Лекція №13. Статистичні розподіли

**128.** Визначаючи тиск газу, який діє на стінку судини, ми задовольнялися інтуїтивними уявленнями про рух молекул газу, що має хаотичний характер, анітрохи не замислюючись про спроби його опису. Досить було зробити розумне припущення щодо ізотропності цього руху і, як наслідок, незалежності компонент швидкості. Саме тому можемо стверджувати, що *<vxvy > =* 0, *<vx2> =<vy2> =<vz2>=⅓<v2* *>* і т.д. Припущення це видається прийнятним оскільки в протилежному випадку рух молекул газу носив б спрямований характер, що важко очікувати у відсутності зовнішніх полів та інших сил. Надалі ми будемо дотримуватися цього припущення, проте спробуємо знайти взаємозв'язок між характеристиками руху і якими-небудь параметрами, котрі характеризують термодинамічну систему. В якійсь мірі це завдання нами було вирішене, оскільки знайдено, що температура, а також *pV* пропорційні середньому квадрату швидкості руху молекул.

Для того щоб з'ясувати, яким же чином можна охарактеризувати рух молекул, розберемося детально, що являє собою процедура усереднення. За визначенням середнього, якщо будь-яка величина, нехай це буде швидкість *v*, набуває в серії експериментів *N* різних значень то її середнє значення може бути знайдено як:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Таким чином, якби ми хотіли знайти середню швидкість молекул газу, то слід було б виміряти швидкості всіх молекул, підсумувати їх і розділити на загальну кількість молекул. Немає потреби говорити, що завдання це не підйомне. Виділимо, однак, у всьому масиві молекул ті з них, швидкості яких близькі одна до одної, скажімо, лежать в діапазоні 1см/сек. Тоді, з високою точністю (1) можна переписати як:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

де *М* − кількість інтервалів, на які розбитий масив швидкостей, а *Nk* − кількість молекул, швидкості яких, з точністю ± 0,5 см/сек рівні . Величина *∆Р(k)=Nk/N* має сенс частоти, з якою довільно обрана молекула буде знайдена зі швидкістю *vk*. При *N* → ∞ ці величини набувають властивість ймовірності знаходження в *статичному ансамблі* швидкості *vk*.

Оскільки швидкість векторна величина, то зручно ввести *простір швидкостей* *vx,vy,vz*. Кінці векторів, відкладених з початку координат будуть характеризувати швидкості молекул. Елементарний об'єм в цьому просторі буде *dvxdvydvz*. Перетворимо (2) до вигляду:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

де припускаємо, що існує границя , яка називається щільністю ймовірності знайти молекулу зі швидкістю . Зробивши інтервал як завгодно малим і перейшовши в (3) до інтегрування, знайдемо:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

де означає ймовірність того, що кінець вектора потрапляє в елемент об’єму , що знаходиться на відстані і в напрямку від початку координат. В силу того, що , як і будь-яка функція від , має ту ж імовірність, можна записати:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

що робить функцію універсальною характеристикою мікроскопічного руху молекул.

**129.** Отже, працювати ми будемо в просторі швидкостей і шукати . Для початку зауважимо, що в силу ізотропії , щільність розподілу залежить тільки від значення швидкості, та не від її напрямку. В силу тих же причин ймовірність *f*(*v*x)*dv*x того, що компонент швидкості *vx* лежить в інтервалі [*v*x,*v*x+*dv*x] не залежить від ймовірності для двох інших компонент швидкості (*f*(*v*y)*dv*y та *f*(*v*z)*dv*z) потрапити в інтервали [*v*y,*v*y+*dv*y], [*v*z, *v*z+*dv*z] відповідно. Отже вид функції *f* буде однаковий для всіх компонент. Тоді:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Або

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Візьмемо похідну по *υx* в (2). Тоді неважко переконатися, що:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Або

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

Аналогічнім чином, можна отримати, що *Ф(υ)=η(υу )=ξ(υz).* Тоді рівність *φ(υх)=η(υу)=ξ(υz)* має виконуватися для будь-яких значень *υ*x, *υ*y, *υ*z, що можливо лише, якщо їх значення дорівнює деякій константі *φ*(*υ*х) = *η*(*υ*у) = ξ(*υ*z) = − 2γ. Тоді:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

Або

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

Отриманий вираз симетричний відносно початку координат. Це говорить про те, що компоненти швидкості *υ*х молекули з однаковою ймовірністю приймають додатні і від’ємні значення. Теж можна сказати і про *υy, υz*. Значення *a* можна знайти з умови того, що *υх* з достовірністю 1 приймає хоч якесь значення між −∞ і + ∞:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (7) |

Цю умову називають *умовою нормування*. Звідси знайдемо:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (8) |

Для знаходження γ скористаємося тим, що на одну ступінь свободи поступального руху молекули в середньому припадає кінетична енергія *<εx>=*½*kT*. Тоді:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (9) |

Кінцевий результат такий:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (10) |

**130.** У більшості випадків нас цікавить тільки модулі швидкості, а не її напрямок (що дійсно так в силу ізотропності простору швидкостей). Нам слід знайти ймовірність *φ(υ)dυ* того, що вектор швидкості приймаючи довільний напрямок, буде лежати в інтервалі [*υ*,*υ*+*dυ*]. Це означає, що кінець вектора потрапляє в шар товщиною *dυ* на сфері радіуса *υ*. Тобто в елемент об’єму *dυxdυydυz=4πυ2dυ*. Тоді імовірність потрапити в цей шар *f(υx)f(υy)f(υz)dυxdυydυz* дорівнює:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Звідси шукана функція:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

і є вичерпною характеристикою руху молекул. Зокрема, за допомогою цієї функції розподілу можна знайти середню швидкість:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Середньоквадратична швидкість:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

Найбільш ймовірна швидкість знаходиться, як максимум φ(υ):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

і інші характеристики. Зокрема, кількість молекул, що мають швидкості, які належать діапазону [*υ*,*υ*+*dυ*] дорівнює добутку загальної кількості частинок *N* на ймовірність знайти такі молекули:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

Аналогічний вираз має місце і для концентрації частинок.

**131.** У випадку, якщо постановка задачі вимагає врахування відмінностей напрямів руху частинок, слід використати функцію розподілу *F(*), яка дорівнює (129.1):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Визначимо, користуючись (1) кількість частинок *Z* які втрапляють за одиницю часу *dt* в одиницю площі *dσ*. Для цього знов виділимо косокутний циліндр з основою *dσ* і висотою, що дорівнює *υxdt*. Кількість молекул в цьому циліндрі *dz=n*(*υx*)*υxdtdх*, де *n*(*υx*) – концентрація всіх молекул з компонентами *υx*, яка не залежить від значень *υy* та *υz*. Тепер, щоб знайти кількість всіх частинок слід підсумувати по всім компонентам *υx* , які лежать в діапазоні [0,+∞]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Тут по *υy* та *υz* інтегрування ведеться в інтервалі [-∞,+∞] в силу того, що їх значення не важливе. Перші два інтеграла дорівнюють 1, в силу визначення *f*(*υy*) та *f*(*υz*). Останній інтеграл в (2) дорівнює або в силу (130.3) . Тоді шукана кількість частинок, яка проходить в одиницю часу через одиницю площі дорівнює:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Зауважимо, що спрощена оцінка на зразок обчислення кількості частинок, що рухаються до стінки, використана нами при виведенні тиску ідеального газу дає:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

Що не значним чином відрізняється від (3). За допомогою (3) можна знайти кількість молекул, що вилітають з поверхні рідини або твердого тіла в одиницю часу. При цьому неважливо, чи знаходиться речовина в рівновазі з насиченим паром, або випаровування відбувається в вакуумі, тому що кількість випарених частинок залежить від стану тіла, а не середовища з яким воно межує. На цьому заснований метод вимірювання тиску насиченної пари тугоплавких металів, що дорівнює:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

якщо прийняти розподіл молекул за швидкостями за максвелловскій.

**132.** Формула (131.3) може бути отримана і без залучення поняття максвеловсого розподілу. Справді, при його виведенні використовувалося тільки властивість ізотропності розподілу. Це дає надію на те, що (131.3) може бути отримана тільки з використанням властивостей ізотропності руху газу. В силу цієї властивості концентрація молекул, напрямки швидкостей яких утворюють з нормаллю до площини *dσ* кути θ та θ+*d*θ і лежать в межах тілесного кута [Ω, Ω+*d*Ω], становить:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Величина *dΩ* виражається через аксіальний кут *ϑ* як:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

де *dS* − площа орбласті видимої в межах тілесного кута [Ω, Ω + dΩ]. Число молекул, що вдаряються в одиничну площадку за одиницю часу і мають напрямок швидкостей, що потрапляють в тілесний кут *dΩ* становить *dZi=υixdni=υicosθdn*. Використовуючи (1) і (2) і з огляду на, те що нас цікавлять тільки молекули, що летять до стінки отримуємо:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

де, як і при виведенні формули для тиску ідеального газу індекс *i* нумерує тільки молекули з певної швидкісної групи *υi*. Тоді повне число ударів становить:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

**133.** Задача про розподіл молекул газу за швидкістю є чисто класичною в тому сенсі, що швидкості молекул розподілені безперервно і в як завгодно малий інтервал *dυ* «поміщається» досить велика кількість молекул, настільки, що в стаціонарному стані її можна вважати незмінною (для кожного з значень *υ*). Тим часом, за певних обставин ці припущення суперечать дослідним даними. Спектр енергії будь-якого фінітного руху, обмеженого малим об'ємом, стає дискретним. Саме ж поняття миттєвої швидкості втрачає сенс. Тут не місце вдаватися в аксіоматику квантової механіки, тому приймемо як відомий факт, що для будь-якої малої частинки виконується принцип невизначеності Гайзенберга:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

тобто локалізація частинки в просторі об'ємом Δ*x∙*Δ*y∙*Δ*z* вносить невизначеність в імпульс частинки , а отже і швидкості . Якщо ці невизначеності зрівнянні із тепловими швидкостями руху молекул , то рух буде носити квантовий характер і класичний опис неприйнятий. Умову цю можна записати так:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Тут ми вважаємо, що в області Δ*V*  перебуває всього одна частинка і, отже *n*=1/Δ*V* є концентрація молекул газу. Умова класичного руху означає що ліва частина в (2) багато більше правої. Звідси, виразивши *υс. к.* через температуру, отримуємо, що рух можна вважати класичним (що підкоряється законам Ньютона) і опис його за допомогою максвеловского розподілу прийнятний, якщо:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Так, для гелію *температура виродження* *Tg=*0.05K і його за нормальних умов звичайно можна розглядати, як класичний газ. Навпаки, якщо електрони провідності в добре провідному металі, типу міді, срібла, золота, вважати вільним електронним газом, то температура виродження становить 6.5 • 104К. Тоді опис електронного газу за допомогою розподілу Максвела неприйнятний. Наведемо точне значення температури виродження:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

Газ при *T>Tg* вважається *вирожденим*.

**134.** Доречно задатися питанням, наскільки єдиним є розподіл Максвелла. Чи завжди система маючи в початковий момент часу довільний розподіл, повернеться до максвеловського? І якщо так, то які властивості руху молекул це забезпечують? Для цього, по-перше зауважимо, що розподіл Максвела можна виразити через енергії молекул:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Далі, будемо оперувати в імпульсному просторі, що еквівалентно в класичній границі простору швидкостей, але дозволяє розглядати як зіткнення між молекулами однієї маси, так і різною.

Розглянемо зіткнення між молекулами, що мають імпульси , і близькі до них, що лежать в межах елементарного об’єму , і молекул з імпульсами і близькі до них, що лежать в межах елементарного об'єму . При цьому лінія центрів молекул лежить в межах тілесного кута [Ω, Ω + dΩ]. При пружних зіткненнях такі молекули обмінюються складовими імпульсів паралельних лінії центрів, зберігаючи незмінними нормальні. Молекули з елементу об'єму імпульсного простору з центром в , переміщаються в елемент об’єму з центром в і аналогічно для :

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Звідси слідує, що  і оскільки нормальні компоненти не змінюються, то:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Кількість зіштовхувань такого роду пропорційна добутку кількості молекул в першій та другій імпульсній групам:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

Кількість зіштовхувань обернених наведеному типу (тобто коли молекули міняються місцями), відповідно:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

При цьому молекули з елементу об'єму , імпульсного простору з центром в , переходять в елемент об’єму , з центром в , і аналогічно для . Розглянемо різницю *dz*→−*dz*← пропорційну зменшенню або збільшенню в одиницю часу кількості молекул в елементі фазового простору . Вона дорівнює, з урахуванням (3):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

Оскільки кожному імпульсу відповідає певне значення енергії ε, то значення в дужках завжди перетворюється в нуль. Дійсно, з урахуванням (1) вираз в дужках дорівнює:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

оскільки в силу закону збереження енергії маємо:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (7) |

Це означає, що в газі, в якому встановилося максвелловський розподіл *швидкості будь-яких протилежних процесів повинні бути однакові*. Це принцип отримав *назву принцип детальної рівноваги*.

Принцип цей справедливий для будь-яких систем, що знаходяться в стані хаотичного руху. Послідовно і строго він доводиться в статичній механіці. Тут же, наведені міркування показують, що принцип детальної рівноваги задовольняється в разі якщо має місце розподіл Максвела і закони пружного удару виконуються. В дійсності, якраз з принципу детальної рівноваги можна вивести максвеловський розподіл.

**135.** На перший погляд може здатися, що для того, щоб рух молекул газу був хаотичним досить, щоб вираз (134.6) дорівнював нулю лише в середньому. Тобто досить, щоб дорівнював нулю інтеграл по *d*Ω та при постійному . Однак, в такому випадку в русі молекул могла б спостерігатися регулярна компонента, яку можна було б зареєструвати експериментально. Схематично, різниця між системами, в яких виконується принцип детальної рівноваги і в яких він не виконується показаний на рисунку.

Для унаочнення різниці між такими системами розглянемо турнірну таблицю футбольних змагань. Якби всі команди були рівносильні, то кожна з них з однаковою ймовірністю могла б програти, виграти або зіграти внічию з будь-якою іншою командою. В середньому, після кожного туру половина команд грала б внічию, чверть програвали б і чверть вигравали б. Якби виграш був вартий двох очок, нічия одного, а програш нуль, то в середньому за тур кожна з команд отримувала б одне очко. Фінальний розподіл команд в турнірній таблиці був би абсолютно випадковий, і абсолютно не залежав би від початкового розташування команд в таблиці. У цьому випадку принцип детальної рівноваги виконується. Якщо ж команди не рівносильні, то якісь із них частіше виграють, а якісь натомість програють, і в результаті буде спостерігатися регулярний рух команд в турнірній таблиці. Очевидні причини цього, те що «швидкості» виграшу не дорівнюють «швидкостям» програвання для кожної з команд. Тобто принцип детальної рівноваги не виконується.