

2. Статистическая физика

2.1. Статистическое описание макросистем. Свойства функции распределения: условие нормировки, правило нахождения средних значений

Для изучения систем многих частиц информация должна иметь обобщённый характер и относиться не к отдельным частицам, а к совокупности большого числа частиц. Соответствующие понятия также должны относиться не к отдельным частицам, а к большим совокупностям частиц. Новая форма информации и новые понятия требуют иного метода рассмотрения. Этот метод называется статистическим. Законы поведения совокупностей большого числа частиц, исследуемых статистическим методом, называются статистическими закономерностями. Статистические методы в физике имеют более широкое применение, чем динамические. Это связано с тем, что динамический метод эффективен только в применении к системам с небольшим числом степеней свободы. Большинство систем имеют громадное количество степеней свободы и могут изучаться лишь статистическими методами. Кроме того, квантомеханические закономерности по своей природе являются статистическими. Поэтому статистические методы используются так же и при изучении систем с небольшим числом степеней свободы, если в поведении этих систем существенны квантомеханические эффекты.

Рассмотрим математические понятия, которые понадобятся при изучении статистического метода. Пусть некоторая макроскопическая система находится в заданном состоянии. Предположим, что какая-то характерная для системы величина x может иметь дискретные значения:

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots, x_s.$$

Осуществим над системой очень большое число N измерений величины x , приводя систему перед каждым измерением в одно и то же состояние. Вместо того чтобы производить повторные измерения над одной и той же системой, можно взять N одинаковых систем, находящихся в одном и том же

состоянии, и осуществить однократное измерение величины x у всех этих систем. Набор одинаковых систем, находящихся в одинаковом состоянии, называется статистическим ансамблем.

Допустим, что N_1 измерений дали результат x_1 , N_2 измерений – результат x_2, \dots, N_i измерений – результат x_i и т.д. ($\sum N_i = N$ – числу систем в ансамбле.) Величина N_i/N называется относительной частотой появления результата x_i , а предел этой величины, получающийся при стремлении N к бесконечности, т.е.

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}, \quad (2.1)$$

называется вероятностью появления результата x_i . В дальнейшем для упрощения формул будем писать выражение для вероятности в виде N_i/N , производя предельный переход при $N \rightarrow \infty$.

Поскольку $\sum N_i = N$, то

$$\sum P_i = \sum \frac{N_i}{N} = 1, \quad (2.2)$$

т.е. сумма вероятностей всех возможных результатов равна единице.

Зная вероятность появления различных результатов измерения, можно найти среднее значение всех результатов. По определению среднего

$$\langle x \rangle = \frac{\sum N_i x_i}{N} = \sum P_i x_i. \quad (2.3)$$

Распространим полученные результаты на случай, когда характеризующая систему величина x может принимать непрерывный ряд значений от 0 до ∞ . В этом случае говорят, что величина x имеет сплошной (непрерывный) спектр значений (в предыдущем случае спектр значений был дискретным).

Возьмём очень малую величину α (скажем $\alpha = 10^{-6}$) и найдём число измерений ΔN_0 , при которых $0 < x < \alpha$; ΔN_1 , при которых $\alpha < x < 2\alpha, \dots$; ΔN_x , при которых результат измерений находится в интервале от x до $x+\alpha$, и т.д. Вероятность того, что результат измерений окажется в интервале от 0 до α равна $\Delta P_0 = \Delta N_0/N$, в интервале от α до 2α $\Delta P_1 = \Delta N_1/N, \dots$, в интервале от x до $(x+\alpha)$

$\Delta P_x = \Delta N_x/N$. Начертим ось x и отложим вверх от неё полоски шириной и высотой $\Delta P_x/\alpha$ (рис. 2.1). Полученная столбчатая диаграмма называется гистограммой. Площадь полоски, левый край которой имеет координату x , равна ΔP_x , а площадь всей гистограммы единице.

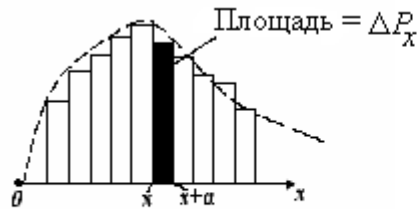


Рис.2.1

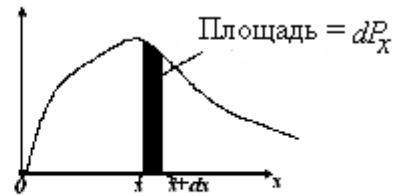


Рис.2.2

Гистограмма наглядно характеризует вероятность получения результатов измерений, заключающихся в различных интервалах ширины α . Чем меньше ширина интервала α , тем детальнее будет охарактеризовано распределение вероятностей значений величины x . В пределе при $\alpha \rightarrow 0$ ступенчатая линия, ограничивающая гистограмму, превратится в гладкую кривую (рис.2.2). Функция $f(x)$, определяющая эту кривую, называется функцией распределения вероятностей (плотностью вероятности).

В соответствии со способом построения кривой распределения площадь столбика шириной dx (см. рис.2.2) равна вероятности того, что результат измерения окажется в пределах от x до $x+dx$. Обозначив эту вероятность через dP_x , можно написать, что

$$dP_x = f(x)dx. \quad (2.4)$$

Индекс « x » при dP указывает на то, что имеется в виду вероятность интервала, левый край которого лежит в точке с координатой x . Площадь, ограниченная кривой распределения, так же как и площадь гистограммы, равна единице. Это означает, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} dP_x = 1. \quad (2.5)$$

Интегрирование производится по всему интервалу возможных значений величины x . Формула (2.5) является аналогом формулы (2.2).

Зная функцию распределения $f(x)$, можно найти среднее значение результатов измерения величины x . В $dN_x = NdP_x$ случаях получается результат, равный x . Сумма таких результатов определяется выражением $xdN_x = xNdP_x$. Сумма всех возможных результатов равна $\int xdN_x = \int xNdP_x$. Разделив эту сумму на число измерений N , получим среднее значение величины x

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} xdP_x. \quad (2.6)$$

Эта формула является аналогом формулы (2.3).

Для произвольной функции $\varphi(x)$ можно записать правило нахождения среднего значения

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

2.2. Микроканоническое и каноническое распределения Гиббса

Гиббс рассмотрел два вида макроскопических систем, находящихся в равновесии: изолированную систему и систему, которая может обмениваться энергией с окружением. В первом случае полная энергия системы должна сохраняться. Математически такой закон сохранения может быть записан в виде:

$$f_N(X) = \frac{1}{\Omega} \delta(H(X) - E), \quad (2.7.)$$

где E - заданное значение полной энергии системы; H - гамильтониан, который представляет собой сумму полных механических энергий всех частиц системы; $\delta(H(X) - E)$ - дельта-функция, обладающая следующим свойством: она равна бесконечности, когда ее аргумент равен нулю, и равна нулю во всех остальных случаях; Ω - статистический вес (нормировочная константа); X - совокупность координат и импульсов всех частиц системы; f_N - функция распределения системы из N частиц.

Формула (2.7) называется *микроканоническим распределением Гиббса* и означает, что в изолированной системе нет таких частиц, которые не удовлетворяли бы закону сохранения полной энергии.

Для случая, когда система находится в термостате, Гиббс доказал, что из микроканонического распределения следует *каноническое* распределение

$$f_N(X) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H(X)}{kT}\right),$$

где Z – нормировочная константа.

2.3. Распределение Максвелла

Распределения Гиббса, будучи строгими для макроскопических систем, тем не менее не удобны для вычисления средних значений ввиду их сложности (в них используется полная энергия системы частиц, которая зависит от координат и импульсов всех частиц). Поэтому существует необходимость в нахождении более простых функций распределения. Такой функцией распределения является распределение молекул по скоростям, полученное Максвеллом. Максвелл получил свое распределение молекул газа по скоростям раньше, чем были записаны распределения Гиббса. Формула Максвелла была во многом интуитивной, хотя впоследствии была не только строго выведена из канонического распределения Гиббса, но и подтверждена экспериментально.

Максвелл предположил, что вероятность того, что скорости частицы в равновесном идеальном газе находятся в интервале $(dv_x dv_y dv_z)$, может быть записана в виде:

$$dW = C \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z, \quad (2.8)$$

где C – константа, которую можно найти из условия нормировки:

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} C \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z. \quad (2.9)$$

Интеграл (3.2) можно разбить на произведение трех независимых интегралов по каждой компоненте скорости, каждый из которых является интегралом Пуассона:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (2.10)$$

Тогда получим функцию распределения Максвелла по компонентам скорости:

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right). \quad (2.11)$$

Эта функция распределения распадается на произведение трех функций распределения по каждой из компонент скорости. Например, для x -компоненты получим

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right). \quad (2.12)$$

Заметим, что функция распределения по компоненте скорости является симметричной относительно замены x на $-x$. Отсюда следует вывод о том, что среднее значение компоненты скорости x равно нулю (это можно так же подтвердить прямым взятием интеграла). Поскольку все компоненты скорости равноправны, то отсюда следует, что и средней вектор скорости равен нулю

$$\langle \vec{v} \rangle = 0.$$

Это равенство верно только в условиях равновесия.

Заметим, что в уравнении (2.9) интегрирование ведется от $-\infty$ до $+\infty$, хотя очевидно, что для любой системы с конечным числом частиц скорость каждой частицы ограничена, кроме того, она не может быть больше скорости света.

Найдем теперь распределение Максвелла по модулю скорости. Для этого нужно перейти от компонент скорости к ее модулю по формуле

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2},$$

а также определить физически бесконечно малый объем в пространстве модулей скорости. Такой объем соответствует объему тонкой сферы радиуса v и равен $4\pi v^2 v$. Проводя соответствующие замены переменных, получим функцию распределения Максвелла по модулю скорости:

$$F(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right). \quad (2.13)$$

Нетрудно убедиться, что функция распределения является нормированной.

Исследуем свойства функции распределения по модулю скорости.

Во-первых, беря производную от функции $F(v)$, и приравнявая ее к нулю, можно найти максимум функции распределения, который соответствует наиболее вероятной скорости частиц:

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

Два других экстремума $v = 0$ и $v = \infty$ являются минимумами функции распределения.

Найдем среднее значение модуля скорости. По правилу нахождения средних получим

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} 4\pi v^3 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv. \quad (2.14)$$

Занося одну из скоростей под дифференциал, получим интеграл, который можно взять по частям. В результате получим:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (2.15)$$

Найдем так же средний квадрат скорости:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} 4\pi v^4 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv \quad (2.16)$$

Этот интеграл является табличным, и может быть легко получен из интеграла Пуассона

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}.$$

Полученная величина позволяет найти среднее значение кинетической энергии молекул

$$\left\langle \frac{m}{2} v^2 \right\rangle = \frac{3kT}{2}.$$

Этот результат без вывода был получен в элементарной кинетической теории.

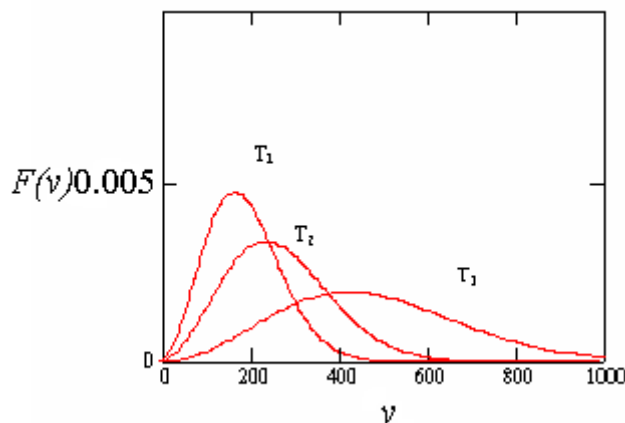


Рис. 2.3

Вид распределения Максвелла для молекул азота показан на рис. 2.3. Температуры на рисунке равны: $T_1 = 50$ К, $T_2 = 100$ К, $T_3 = 300$ К. С увеличением скорости максимум распределения смещается в сторону больших скоростей, а высота кривой в максимуме несколько понижается. Наличие

максимума объясняется тем, что кривая отражает результат двух противоборствующих тенденций: вероятность состояний с ростом скорости падает, а плотность состояний увеличивается. При малых скоростях преобладает тенденция роста плотности состояний. При скоростях после максимума кривой преобладает тенденция уменьшения вероятности состояний.

При комнатной температуре характерные скорости молекул кислорода и азота в воздухе равны примерно 400-500 м/с. Скорости молекул водорода при этом примерно в четыре раза больше. С повышением температуры скорости молекул растут как \sqrt{T} .

Частота ударов молекулы о стенку. Направим ось X перпендикулярно стенке (рис. 2.4) и обозначим n_0 концентрацию молекул. Тогда плотность потока молекул в направлении стенки со скоростями между v и $v + dv$ равна

$$n_0 f(v) v_x^{(+)} dv, \quad (2.17)$$

где $v_x^{(+)}$ – составляющая скорости в направлении положительных значений оси X (молекулы, скорости которых направлены от стенки, в образовании потока не участвуют). Тогда частота ударов молекул о стенки сосуда, приходящаяся на единицу площади, равна

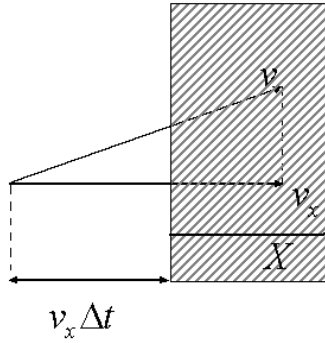


Рис.2.4

$$\begin{aligned}
 v &= n_0 \int f(v) v_x^{(+)} dv = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \times \\
 &\times \iint e^{-m(v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_y dv_z \times \int_0^{\infty} e^{-mv_x^2/(2kT)} v_x dv_x = \quad (2.18) \\
 &= n_0 \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}.
 \end{aligned}$$

Принимая во внимание формулу (2.15), окончательно напишем

$$v = n_0 \langle v \rangle / 4. \quad (2.19)$$

Число молекул в различных участках распределения Максвелла. Если плотность молекул n_0 , то число $N(v_1, v_2)$ молекул, скорости которых распределены между v_1 и v_2 , равно

$$N(v_1, v_2) = n_0 \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = n_0 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{v_1/v_B}^{v_2/v_B} e^{-u^2} u^2 du. \quad (2.20)$$

При вычислении (2.18) учтено, что $\exp[-mv^2/(2kT)]$ в $f(v)$ можно представить как $\exp(-v^2/v_B^2)$, что более наглядно при анализе формы кривой распределения Максвелла. Имеются таблицы интеграла

$$\varphi(x) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-u^2} u^2 du. \quad (2.21)$$

С их помощью величина (2.20) вычисляется по следующей очевидной формуле:

$$N(v_1, v_2) = n_0 [j(v_2/v_B) - j(v_1/v_B)]. \quad (2.22)$$

Из таблицы, в частности, находим:

$$N(v_B, \infty) = 0,5724n_0;$$

$$N(0,5v_B, 1,5v_B) = 0,7053n_0;$$

$$N(2v_B, \infty) = 0,0460n_0.$$

Таким образом, большая часть всех молекул имеет скорости в сравнительно небольшом интервале около наивероятнейшей, а молекул со значительными по сравнению с наивероятнейшими скоростями очень мало.

Пример 2.1. Найти число молекул кислорода O_2 , скорости которых заключены в пределах от 195 до 205 м/с при $0^\circ C$. Масса кислорода 0,1 кг.

Поскольку интервал скоростей от 195 до 205 м/с достаточно мал, можно воспользоваться теоремой о среднем и по формуле (2.13) написать:

$$\frac{\Delta n}{n} \approx 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} v^2 \exp[-mv^2/2kT] dv, \quad (2.23)$$

где $v = 200$ м/с, $dv = 10$ м/с.

Относительная молекулярная масса кислорода $M_r = 32$ и, следовательно, масса молекулы $m = 32 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг $= 5,31 \cdot 10^{-26}$ кг. Молярная масса кислорода $M = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, поэтому в 0,1 кг кислорода имеется $n = [0,1 / (32 \cdot 10^{-3})] \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,88 \cdot 10^{24}$ молекул. Далее учтем, что $kT = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж $= 3,77 \cdot 10^{-27}$ Дж, поэтому

$$\Delta n = 4 \cdot 3,14 \left(\frac{5,31 \cdot 10^{-26}}{6,28 \cdot 3,77 \cdot 10^{-27}} \right) \exp \left[- \frac{5,31 \cdot 10^{-26} (200)^2}{2 \cdot 3,77 \cdot 10^{-21}} \right] \cdot (200)^2 \cdot 10 \cdot 1,88 \cdot 10^{24} =$$

$$= (2,2 \cdot 10^{-6})^{3/2} \exp(-0,28) \cdot 9,44 \cdot 10^{30} =$$

$$= 3,08 \exp(-0,28) \cdot 10^{22} = 2,3 \cdot 10^{22}.$$

Экспериментальная проверка распределения Максвелла. Ввиду принципиальной важности распределения Максвелла для статической физики оно было много раз подвергнуто тщательной экспериментальной проверке. Принципиальная схема наиболее типичной экспериментальной установки

состоит в следующем. Через отверстие выходит пучок исследуемых молекул. Чтобы в процессе движения пучка распределение молекул в нем не изменялось, они должны двигаться практически без взаимодействия друг с другом. Поэтому на пути движения пучка создается высокий вакуум, а в сосуде газ находится под низким давлением. Для того чтобы в выходящем из сосуда пучке молекулы имели такое же распределение скоростей, как в сосуде, необходимо обеспечить истечение газа через отверстие без гидродинамического напора. Это возможно, если в области вблизи отверстия молекулы не успевают сталкиваться друг с другом. Тогда молекула, попадающая в отверстие, вылетает из сосуда, не возмущая состояния всех остальных молекул в сосуде. В результате число молекул в сосуде медленно уменьшается, но их равновесное состояние не изменяется. Чтобы обеспечить такое «бесстолкновительное» покидание сосуда молекулами, отверстие по размерам должно быть много меньше длины свободного пробега молекул, т.е. среднего расстояния между последовательными столкновениями.

Для ориентировки в порядке величин полезно иметь в виду, что при нормальных условиях в воздухе молекулы сталкиваются с частотой примерно 1 млрд. в секунду, а средняя длина свободного пробега имеет порядок 10^{-7} м. При понижении давления длина свободного пробега увеличивается. Поэтому диаметр отверстия должен быть очень малым. В эксперименте с молекулярными пучками он составляет сотые доли миллиметра. Плотность потока молекул в направлении движения пучка дается выражением (2.18).

После выхода из отверстия пучок проходит коллиматор K из последовательных щелей, который выделяет движущиеся почти параллельно молекулы. Далее имеется устройство C для сортировки молекул по скоростям и детектор D для регистрации молекул после их сортировки.

Для сортировки молекул наиболее часто используют метод вращающихся дисков с щелями вдоль радиуса (рис. 2.5, a). С помощью этого метода Физо в прошлом столетии измерял скорость света в земных условиях. Если щели повернуты на угол α друг относительно друга, а диски располагаются

на расстоянии l друг от друга, то при угловой скорости ω диски повернутся на угол α в течение времени $v = l/\Delta t = l\omega/\alpha$ и $v_n = lv/(\alpha + 2\pi n)$ (где $n=1,2,\dots$), соответствующем нескольким поворотам дисков за время прохождения молекулами расстояния l . Регистрация молекул производится различными методами в зависимости от их свойств. В простейшем случае они осаждаются на экран и по толщине осажденного слоя можно судить об их числе. Так поступают, например, когда в качестве объекта исследования берется пучок атомов серебра, газ из которых образуется при нагревании в результате испарения.

В другом способе (рис. 2.5, б) селектор и детектор совмещены во вращающемся цилиндре с щелью. Когда щель попадает на линию пучка, через нее внутрь цилиндра входит порция молекул. Молекулы с различными скоростями достигают противоположной стенки цилиндра с различным запаздыванием по отношению к моменту прохождения щели и поэтому попадают на разные участки внутренней стенки цилиндра. Измеряя число молекул, попавших на различные участки, можно вычислить распределение молекул в пучке по скоростям.

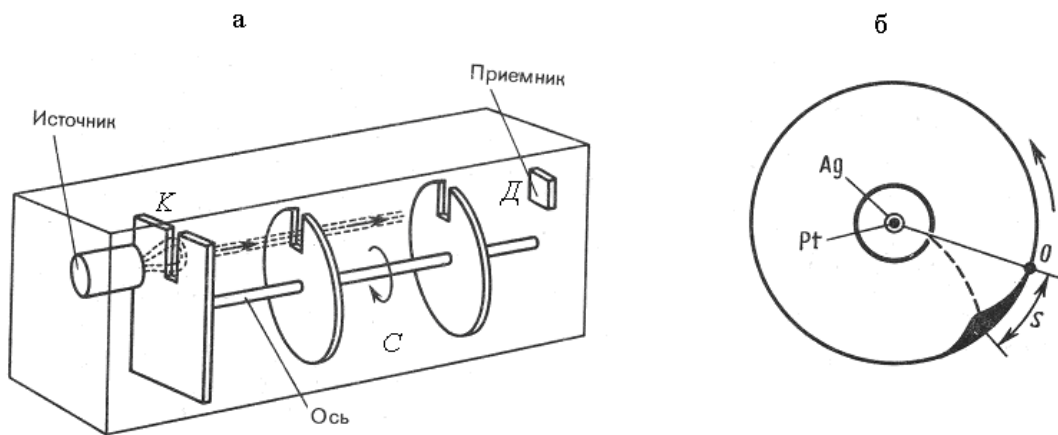


Рис. 2.5

В одном из очень изящных экспериментов в качестве селектора молекул использовалась сила тяжести, более медленные молекулы, падая в поле тяжести, отклоняются в направлении к земле на большее расстояние, чем быстрые молекулы. Нетрудно рассчитать отклонение в зависимости от скоро-

сти. Эти отклонения в практически осуществленном эксперименте такого рода были порядка десятых долей миллиметра, но измерения удалось надежно выполнить.

Проведенные эксперименты подтвердили справедливость распределения Максвелла.

Принцип детального равновесия. Распределение Максвелла характерно для равновесного и, следовательно, также стационарного состояния, не изменяющегося со временем. Это означает, что число частиц в каждом элементе объема $dv_x dv_y dv_z$ вблизи скорости v пространства скоростей не изменится с течением времени. Однако между молекулами происходят столкновения, в результате которых состав молекул в каждом элементе объема беспрерывно меняется, хотя их среднее число остается постоянным. Поэтому в единицу времени в каждый элемент объема в пространстве приходит столько же новых частиц, сколько его покидает. Спрашивается: в какие элементы объема уходят частицы и из каких приходят? Теоретически можно представить себе различные возможности, с помощью которых условия постоянства частиц во всех элементах объема будут соблюдаться.

Возьмем, например, некоторые четыре элемента объема 1–4 (см. рис. 2.6, *a*) и представим себе обмен частицами между ними. Каждая из стрелок изображает определенное число частиц, которые покидают рассматриваемый объем или проходят в него в единицу времени. Например, на диаграмме *b* (рис. 2.6) из объема 1 частицы уходят в объем 2, но такое же количество приходит в него из объема 4 и т.д. На диаграмме *в* (рис. 2.6) в объем 3 приходят частицы из объемов 2 и 4, но зато равное их сумме число частиц уходит в объем 1. В результате осуществления указанных обменов частицами обеспечивается постоянство частиц во всех объемах.

Однако равновесное состояние по таким схемам не может быть осуществлено. Принцип детального равновесия утверждает, что равновесие устанавливается детально, т.е. между всеми парами элементов объема. Это означает, что каждый элемент объема в единицу времени отдает в любой другой

элемент объема столько частиц, сколько из него получает. Поэтому единственно возможной схемой обмена частицами между четырьмя элементами объема является схема, изображенная на рис. 2.6. Интенсивность обмена между каждой парой элементов объема, вообще говоря, различна.

Справедливость принципа детального равновесия обусловлена тем, что состояние равновесия устанавливается в результате хаотичного характера столкновения и беспорядочности движения молекул. Невозможность схем, изображенных на рис. 2.6, следует из того, что они могут быть реализованы

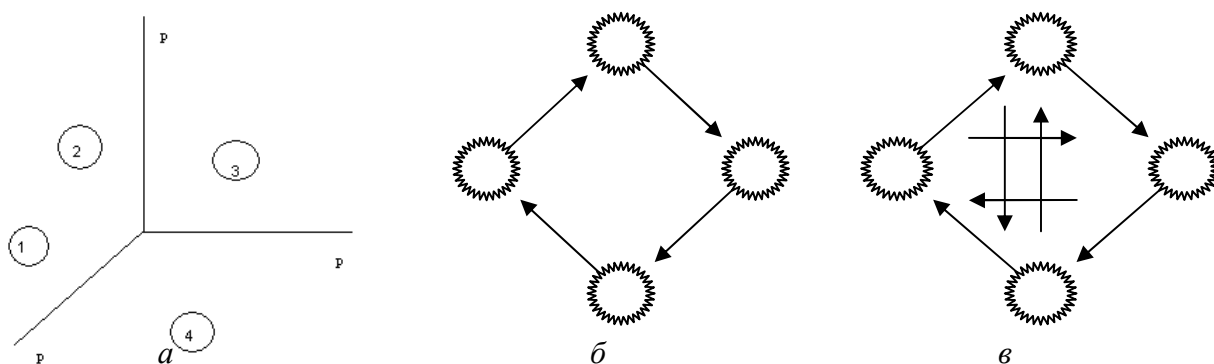


Рис. 2.6

лишь в результате определенной упорядоченности движения молекул и их столкновений. Принцип детального равновесия справедлив не только для столкновений. Он справедлив также и для всех других процессов в любых системах, равновесное состояние которых устанавливается в результате полной хаотичности процессов.

2.4. Распределение Больцмана

Барометрическая формула. Рассмотрим газ, находящийся в равновесии в поле силы тяжести. В этом случае сумма действующих сил на каждый элемент объема газа равна нулю. Выделим малый объем газа на высоте h (рис.2.7) и рассмотрим действующие на него силы:

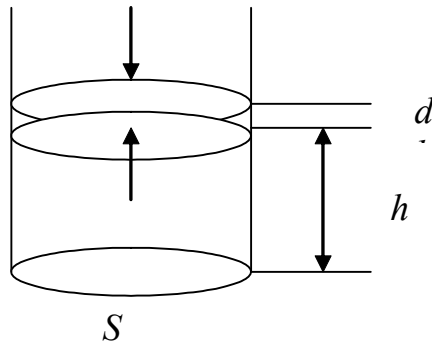


Рис. 2.7

На выделенный объем действует сила давления газа снизу, сила давления газа сверху и сила тяжести. Тогда баланс сил запишется в виде

$$pS = (p + dp)S + dm g ,$$

где dm – масса выделенного объема. Для этого объема можно записать уравнение Менделеева-Клапейрона

$$pdV = \frac{dm}{M} RT .$$

Выражая величину dm , можно получить уравнение

$$dp = -dh \frac{pM}{RT} g .$$

Разделяя переменные, получим

$$\frac{dp}{p} = -dh \frac{Mg}{RT} .$$

Проинтегрируем полученное уравнение, учтя, что температура постоянна,

$$\ln p = -h \frac{Mg}{RT} + const .$$

Пусть давление на поверхности равно p_0 , тогда полученное уравнение легко преобразовать к виду

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) . \quad (2.24)$$

Полученная формула называется барометрической и достаточно хорошо описывает распределение давления по высоте в атмосфере Земли и других планет. Важно помнить, что эта формула была выведена из предположения равновесия газа, при этом величины g и T считались постоянными, что, конечно, не всегда справедливо для реальной атмосферы.

Распределение Больцмана. Запишем барометрическую формулу (2.24) через концентрацию частиц, воспользовавшись тем, что $p = nkT$:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{m_0gh}{kT}\right), \quad (2.25)$$

где m_0 - масса молекулы газа.

Такой же вывод можно провести для любой потенциальной силы (не обязательно для силы тяжести). Из формулы (2.25) видно, что в числителе экспоненты стоит потенциальная энергия одной молекулы в потенциальном поле. Тогда формулу (2.25) можно записать в виде

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right). \quad (2.26)$$

В таком виде эта формула пригодна для нахождения концентрации молекул, находящихся в равновесии в поле любой потенциальной силы.

Найдем число частиц газа, координаты которых находятся в элементе объема $dV = dxdydz$

$$dN = ndV = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right) dxdydz.$$

Полное число частиц в системе может быть записано в виде

$$N = \int dN = ndV = \int_{-\infty}^{+\infty} n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right) dxdydz.$$

Здесь интеграл формально записан по всему пространству, но надо иметь в виду, что объем системы конечен, что приведет к тому, что интегрирование будет вестись по всему объему системы. Тогда отношение

$$\frac{dN}{N} = dW$$

как раз и даст вероятность того, что частица попадет в элемент объема dV . Тогда для этой вероятности запишем

$$dW = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right) dx dy dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right) dx dy dz},$$

где величина потенциальной энергии молекулы будет, вообще говоря, зависеть от всех трех координат. Пользуясь определением функции распределения, можно записать функцию распределения молекул по координатам в следующем виде:

$$f(x, y, z) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right) dx dy dz}. \quad (2.27)$$

Это и есть функция распределения Больцмана по координатам частиц (или по потенциальным энергиям, имея в виду, что потенциальная энергия зависит от координат). Легко показать, что полученная функция нормирована на единицу.

Связь распределений Максвелла и Больцмана. Распределения Максвелла и Больцмана являются составными частями распределения Гиббса. Температура определяется средней кинетической энергией. Поэтому возникает вопрос, почему в потенциальном поле температура постоянная, хотя по закону сохранения энергии при изменении потенциальной энергии частиц должна также изменяться их кинетическая энергия, а следовательно, как кажется на первый взгляд, и их температура. Другими словами, почему в поле тяжести при движении частиц вверх у всех них кинетическая энергия уменьшается, а температура остается постоянной, т.е. остается постоянной их средняя кинетическая энергия, а при движении частиц вниз энергия всех частиц увеличивается, а средняя энергия остается постоянной?

Это объясняется тем, что при подъеме из потока частиц выбывают наиболее медленные, т.е. «наиболее холодные». Поэтому расчет энергии ве-

дется по меньшему числу частиц, которые на исходной высоте были в среднем «более горячими». Иначе говоря, если с нулевой высоты на высоту h прибыло какое-то число частиц, то их средняя энергия на высоте h равна средней энергии всех частиц на нулевой высоте, часть которых не смогла достигнуть высоты h из-за малой кинетической энергии. Однако если на нулевой высоте рассчитать среднюю энергию частиц, достигших высоты h , то она больше средней энергии всех частиц на нулевой высоте. Поэтому можно сказать, что средняя энергия частиц на высоте h действительно уменьшилась и в этом смысле они «охладились» при подъеме. Однако средняя энергия всех частиц на нулевой высоте и высоте h одинакова, т.е. и температура одинакова. С другой стороны, уменьшение плотности частиц с высотой также является следствием выбывания частиц из потока.

Поэтому закон сохранения энергии при подъеме частиц на высоту приводит к уменьшению их кинетических энергий и выбыванию частиц из потока. Благодаря этому, с одной стороны, плотность частиц с высотой уменьшается, а с другой стороны, их средняя кинетическая энергия сохраняется, несмотря на то, что кинетическая энергия каждой из частиц убывает. Это возможно подтвердить прямым расчетом, который рекомендуется проделать в качестве упражнения.

Атмосфера планет. Потенциальная энергия частицы массой m в поле тяготения шарообразного небесного тела равна

$$U(r) = -G \frac{Mm}{r}, \quad (2.28)$$

где M – масса тела; r – расстояние от центра тела до частицы; G – гравитационная постоянная. Атмосфера планет, в том числе и Земли, не находится в равновесном состоянии. Например, вследствие того, что атмосфера Земли находится в неравновесном состоянии, ее температура не постоянна, как это должно было быть, а изменяется с высотой (уменьшается с увеличением высоты). Покажем, что равновесное состояние атмосферы планеты в принципе невозможно. Если бы оно было возможно, то плотность атмосферы должна была бы изменяться с высотой по формуле (2.26), которая принимает вид

$$n_0(r) = n_0(r_0) \exp \left[-G \frac{mM}{kT} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right) \right]. \quad (2.29)$$

где учтено выражение (2.28) для потенциальной энергии, r_0 – радиус планеты. Формула (2.29) показывает, что при $r \rightarrow \infty$ плотность стремится к конечному пределу

$$n_0(r \rightarrow \infty) \rightarrow n_0(r_0) \exp \left(-G \frac{mM}{kT} \frac{1}{r_0} \right). \quad (2.30)$$

Это означает, что если в атмосфере имеется конечное число молекул, то они должны быть распределены по всему бесконечному пространству, т.е. атмосфера рассеяна.

Поскольку, в конечном счете, все системы стремятся к равновесному состоянию, то атмосфера планет постепенно рассеивается. У некоторых из небесных тел, например у Луны, атмосфера полностью исчезла, другие, например Марс, имеют очень разреженную атмосферу. Таким образом, атмосфера Луны достигла равновесного состояния, а атмосфера Марса уже находится близко к достижению равновесного состояния. У Венеры атмосфера очень плотная и, следовательно, находится в начале пути к равновесному состоянию.

Для количественного рассмотрения вопроса о потере атмосферы планетами необходимо принять во внимание распределение молекул по скоростям. Силу земного притяжения могут преодолеть лишь молекулы, скорость которых превосходит вторую космическую. Эти молекулы находятся в «хвосте» распределения Максвелла и их относительное число незначительно. Тем не менее за значительные промежутки времени потеря молекул является чувствительной. Поскольку вторая космическая скорость у тяжелых планет больше, чем у легких, интенсивность потери атмосферы у массивных небесных тел меньше, чем у легких, т.е. легкие планеты теряют атмосферу быстрее, чем тяжелые. Время потери атмосферы зависит также от радиуса планеты, состава атмосферы и т.д. Полный количественный анализ этого вопроса является сложной задачей.

Экспериментальная проверка распределения Больцмана. При выводе распределения Больцмана не налагалось никаких ограничений на массу частиц. Поэтому в принципе оно применимо и для тяжелых частиц. Возьмем в качестве этих частиц, например, песчинки. Ясно, что они расположатся в некотором слое у сосуда. Строго говоря, это является следствием распределения Больцмана. При больших массах частиц показатель экспоненты столь быстро изменяется с высотой, что равен нулю везде за пределами слоя песка. Что касается пространства внутри слоя, то там надо принять во внимание объем песчинок. Это сведется к чисто механической задаче на минимум потенциальной энергии при заданных связях. Задачи такого типа рассматриваются не в статистической физике, а в механике.

Для того чтобы тяжелые частицы не «осели на дно», распределились в достаточно большом слое на высоте, необходимо чтобы их потенциальная энергия была достаточно малой. Этого можно достигнуть, помещая частицы в жидкость, плотность которой лишь на немного меньше плотности материала частиц. Обозначив плотность и объем частиц ρ и τ , а плотность жидкости — ρ_0 , видим, что сила, действующая на частицу, равна $\tau(\rho - \rho_0)g$. Следовательно, потенциальная энергия такой частицы на высоте h от дна сосуда равна

$$U(h) = \tau(\rho - \rho_0)gh. \quad (2.31)$$

Поэтому распределение концентраций этих частиц по высоте дается формулой

$$n_0(h) = n_0(0) \exp[-\tau(\rho - \rho_0)gh / (kT)]. \quad (2.32)$$

Чтобы эффект был достаточно хорошо заметен, частицы должны быть достаточно малыми. Число таких частиц на разных высотах в сосуде считают с помощью микроскопа. Эксперименты такого рода впервые были выполнены начиная с 1906 г. Ж.Б. Перреном (1870-1942).

Проделав измерения, можно прежде всего убедиться, действительно ли концентрация частиц изменяется по экспоненциальному закону. Перрен доказал, что это действительно так, и, следовательно, распределение Больцмана

справедливо. Далее, исходя из справедливости распределения и измерив независимыми способами объемы и плотности частиц, можно по результатам эксперимента найти значение постоянной Больцмана k , поскольку все остальные величины в (2.32) являются известными. Таким путем Перрен измерил k и получил результат, весьма близкий к современному.

Другим независимым способом значение k было получено Перреном из опытов с броуновским движением. Броуновские частицы (мельчайшие частицы твердого вещества, взвешенные в жидкости или газе и которые можно наблюдать в микроскопе) находятся в тепловом движении так же, как

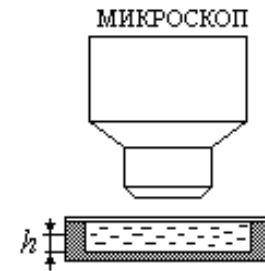


Рис. 2.8

и молекулы. Поэтому Перрен предположил, что распределение Больцмана справедливо и для броуновских частиц. При этом из-за значительно большей массы этих частиц по сравнению с массой молекул должны были наблюдаться более существенные изменения в концентрации частиц при малом изменении высоты Δh . Основную трудность в опытах Перрена составляло приготовления одинаковых частиц и определение их массы. Применяв многократно метод центрифугирования, Перрену удалось приготовить весьма однородную эмульсию из практически одинаковых шариков гуммигута (гуммигут — сгущенный млечный сок, получаемый из надрезов в коре некоторых видов деревьев, растущих в Ост-Индии и на Цейлоне) с радиусами порядка нескольких десятых долей микрона. Эмульсия помещалась в плоскую стеклянную кювету глубиной 0,1 мм и рассматривалась с помощью микроскопа (рис. 2.8). Микроскоп имел столь малую глубину поля зрения, что в него были видны только частицы (их размеры были порядка 10^{-7} м), находящиеся в горизонтальном слое толщиной примерно $\Delta h \approx 10^{-6}$ м. Перемещая микроскоп в вертикальном направлении, можно было исследовать распределение броуновских частиц по высоте. В опытах определялось число частиц, попадающих в поле зрения микроскопа в зависимости от высоты h , отсчитываемой от дна стеклянной трубки, в которой находилась жидкость с взвешенными в ней

броуновскими частицами (рис.2.8). Обозначим высоту слоя, видимого в микроскоп, над дном кюветы буквой h , число частиц, попадающих в поле зрения микроскопа, определяется формулой

$$\Delta N = n(h)S\Delta h$$

где $n(h)$ — число броуновских частиц в единице объема на высоте h , S — площадь, а Δh — глубина поля зрения микроскопа.

Применив к броуновским частицам распределение молекул по высоте можно написать:

$$n(h) = n_0 e^{-\frac{Qh}{kT}}$$

где n — число частиц в единице объема при $h=0$, Q — вес броуновской частицы в эмульсии, т. е. вес, взятый с учетом поправки на закон Архимеда.

$Q = mg - \rho_{ж}g \frac{m}{\rho}$, $V = \frac{m}{\rho}$, $\rho_{ж}, \rho$ — плотности жидкости и вещества частицы соответственно; V — объем частицы.

Написав выражение числа частиц ΔN для двух разных высот h_1 и h_2 получаем:

$$\Delta N_1 = n_0 e^{-\frac{Qh_1}{kT}} S\Delta h$$

$$\Delta N_2 = n_0 e^{-\frac{Qh_2}{kT}} S\Delta h.$$

Наконец, логарифмируя отношение $\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2}$, приходим к следующему выражению:

$$\ln\left(\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2}\right) = \frac{(m - \rho_{ж}V)g(h_2 - h_1)}{kT} = N_A \frac{m(1 - \rho_{ж}/\rho)(h_2 - h_1)}{RT}$$

что позволило получить формулу для экспериментального определения постоянной Авогадро N_A

$$N_A = \frac{RT}{(\rho - \rho_{ж})gV(h_2 - h_1)} \ln\left(\frac{n_1}{n_2}\right). \quad (2.33)$$

В результате проведенных опытов Перрен показал, что постоянная Авогадро N_A может принимать значения $N = (6,5 \div 7,2) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, заключен-

ные в интервале, что находилось в согласии с данными других опытов. Определенное другими, более точными методами $N_A = 6.02 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹. Таким образом, значение, полученное Перреном, находится в хорошем согласии со значениями, полученными другими методами, что доказывает применимость к броуновским частицам распределения Больцмана. Уникальность опытов Перрена была связана с плохой экспериментальной аппаратурой, существовавшей в то время (1906 г.). Так, в частности, достаточно трудно было поддерживать с высокой точностью температуру во всем объеме жидкости и наблюдать быстро движущиеся частицы в микроскопе.

В последующем были проведены также эксперименты другого типа, полностью подтвердившие распределение Больцмана. Из экспериментов другого типа можно указать, например, на проверку зависимости поляризации полярных диэлектриков от температуры, рассмотренную выше.

Пример 2.2. Перрен использовал распределение гуммигутовых зерен в воде для измерения постоянной Авогадро. Плотность частиц гуммигута составляла $\rho = 1,21 \cdot 10^3$ кг/м³, их объем $\tau = 1,03 \cdot 10^{-19}$ м³. Температура, при которой проводился эксперимент, была равна 4°С. Найти высоту h , на которой плотность распределения гуммигутовых зерен уменьшилась в два раза.

Принимая во внимание, что, по условию задачи, $\tau(\rho - \rho_0) = 0,22 \cdot 10^{-16}$ кг, получаем на основе формулы (2.32) $h = kT \ln 2 / [\tau(\rho - \rho_0)g] = 12,3 \cdot 10^{-6}$ м.

Пример 2.3. В воздухе при температуре 27°С и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па взвешены шарообразные частицы радиусом 10^{-7} м. Найти массу взвешенной частицы.

По формуле (2.32) находим $\tau(\rho - \rho_0) = kT \ln 2 / gh = 1,06 \cdot 10^{-23}$ кг.

Учитывая, что $\tau = 4,19 \cdot 10^{-21}$ м³, находим $(\rho - \rho_0) = 2,53 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Поскольку $\rho_0 = 1,293$ кг/м³, получаем $\rho = 1,296$ кг/м³ и, следовательно, масса частицы $m = 1,296 \cdot 4,19 \cdot 10^{-21}$ кг = $5,43 \cdot 10^{-21}$ кг.

2.5. Статистический смысл энтропии

Рассмотрим первое начало термодинамики с точки зрения статистической физики. Как известно $\delta Q = dU + \delta A$, откуда

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (2.34)$$

Внутренняя энергия находится по правилу нахождения средних от гамильтониана:

$$U(a, T) = \int H(x, a) f_N(x, a, T) dx, \quad (2.35)$$

где a – внешний параметр.

Возьмём дифференциал по a и T от (2.35)

$$\begin{aligned} dU(a, T) &= \int d_a H(x, a) f_N(x, a, T) dx + \int H(x, a) d_{a, T} f_N(x, a, T) dx = \\ &= \int \sum_i^N \frac{\partial H}{\partial a_i} da_i f_N dx + \int H(x, a) d_{a, T} f_N(x, a, T) dx. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Теперь рассмотрим микроскопические силы. Они определяются выражением $F_i^M(x) = -\frac{\partial H}{\partial a_i}$, а макроскопическая сила находится по правилу средних

от микроскопических сил: $F_i(a, T) = \int F_i^M(x) f_N(x, a, T) dx$, т.е. работа макро-

скопических сил $dA = \sum_i^N F_i(a, T) da_i$. Сравнивая это выражение

с (2.36) и (2.34), можно прийти к выводу, что

$$dQ = \int H(x, a) d_{a, T} f_N(x, a, T) dx. \quad (2.37)$$

Умножим и разделим (2.37) на kT и вспомним каноническое распределение Гиббса:

$$f_N(x, a, T) = \frac{1}{z_{кл}} e^{-\frac{H(x, a)}{kT}},$$

и представим его в виде:

$$f_N(x, a, T) = e^{-\frac{F(a, T) - H(x, a)}{kT}}, \quad (2.38)$$

$$\text{т.е.} \quad F_i(a, T) = -kT \ln z_{кл} \quad (2.38a)$$

Из условия нормировки $\int_{-\infty}^{+\infty} f_N(x, a, T) dx = 1$ возьмём дифференциал по a и T

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d_{a,T} f_N(x,a,T) dx = 0. \quad (2.39)$$

Учитывая это, представим (2.38) в виде

$$dQ = -kT \int \frac{F(a,T) - H(x,a)}{kT} d_{a,T} f_N(x,a,T) dx. \quad (2.40)$$

Или, учитывая (2.38)

$$dQ = -kT \int (\ln f_N) d_{a,T} f_N(x,a,T) dx = -kT d_{a,T} \int (\ln f_N) f_N(x,a,T) dx. \quad (2.41)$$

Количество теплоты в свою очередь можно представить, как $dQ = TdS$, откуда энтропия равна

$$S = -k \int (\ln f_N) f_N(x,a,T) dx = -k \langle \ln f_N(x,a,T) \rangle. \quad (2.42)$$

И, в заключение, несколько слов о величине $F(a,T)$. Рассмотрим формулу для свободной энергии, полученную ранее $F = U - TS$. Подставим в эту формулу (2.42) и (2.35)

$$F = \int (H + kT(\ln f_N)) f_N dx. \quad (2.43)$$

Сравнив (2.43) и (2.38), получим

$$F = F(a,T) \int f_N dx = F(a,T), \quad (2.44)$$

откуда следует, что введённая нами в (2.38) величина имеет смысл свободной энергии.

Для дискретного случая энтропию можно представить в виде

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i,$$

где p_i – вероятность i -го микросостояния системы. Легко показать, что распределение вероятностей, когда одно из значений p_i равно единице, а остальные нулю, приводит к минимальному значению энтропии, равному нулю.

С другой стороны, максимально значение энтропии соответствует равновероятному распределению. В этом случае энтропия равна

$$S = k \ln \Omega,$$

где Ω – число микросостояний (ранее введенная величина – статистический вес). Таким образом, энтропия может выступать в качестве меры беспорядка системы.

2.6. Термодинамические функции идеального газа

Пусть ИГ заключён в сосуд с объёмом V (рис. 2.9). Из формулы (2.38а) $F_i(a, T) = -kT \ln z_{кл}$. Так как мы взяли за модель идеальный газ, то частицы не взаимодействуют друг с другом, т.е. сумма всех энергий это сумма кинетических энергий.

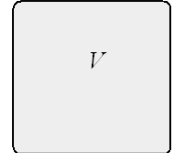


Рис. 2.9

$$z_{кл} = \int e^{-\frac{H(x)}{kT}} dx.$$

С учётом вышесказанного представим это выражение как произведение интегралов по отдельным частицам

$$z_{кл} = \left(\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} d\vec{r} d\vec{p} \right)^N = V^N \left(\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp \right)^N = V^N \left(\int e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \right)^{3N} = V^N (\sqrt{2m\pi kT})^{3N} = V^N (2m\pi kT)^{\frac{3}{2}N}$$

Подставим это выражение в (2.37а):

$$F = -kT \ln V^N - kT \ln (2m\pi kT)^{\frac{3}{2}N} = -NkT \ln V - \frac{3}{2} NkT \ln (2m\pi kT). \quad (2.45)$$

А отсюда следует:

$$p = -\left(\frac{\delta F}{\delta V} \right)_T = \frac{NkT}{V} = nkT \text{ или } pV = NkT,$$

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\delta F}{\delta T} \right)_V = Nk \ln V + \frac{\delta}{\delta T} \left(\frac{3}{2} NkT \ln (2m\pi kT) \right) = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln (2m\pi kT) + \frac{3}{2} NkT \frac{1}{T} = \\ &= Nk \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln (2m\pi kT) + \frac{3}{2} \right). \end{aligned}$$

Пусть $V \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty$, а $\frac{N}{V} = n = const$ (термодинамический предел), то:

$$\begin{aligned} S &\sim N \ln N, \\ F &\sim N \ln N. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Но S и F должны быть аддитивными величинами, т.е. пропорциональными N , а не $\ln N$. Это значит, что классические распределения не удовлетворительны, т.е. нужны квантовые распределения.

2.7. Распределение Гиббса для квантовых систем

Прежде чем перейти непосредственно к распределениям, имеет смысл осветить несколько наиболее важных отличий квантовой механики от классической. Во-первых, энергия квантуется (т.е. принимает ряд дискретных значений), а в классической механике она непрерывна. Поэтому условие нормировки выглядит так: $\sum_n f_n = 1$. Здесь n – квантовое число, характеризующее определенное состояние системы.

Во-вторых, в квантовой механике нельзя абсолютно точно одновременно определить скорость и координату частицы. Существует соотношение неопределённостей Гейзенберга: $\Delta x \Delta p \geq h$, где h – постоянная Планка, показывающее предел точности определения скорости и координаты частицы. Следовательно, в фазовом пространстве существует элементарная ячейка, объем которой равен h^3 . Положение частицы в фазовом пространстве можно определить лишь с точностью до элементарной ячейки. Более точное определение невозможно.

В-третьих, в квантовой механике частицы одного сорта (например, электроны) принципиально неразличимы. Поэтому перестановки отдельных частиц, связанные с изменением их номеров, представляют собой одно и то же состояние. Следствием такой идентичности является уменьшение числа возможных микросостояний.

В квантовой механике, как и в классической, существуют два распределения Гиббса: микроканоническое (для изолированной системы) и каноническое (для системы, находящейся в термостате). Однако вид этих распределений несколько отличается от классического. Микроканоническое распределение можно представить в виде:

$$f_n = \frac{1}{\Omega} \delta_{E_n, E},$$

где $\delta_{E_n, E}$ - дельта-символ, равный единице при совпадении индексов и нулю в других случаях.

Каноническое распределение можно представить в следующем виде:

$$f_n = \frac{1}{z} e^{-\frac{E_n}{kT}},$$

где z – статистическая сумма, которая находится по формуле

$$z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}.$$

2.8. Связь квантовых и классических распределений Гиббса

Чтобы от квантовых распределений перейти к классическим функциям, надо перейти от суммирования $\sum_n(\dots)$ к интегрированию $\int(\dots)dx$. Для этого выделим в фазовом пространстве (пространстве координат-импульсов всех частиц) элементарную ячейку (а в классической механике можно сделать объём сколь угодно малым). Объём этой ячейки, учитывая соотношение неопределённостей Гейзенберга, $V_{\text{эл.ячейки}} = h^3$ ($\Delta x \Delta p_x \leq h^3$, $V = \Delta x \Delta p_x$). h^{3N} – объём всех частиц.

Для перехода от $\sum_n(\dots)$ к $\int(\dots)dx$ нужно вместо интегрирования по всему фазовому пространству провести интегрирование лишь по тем областям, которые соответствуют различным физическим состояниям. Для N частиц таких состояний будет в $N!$ раз меньше (как следствие тождественности одинаковых частиц), т.е. интеграл будет выглядеть так:

$$\frac{1}{N!} \int(\dots) \frac{dx}{h^{3N}}.$$

2.9. Парадокс Гиббса

Представим себе мысленный эксперимент: пусть имеется сосуд, который наполнен газом и разделён на два

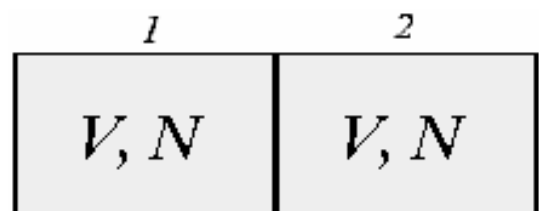


Рис. 2.10

одинаковых отсека перегородкой (рис.2.10). Свойства газа в отсеках абсолютно одинаковы. Если убрать перегородку, то из физических соображений ничего не должно произойти, т.е. энтропия системы должна остаться неизменной. Посчитаем её. Энтропия до убирания перегородки:

$$S=S_1+S_2=2S_1=2kN\left(\ln V+\frac{3}{2}\ln(2\pi mkT)+\frac{3}{2}\right). \quad (2.47)$$

Уберём перегородку: $V \rightarrow 2V, N \rightarrow 2N$. Изменяется и значение энтропии:

$$S=2kN\left(\ln 2V+\frac{3}{2}\ln(2\pi mkT)+\frac{3}{2}\right), \quad (2.48)$$

$$S_{\text{после}} - S_{\text{до}} = 2kN\ln 2V - 2kN\ln V = 2kN\ln 2, \quad (2.49)$$

т.е. энтропия возрастает, хотя не должна. Ответ на это противоречие заключается в том, что энтропия определена с точностью до константы ($S = kN(\dots) + S_0$). Гиббс предложил следующее выражение для S_0 :

$$S_0 = -kN\ln N + BN. \quad (2.50)$$

Но, если использовать квантовое распределение Гиббса – парадокса можно избежать. Здесь выражение для S_0 выглядит по-другому:

$$S_0 = -k\ln(N!h^{3N}), \quad (2.51)$$

$\ln(N!h^{3N}) = \ln N! + \ln h^{3N} = \left[\text{если } N \rightarrow \infty \right] = N\ln N - N + N\ln h^3$, т.е. если $B = k(1 - \ln h^3)$, то формула совпадает с (2.50).

2.10. Третье начало термодинамики с точки зрения статистической физики

Одним из основных положений термодинамики является утверждение о том, что энтропия всякого тела стремится к нулю при стремлении к нулю температуры:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (2.52)$$

Это утверждение представляет собой содержание так называемой *теоремы Нернста*. Иногда утверждение (2.52) называют *третьим началом термодинамики*.

С точки зрения статистической физики это утверждение может быть интерпретировано следующим образом. Рассмотрим систему, находящуюся в равновесии при температуре, стремящейся к нулю кельвинов. При этом система находится в состоянии с наименьшей энергией (основном состоянии). Тогда в каноническом распределении Гиббса наибольшим будет слагаемое, отвечающее наименьшей энергии, а остальные будут стремиться к нулю (в силу условия нормировки). Как было показано ранее, такое распределение соответствует энтропии системы и равно нулю. Таким образом, третье начало термодинамики с точки зрения статистической физики можно сформулировать так: при нуле кельвинов система находится, в основном, в полностью определенном состоянии, что соответствует нулевой энтропии (как мере неопределенности).

Существуют другие, эквивалентные, формулировки третьего закона термодинамики: 2) **абсолютный ноль температур недостижим**; 3) **за конечное число шагов нельзя достичь абсолютного нуля температур**.

Эквивалентность этих формулировок можно показать на примере получения низких температур с помощью процессов адиабатического размагничивания.

Адиабатическое размагничивание. Адиабатическое размагничивание используют для достижения сверхнизких температур. Для этого берут парамагнетик, в котором можно выделить две подсистемы - решетку атомов и систему магнитных моментов атомов. Между ними существует взаимосвязь, они могут обмениваться энергией. Общую энтропию парамагнетика можно представить как сумму энтропий решетки атомов и системы магнитных моментов атомов.

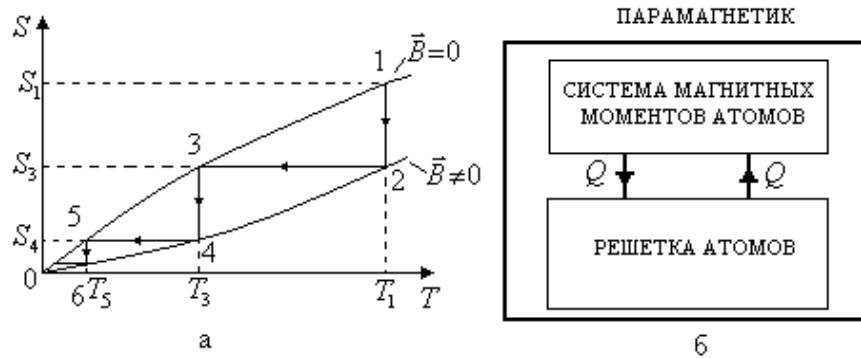


Рис. 2.11

На рис. 2.11 показано, как изменяется энтропия парамагнетика в отсутствие ($\vec{B} = 0$, кривая 1-3-5-0) и при наличии внешнего магнитного поля ($\vec{B} \neq 0$, кривая 2-4-6-0). Эти две кривые сходятся в нуле, так как согласно третьему началу термодинамики энтропия системы при нуле градусов Кельвина равна нулю, как в присутствии, так и в отсутствие магнитного поля.

Рассмотрим процесс адиабатического размагничивания. Пусть сначала парамагнетик находится в состоянии 1 в отсутствие магнитного поля - $\vec{B} = 0$, (рис. 2.11,а). Поддерживая температуру парамагнетика постоянной, включают магнитное поле - $\vec{B} \neq 0$. При этом магнитные моменты атомов будут ориентироваться вдоль внешнего магнитного поля, что приводит к понижению энтропии системы магнитных моментов и выделению теплоты. Эта теплота отводится от парамагнетика за счет охлаждения его жидким гелием, поэтому температура парамагнетика не изменяется. Парамагнетик изотермически переходит в состояние 2, которое находится на кривой $\vec{B} \neq 0$.

Затем отключают в отсутствие теплообмена между парамагнетиком и внешней средой (адиабатически замкнутая система) магнитное поле. В этом случае состояние системы магнитных моментов будет неравновесным - магнитного поля нет, а они ориентированы вдоль магнитного поля. Поэтому происходит процесс перехода системы магнитных моментов в состояние равновесия. При этом энтропия системы магнитных моментов должна увеличиться, на это требуется энергия ($\delta Q = T_1 dS$), которая забирается у решетки

атомов. Вследствие этого температура парамагнетика падает ($T_2 \rightarrow T_3$, $T_3 < T_2$), и он переходит в состояние 3.

При дальнейшем охлаждении парамагнетика изменение температуры ΔT будет становиться все меньше и меньше: $(T_1 - T_3) > (T_3 - T_5) > \dots$, так как две кривые для энтропии при отсутствии внешнего магнитного поля ($\vec{B} = 0$) и при его наличии ($\vec{B} \neq 0$) сходятся в нулевой точке ($T = 0 \text{ K}$). Это означает, что за конечное число шагов температуру в ноль градусов Кельвина достичь нельзя. Это и утверждает формулировка третьего начала термодинамики.

2.11. Флуктуации

Пусть f — любая физическая величина, испытывающая флуктуации. Флуктуацией величины f называется отклонение $\Delta f = f - \langle f \rangle$ мгновенного значения этой величины от ее среднего значения. Очевидно, что $\langle \Delta f \rangle = 0$. Поэтому обычно пользуются *средним квадратом* флуктуации, т.е. величиной $\langle (\Delta f)^2 \rangle$. Квадратный корень из этой величины $\sqrt{\langle (\Delta f)^2 \rangle}$ называется — *средне-квадратичной относительной флуктуацией*.

Усредняя выражение $(\Delta f)^2 = (f - \bar{f})^2 = f^2 - 2f\bar{f} + (\bar{f})^2$, получим

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{f^2} - 2\overline{f\bar{f}} + (\bar{f})^2.$$

Но f — величина постоянная, а потому $\overline{f\bar{f}} = \bar{f}\bar{f} = (\bar{f})^2$. Следовательно,

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{f^2} - (\bar{f})^2. \quad (2.53)$$

Усредним теперь произведение двух флуктуирующих величин:

$$fg = (\langle f \rangle + \Delta f) (\langle g \rangle + \Delta g) = \bar{f}\bar{g} - \bar{g}\Delta f + \bar{f}\Delta g + \Delta f\Delta g,$$

Так как f и g — величины постоянные, а $\langle \Delta f \rangle = \langle \Delta g \rangle = 0$, то

$$\overline{fg} = \bar{f}\bar{g} + \overline{\Delta f\Delta g}. \quad (2.54)$$

Формула (2.53) содержится здесь как частный случай, который получается при $g = f$.

Величины f и g называются *статистически независимыми*, если

$$\langle \Delta f \Delta g \rangle = 0.$$

Для таких величин:

$$\langle fg \rangle = \langle f \rangle \langle g \rangle. \quad (2.55)$$

Рассмотрим теперь любую физическую систему, состоящую из N независимых одинаковых частей. Примером такой системы может служить идеальный газ, а составных частей — отдельные молекулы. Пусть f_i — произвольная аддитивная величина, характеризующая i -ю подсистему, например, в приведенном примере — кинетическая энергия i -й молекулы. Тогда в силу предполагаемой аддитивности соответствующая величина для всей системы будет $F = \sum f_i$. Выразим средний квадрат флуктуации величины F через аналогичный квадрат для величины f_i . Очевидно, $\langle F \rangle = \sum \langle f_i \rangle = N \langle f \rangle$, где индекс i опущен, так как предполагается, что все составные части системы тождественны. Далее,

$$F^2 = \left(\sum f_i \right)^2 = \sum f_i^2 + \sum \sum_{i \neq j} f_i f_j.$$

А так как эти части независимы, то $\langle f_i f_j \rangle = \langle f_i \rangle \langle f_j \rangle = (\langle f \rangle)^2$. Следовательно, $\overline{F^2} = N \overline{f^2} + N(N-1) (\overline{f})^2$.

Подставляя эти значения в формулу (2.53), получим

$$\overline{(\Delta F)^2} = \overline{F^2} - (\overline{F})^2 = N(\overline{f^2} - \overline{f}^2). \quad (2.56)$$

Отсюда на основании (2.53)

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta F)^2}}}{\overline{F}} = \frac{\sqrt{N} \sqrt{\overline{\Delta f^2}}}{N \overline{f}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sqrt{(\Delta f)^2}}{\overline{f}}. \quad (2.57)$$

С увеличением N относительная флуктуация величины F убывает обратно пропорционально \sqrt{N} . При больших N относительные флуктуации ничтожны. Этот вывод качественно верен и для неаддитивных величин. С ним связана *достоверность термодинамических результатов для больших макроскопических систем*.

В соответствии со сказанным видим, что *в объемах с большим средним числом частиц N относительные флуктуации малы и трудно доступны наблюдению*. Наоборот, при малых N относительные флуктуации велики. Более

общий метод вычисления флуктуации плотности, применимый также к жидкостям и твердым телам, основан на *теореме о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы*. Рассмотрим малую часть жидкости или газа, окруженную такой же жидкой или газообразной средой, температура T которой поддерживается постоянной (термостатом). С целью упрощения и наглядности вычислений предположим, что малая часть жидкости или газа заключена в цилиндр с поршнем. Стенки цилиндра идеально проводят тепло, а поршень может ходить в нем без трения. Тогда наличие стенок цилиндра и поршня не будет препятствовать обмену энергией и выравниванию давлений между веществом в цилиндре и термостатом. Тепловое движение молекул вещества вызовет броуновское движение поршня. К этому движению поршня мы и применим теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. Поршень можно рассматривать как гармонический осциллятор, совершающий беспорядочные тепловые колебания. Среднее значение его потенциальной энергии при смещении на x из положения равновесия $x = 0$ равно $(1/2)kx^2 = (1/2)kT$, где k — жесткость, соответствующая такому смещению. Если S — площадь поршня, а ΔV — изменение объема системы, то $\Delta V = Sx$. Таким образом, $\langle (\Delta V)^2 \rangle = \langle S^2 x^2 \rangle = S^2 kT/K$. Сила, возвращающая поршень в положение равновесия, будет $F = S \frac{dP}{dx} x$, где P — давление газа или жидкости. Поэтому $k = - S dP/dx = S^2 dP/dV$. В результате получим

$$\overline{(\Delta V^2)}_T = \frac{kT}{(dP/dV)} = -kT \left(\frac{dV}{dP} \right)_T. \quad (2.58)$$

Знак T указывает, что в выводе предполагалось *постоянство температуры окружающей среды* (термостата). Если бы вещество внутри объема V было адиабатически изолировано, то индекс T следовало бы заменить на S (постоянство энтропии), т.е.

$$\langle (\Delta V^2) \rangle_s = -kT (dV/dP)_s. \quad (2.59)$$

Формулы (2.58) и (2.59) выражают флуктуации объема *одной и той же массы вещества*, находящейся в термодинамическом равновесии с окружающей средой.

Для идеального газа при постоянной температуре $PV = const$, так что $(dV/dP)_m = -V/P$. А так как $PV = NkT$, где N - число молекул в объеме V , то из формулы (2.58) получаем $(\Delta V^2) = V^2/N$.

Перейдем теперь к вычислению *флуктуации энергии*. С целью лучшего уяснения метода начнем с вычисления флуктуации кинетической энергии ε молекулы одноатомного идеального газа в отсутствие силовых полей. Согласно максвелловскому закону распределения скоростей

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{Z} \int \varepsilon e^{-\alpha \varepsilon} d\Gamma, \quad (2.60)$$

где $\alpha = 1/kT$, $d\Gamma$ - элементы объема пространства скоростей, а Z определяется условием нормировки:

$$Z = \int e^{-\alpha \varepsilon} d\Gamma. \quad (2.61)$$

Дифференцируя это соотношение по параметру α , получим

$$\frac{dZ}{d\alpha} = - \int \varepsilon e^{-\alpha \varepsilon} d\Gamma$$

и формула (2.60) перейдет в

$$\bar{\varepsilon} = - \frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\alpha}. \quad (2.62)$$

Отсюда

$$\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\alpha} = - \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\alpha^2} + \frac{1}{Z^2} \left(\frac{dZ}{d\alpha} \right)^2 = - \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\alpha^2} + \langle \varepsilon \rangle^2.$$

Аналогично

$$\overline{\varepsilon^2} = \frac{1}{Z} \int \varepsilon^2 e^{-\alpha \varepsilon} d\tilde{\Gamma} = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\alpha^2}. \quad (2.63)$$

Сравнение этой формулы с предыдущей дает

$$\overline{\Delta \varepsilon^2} = \overline{\varepsilon^2} - (\bar{\varepsilon})^2 = - \frac{d\bar{\varepsilon}}{d\alpha}.$$

Или после подстановки параметра $\alpha = 1/kT$

$$\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle = kT^2 \frac{d\langle \varepsilon \rangle}{d\alpha}. \quad (2.64)$$

Так как для идеального одноатомного газа $\varepsilon = (3/2)kT$, то в этом случае

$$\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle = \frac{3}{2} (kT)^2. \quad (2.65)$$

Приведенный метод вычисления $\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle$ может быть распространен практически без изменений на случай величин внешнего силового поля. Надо только максвелловское распределение заменить *распределением Больцмана и производить интегрирование не только по скоростям, но и по координатам обычного пространства*. В результате снова получится формула (2.64), в которой, однако, под ε *следует понимать уже полную энергию молекулы, состоящую из кинетической и потенциальной*.

Важно отметить расширение области применимости формулы (2.64) для флуктуации полной энергии ε . Выделим малую часть (подсистему) изотропной среды (жидкости или газа), находящуюся в статистическом равновесии со всей средой, температура T которой поддерживается постоянной. Подсистемой может быть и отдельная молекула. По отношению к выделенной подсистеме окружающая среда играет роль термостата. Из-за обмена энергией между термостатом и подсистемой энергия последней будет непрерывно флуктуировать. *Флуктуации полной энергии ε подсистемы определяются уравнением (2.64). Не имеет значения, меняется ли энергия ε непрерывно (классическая система), или принимает дискретный ряд значений (квантовая система)*. Доказательство этого утверждения дается в статистической физике. Оно основано на *каноническом распределении Гиббса*, частными случаями которого являются распределения Максвелла и Больцмана.

В случае макроскопической подсистемы, объем которой поддерживается постоянным, ε имеет смысл *внутренней - энергии подсистемы, а $d\varepsilon/dT$ - ее теплоемкости C_v при постоянном объеме*. Тогда из формулы (2.64) получается

$$\langle (\Delta \varepsilon^2) \rangle_V = kT^2 C_v. \quad (2.66)$$

Знак V снова указывает на то, что $(\Delta \varepsilon^2)_V$ есть средний квадрат флуктуации энергии подсистемы при сохранении ее объема V постоянным.

Рассмотрим теперь *флуктуации энтальпии* H подсистемы. Для этого воспользуемся следующим искусственным приемом. Предположим, что подсистема заключена в оболочку с идеально проводящими подвижными стенками, так что объем подсистемы не сохраняется постоянным. Пусть оболочка снаружи подвергается действию постоянных внешних сил, поддерживающих внешнее давление P постоянным. Эти силы увеличивают потенциальную энергию подсистемы на величину PV . Если под ε понимать ту же энергию, что и в предыдущем выводе, то с учетом дополнительной потенциальной энергии PV среднее значение полной энергии подсистемы будет $\bar{\varepsilon} + \bar{P}\bar{V}$. Но это есть энтальпия подсистемы H . Все предыдущие рассуждения можно повторить без изменений, заменив ε на $\varepsilon + PV$. В результате вместо (2.64) получится

$$\overline{(\Delta H^2)}_p = kT^2 \frac{dH}{dT}. \quad (2.67)$$

Но при $P = const$ производная dH/dT есть теплоемкость C_p подсистемы при постоянном давлении, а потому

$$\overline{(\Delta H^2)}_p = kT^2 C_p. \quad (2.68)$$

Изложенный метод вычисления флуктуаций можно распространить на *любые величины*, характеризующие макроскопические свойства подсистем.

Демон Максвелла. При развитии термодинамики в связи с ее статистическим обоснованием возникла дискуссия о возможности обойти второе начало термодинамики с помощью флуктуаций. Одним из рассматриваемых в то время примеров, позволяющих обойти второй закон термодина-

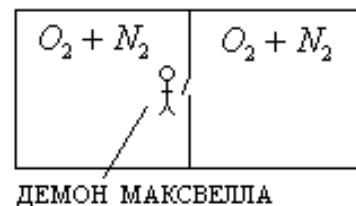


Рис. 2.12

мики, был следующий. Внутри системы, разделенной на две части перегородкой, находилась смесь двух газов (например, азота и кислорода). Там же находился демон Максвелла - живое существо, которое могло использовать флуктуации плотности газов для его разделения (рис.2.12). В перегородке было отверстие с крышкой. Когда к отверстию подлетала порция газа, в ко-

торой было больше кислорода, демон открывал отверстие и пропускал эту порцию газа, и соответственно не пропускал порцию газа, где было больше азота. Работая, таким образом, достаточно долго, демон мог обойти второе начало термодинамики, т.е. разделить газы в замкнутой системе.

Однако оказалось, что этого не происходит. Если бы демон был маленьким, то он сам бы испытывал флуктуации и не смог бы открыть крышку в нужное время. Если бы он был большим, то он не чувствовал бы эти флуктуации. Таким образом, с помощью флуктуаций нельзя нарушить второй закон термодинамики.

2.12. Связь флуктуаций с энтропией системы. Распределение Гаусса

Статическое и чистое описание тепловых процессов различаются тем, что из законов статической физики с неизбежностью вытекает существование флуктуаций. В то же время вероятность сколько-нибудь заметных флуктуаций в системе, содержащей большое число частиц, чрезвычайно мала.

Открытие многочисленных примеров флуктуационных процессов явилось блестящим подтверждением законов статистической физики и послужило одним из важнейших моментов в окончательном утверждении молекулярной теории.

В работах Эйнштейна и Смолуховского было показано, что целый ряд давно известных физических процессов обусловлен явлением флуктуаций, и была развита количественная теория этих процессов, оказавшаяся в прекрасном согласии с экспериментами. Рассмотрим флуктуации в замкнутой системе. Пусть система находится в состоянии статического равновесия и имеет энтропию S_0 . Предположим теперь, что состояние системы изменяется так, что она переходит в неравновесное состояние с энтропией S . Будем считать, что изменение состояния системы можно характеризовать изменением некоторого внутреннего параметра x , значение которого зависит от состояния всей системы. В равновесии $x = x_0$. Пример x – плотность ρ газа, находящегоо-

ся в замкнутом теплоизолированном сосуде в состоянии равновесия плотность постоянна по всему объему сосуда $x_0 = \rho_0 = const$.

В результате флуктуации система может самопроизвольно перейти в неравновесное состояние с переменной плотностью $x = \rho(r)$.

Энтропия системы будет некоторой функцией параметра x , $S = S(x)$. При этом в состоянии равновесия $S_0 = S(x_0)$.

Вероятность застать систему в интервале значений x , $x+dx$ должна быть пропорциональна статистическому весу (числу микросостояний) и величине интервала dx :

$$dP(x) \sim \Omega(x)dx.$$

Для изолированной системы верна формула Больцмана:

$$S = k \ln \Omega \quad \Rightarrow$$

$$dP(x) = const \exp(S(x)/k)dx.$$

Константа определяется из условия нормировки

$$1 = \int dP(x) = const \int \exp(S(x)/k)dx.$$

Или для функции распределения

$$F(x) = const \exp(S(x)/k). \quad (2.69)$$

Выберем x так, что энтропия имеет максимум при $x = \bar{x} = 0$. Поэтому:

$$\partial S / \partial x \big|_{x=0} = 0, \quad \partial^2 S / \partial x^2 \big|_{x=0} < 0.$$

Величина x при флуктуациях очень мала. Разлагая $S(x)$ в ряд по степеням x и ограничиваясь членом второго порядка, получим

$$S(x) = S(0) - (1/2)\beta x^2,$$

где $\beta > 0$. Тогда получим распределение вероятностей в виде:

$$f(x)dx = A \exp(-\beta x^2/2k)dx.$$

Нормировочная константа A определяется условием

$$\int f(x)dx = 1.$$

Хотя выражение для $f(x)$ относится к малым x , но ввиду быстрого убывания подинтегральной функции с увеличением $|x|$ область интегрирования

можно распространить на все значения от $-\infty$ до $+\infty$. Произведя интегрирование, получим:

$$A = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi k}} \quad (\text{интеграл Пуассона}).$$

Таким образом, распределение вероятностей для различных значений флуктуаций x определяется формулой

$$f(x)dx = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi k}} \exp(-\beta x^2/2k) dx.$$

Распределение такого вида называется распределением Гаусса.

Оно имеет максимум при $x = 0$ и быстро спадает с увеличением $|x|$ симметрично в обе стороны.

Средний квадрат флуктуаций равен

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 f(x) dx = k/\beta.$$

Поэтому распределение Гаусса можно записать в виде:

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

Функция $f(x)$ имеет тем более острый максимум, чем меньше $\langle x^2 \rangle$.

Отметим, что по известному $\langle x^2 \rangle$ можно найти аналогичную величину для любой функции $\phi(x)$. Ввиду малости x имеем:

$$\langle (\Delta\phi)^2 \rangle = \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0}^2 \langle x^2 \rangle,$$

(подразумевается, что функция $\phi(x)$ мало меняется при значениях $x \sim \langle x^2 \rangle$ и что производная $d\phi/dx$ отлична от нуля при $x = 0$).

Если $\bar{x} = x_0 \neq 0$, то распределение Гаусса запишется в виде:

$$dP = f(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle (x-x_0)^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\langle (x-x_0)^2 \rangle}\right) dx.$$