v \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} v f(v) dv = \int_{-\infty}^{\infty} f(v) d\left(\frac{v^2}{2}\right) = \\ &= 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m_0}\right)^2 \int_0^{\infty} \frac{m_0 v^2}{2kT} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) d\left(\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) = \\ &= 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m_0}\right)^2 \underbrace{\int_0^{\infty} t \exp(-t) dt}_{\Gamma(2)=1} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}. \end{aligned}$$

Задание: найти среднюю скорость движения молекулы кислорода в воздухе при комнатной температуре (27°C).

Среднеквадратичная скорость движения молекул. Эта величина хорошо известна из школьного курса физики и имеет наиболее ярко выраженный физический смысл, так как именно среднеквадратичная скорость определяет среднюю энергию молекул и температуру. Но сначала вычислим *среднее значение квадрата скорости*:

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} v^2 f(v) dv = \int_{-\infty}^{\infty} v f(v) d\left(\frac{v^2}{2}\right) = \{ \text{Сделаем ту же замену} \\ &\text{переменных, что и при вычислении средней скорости, получим} \} \\ &= 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m_0}\right)^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{m_0 v^2}{2kT} \sqrt{\frac{m_0}{2kT}} v \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) d\left(\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) = \\ &= 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m_0}\right)^{5/2} \underbrace{\int_0^{\infty} t^{3/2} \exp(-t) dt}_{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}} = \frac{3kT}{m_0}. \end{aligned}$$

Отсюда средне-

квадратичная скорость $v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}.$

Задание: найти среднеквадратичную скорость движения молекулы кислорода в воздухе при комнатной температуре (27°C).

§5. Распределение молекул по энергиям

Кинетическая энергия молекулы связана с модулем ее скорости, поэтому естественно воспользоваться распределением Максвелла по модулям скоростей. Однако механической замены

$\frac{m_0 v^2}{2}$ на W_k недостаточно, так как при переходе к другой пере-

менной, по которой ищется распределение, необходимо изменить и элемент объема фазового пространства. Применяя замену

переменных $W_k = \frac{m_0 v^2}{2}$, $v = \sqrt{\frac{2W_k}{m_0}}$, $dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{m_0}{2W_k}} dW_k$ и подстав-

ляя эти выражения в распределение Максвелла, получим

$$\begin{aligned} dP(v) &= f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) dv = \\ &= 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{2W_k}{m_0} \exp\left(-\frac{W_k}{kT}\right) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{m_0}{2W_k}} dW_k = f(W_k) dW_k = dP(W_k) \end{aligned}$$

Откуда функция распределения: $f(W_k) = \frac{2}{kT} \sqrt{\frac{W_k}{\pi kT}} \exp\left(-\frac{W_k}{kT}\right)$.

Задание: проверить, что эта функция нормирована.

Среднее значение энергии молекул. Воспользуемся определением среднего и получим: $\langle W_k \rangle = \int_0^\infty W_k f(W_k) dW_k = \frac{3}{2} kT$.

Предлагаем вам самостоятельно проделать необходимые математические преобразования.

Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы. Поскольку $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, то

$$\langle W_k \rangle = \left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{m_0 v_x^2}{2} + \frac{m_0 v_y^2}{2} + \frac{m_0 v_z^2}{2} \right\rangle = \langle W_{kx} + W_{ky} + W_{kz} \rangle = \frac{3}{2} kT.$$

Учитывая, что все проекции скорости равновероятны, то

$$\langle W_{kx} \rangle = \langle W_{ky} \rangle = \langle W_{kz} \rangle = \frac{1}{2} kT. \text{ То есть на каждую степень}$$

свободы приходится одинаковая энергия, равная половине kT – это закон равномерного распределения энергии по степеням свободы.

Этот закон имеет более широкое применение, чем может показаться на первый взгляд. Он был получен при учете только *поступательных степеней свободы* ($v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$). Но лишь поступательными степенями свободы обладают только *одноатомные* молекулы. При комнатной температуре такими молекулами являются только молекулы *инертных* газов. Более сложные молекулы имеют еще вращательные, колебательные ... степени свободы. И на каждую степень свободы все равно в среднем будет приходится энергия, равная половине kT ! Обозначив символом i число степеней свободы молекулы, среднюю энергию молекулы можно переписать в виде

$$\langle W_k \rangle = \frac{i}{2} kT.$$

§6. Распределение Больцмана

Если газ находится во внешнем потенциальном поле, то положение частиц в пространстве становится *не равновероятным*. Самый наглядный пример – атмосфера Земли: концентрация молекул воздуха максимальна у поверхности Земли и убывает с высотой.

Рассматривая *распределение Максвелла по векторам и компонентам скоростей* (см. начало обсуждения этого вопроса), мы взяли часть распределения Гиббса, относящуюся к кинетической энергии молекул. Сейчас рассмотрим другую половину

распределения Гиббса $dP(q) = C_q \exp\left(-\frac{W_p(q)}{kT}\right) d\Gamma_q$. Для про-

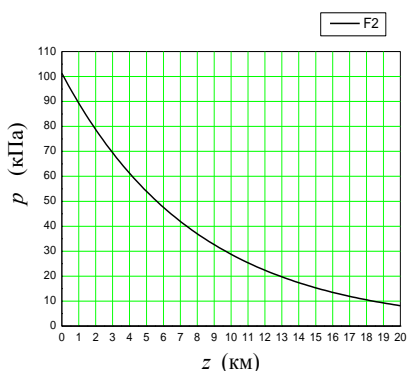
стоты в качестве примера рассмотрим однородное гравитационное поле силы тяжести вблизи поверхности Земли. Тогда $W_p(q) = W_p(z) = m_0 g z$, где ось z начинается на поверхности Земли и уходит вертикально вверх. При этом функция распределе-

ния, очевидно, принимает вид $f(z) = C_z \exp\left(-\frac{m_0 g z}{kT}\right)$. Напом-

ним, что эта формула позволяет вычислить вероятность того, что одна частица будет находиться в пределах от z до $z + dz$. Поскольку число частиц в единице объема (а это не что иное, как концентрация частиц) пропорциональна вероятности нахождения частицы в этом объеме, то распределение можно переписать

в виде $n = n_0 \exp\left(-\frac{m_0 g z}{kT}\right)$, где n – концентрация молекул на вы-

соте z , n_0 – концентрация молекул на уровне земли ($z = 0$). Записанная формула и есть *распределение Больцмана* для молекул воздуха в атмосфере Земли.



Уравнение состояния идеального газа $p = nkT$ приводит к так называемой *барометрической формуле*

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{m_0 g z}{kT}\right),$$

которая позволяет вычислить давление воздуха на высотах вплоть до 10 – 20 км. Заметим, что эта формула предполагает постоянство температуры газа на всех высотах, что на самом деле не так.

Так как согласно распределению Больцмана концентрация молекул убывает к нулю лишь на бесконечности, а число молекул воздуха конечно, то существует поток частиц воздуха от Земли, то есть Земля постоянно теряет атмосферу. Такой процесс привел уже к полной потере атмосферы Луной, к практически исчезнувшей атмосфере Марса (давление атмосферы на Марсе менее 1 мм рт. ст.).

Литература.

1. Матвеев А. Н. Молекулярная физика, М., Высш. шк., 1987
2. Большая Советская Энциклопедия