

В.И. Богданов

***СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА***

Курс лекций

Издание 2-е, дополненное.

*Допущено Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных
заведений*

Старый Оскол, 2001

Рецензенты: д. ф. – м. н., профессор Векилов Ю.Х.,
д. ф. – м. н., профессор Домашевская Э. П.,
к. ф. – м. н., доцент Лукин А.Н.

Богданов В.И. Статистическая физика. Курс лекций. Издание 2-е, дополненное. Старый Оскол, 2001, стр.

Статистическая физика включена в программу курса общей физики для технических вузов. Однако в учебниках этот раздел физики представлен в виде отдельных параграфов, посвященных либо молекулярно-кинетической теории, либо элементам физики твердого тела или квантовой статистики. В предлагаемом пособии автор попытался восполнить этот пробел в виде курса лекций.

Допущено Министерством образования РФ в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки бакалавров и магистров «Технологическое образование», направлениям подготовки бакалавров и магистров технического профиля, направлениям подготовки дипломированных специалистов, реализуемым техническими и технологическими университетами.

© Богданов В.И.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Статистическая физика (статистическая механика) наряду с квантовой механикой является одним из ключевых разделов физики, поэтому ее основные принципы, идеи и возможные области применения необходимо понимать инженеру. Вне рамок физики статистическая физика все более проникает в такие науки как биология, психология, экономика и те многочисленные области техники, развитие которых связано с успехами современной науки.

Статистическая физика включена в программу курса физики для технических вузов в 1988 г. и входит в V раздел ее под названием “Статистическая физика и термодинамика”. Термодинамика и статистическая физика представляют собой различные методы изучения любых макроскопических систем, поэтому целесообразно излагать их совместно. Однако, еще на основе опыта преподавания термодинамики и статистической физики в курсе теоретической физики для студентов физических специальностей в МГУ и МИФИ было отмечено, что провести их единое изложение без разделения на феноменологическую термодинамику и статистическую физику очень трудно. При изложении этого раздела в курсе общей физики для студентов инженерно - технических специальностей вузов такое разделение тем более необходимо. Кроме того, практически дело усложняется еще и тем, что в учебных планах инженерно-технических специальностей вузов преподавание таких дисциплин, как теплотехника, физическая химия, техническая термодинамика, материаловедение (и другие, требующие знания основ термодинамики) запланировано обычно в 3-м, 4-м семестрах. Поэтому раздел “Термодинамика” представлен нами во 2-м семестре после “Физических основ механики”, а “Статистическая физика” - в последней части, в 5-м семестре.

В курсе общей физики излагаются опытные данные и дается количественное объяснение явлений в доступной форме, без применения тех достаточно сложных математических методов, которые используются в курсах теоретической физики. Следует также иметь в виду, что со статистической физикой студенты по существу встречаются впервые - в школьном курсе физики рассматривается только элементарная кинетическая теория идеального газа. Поэтому первые две лекции посвящены более углубленному (по сравнению со школой) изложению молекулярно-кинетической теории идеального газа. Целесообразно сразу опереться на знакомые понятия, образы, представления. Кроме того, идеальный газ - основная модель при изложении “Статистической физики” как учебной дисциплины и для классической, и для квантовой статистики.

Элементы классической статистики рассмотрены в лекциях 4-6. В остальных лекциях представлены элементы квантовой статистики. Рассмотрение конкретных ее применений основано на квазиклассическом приближении квантовой механики, которое позволяет сохранить наглядные классические представления с учетом квантования, и возможности использования которого студенты изучили в предыдущем семестре. Последняя лекция посвящена VI разделу курса “Современная физическая картина мира”.

При чтении лекций всегда можно найти возможность упомянуть о том, что ускользнуло от краткого курса. Поэтому в конце лекций даны дополнения, в которых тема лекции развивается, приводятся цитаты из “первоисточников”, обсуждаются сведения из истории создания статистической физики. Курс составлен на основе лекций, прочитанных в 1988-1998 гг. При написании курса лекций исходили из того, что однократного рассмотрения какого-либо раздела особенно сложного и встречающегося впервые недостаточно. Поэтому некоторые вопросы обсуждаются несколько раз на различных уровнях. И в заключение еще одно замечание. Один из ученых, кто систематически в течение многих лет занимался фундаментальными проблемами статистической механики, отметил, что он прочел

много книг, посвященных этой дисциплине, но эти книги столь сильно отличаются друг от друга, что иногда кажется будто они посвящены разным вопросам. Поэтому одна из задач этого конспекта лекций заключалась также в том, чтобы у студентов появилось больше возможностей при чтении замечательных, но таких разных книг по статистической физике.

Приводимый ниже список литературы - это те книги, которые были использованы для подготовки конспекта лекций. К сожалению они не являются учебниками по курсу общей физики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц “Статистическая физика”. М., Наука, 1964 г.
2. Р.Кубо “Статистическая механика” . Пер.с англ. М., Мир 1967 г.
3. И.Киттель “Статистическая термодинамика”. Пер. с англ., М., Наука, 1977 г.
4. В.А.Кожеуров “Статистическая термодинамика”. М., Металлургия, 1975 г.
5. И.Киттель. “Введение в физику твердого тела”. Пер. с англ. М., Наука, 1978 г.
6. М.А.Леонтович “Введение в термодинамику. Статистическая физика”. М.: Наука, 1983.
7. В.Г.Левич. “Курс теоретической физики.” т.1. М., Наука, 1969.
8. Ю.Б.Румер, М.Ш.Рывкин ”Термодинамика, статистическая физика и кинетика”. М., Наука, 1972.
9. Л. Жирифалько. Статистическая физика твердого тела. М., Мир, 1975.
10. И.Пригожин “От существующего к возникающему”. Пер. с англ. М. Наука, 1985 г.
11. Дж.Карери “Порядок и беспорядок в структуре материи”. Пер. с итал. М. Мир, 1985 г.

12. И. Пригожин, И. Стенгерс “Время, хаос, квант”. Издательская группа “Прогресс”, 1994.
13. Б.Б. Кадомцев “Динамика и информация”. М., Редакция журнала “Успехи физических наук”, 1997.

Лекция № 1

Введение

1. Напоминание об основных понятиях, началах термодинамики.
2. Предмет, основная задача, гипотезы статистической физики.
3. Необходимые сведения из теории вероятностей.
4. Статистические средние и флуктуации.

1. Термодинамика изучает взаимные превращения теплоты, работы, различных видов энергии в макроскопических системах (любых, состоящих из очень большого числа частиц). В термодинамике вводятся следующие понятия. **Система** - область пространства, выделенная из окружающей среды (термостата). **Изолированная** система - не обменивается с термостатом ни веществом, ни энергией (теплотой, работой). **Закрытая** система - не обменивается с термостатом веществом, но обменивается энергией. **Открытая** система - обменивается с термостатом и веществом, и энергией. Все величины, характеризующие какие-либо макроскопические свойства системы, рассматриваемые в термодинамике, называются термодинамическими переменными (P , V , T , m , ...). На опыте установлено, что необходимо знать лишь несколько переменных для определения состояния и свойств системы - это независимые переменные. Все другие, выраженные через них, - это зависимые переменные. Независимыми переменными часто выбирают такие, которые поддаются непосредственному измерению. Выбор независимых переменных обычно связан с условиями проведения эксперимента, с теми условиями, в которых находятся изучаемые системы. Например, это (P, T) или (V, T) . Термодинамические переменные, подобные объему, массе, энергии, числу молей называют **экстенсивными** - их значения зависят от общего количества вещества в системе. Переменные температура, давление, мольная доля являются **интенсивными**, так как они имеют определенное значение и не зависят от общего количества вещества в системе.

Функция состояния - величина, не зависящая от предыстории системы и однозначно определяемая независимыми параметрами системы. Состоянием термодинамического равновесия называется состояние, в которое приходит система, находящаяся при определенных внешних условиях. И если это состояние будет достигнуто, то система продолжает оставаться в том состоянии и все ее макроскопические (термодинамические) характеристики не будут меняться. Это утверждение называют еще нулевым законом термодинамики.

Равновесная термодинамика основывается на двух законах (началах). Первое начало вводит понятие внутренней энергии системы U и утверждает, что для изолированной системы она постоянна. В термодинамике внутренняя энергия U определяется как ее полная энергия E за вычетом кинетической и потенциальной энергии системы как целого. Так что внутренняя энергия U является энергией E системы и поэтому является функцией состояния. В учебниках по статистической физике и термодинамике используются оба обозначения. Для закрытых систем, обменивающихся энергией с термостатом в форме тепла Q или механической работы A

$$dU = \delta Q + \delta A \quad (1.1)$$

$\delta Q > 0$, если система получает тепло; $\delta A = PdV$; $\delta A < 0$, если работа произведена системой.

Второе начало также установлено опытным путем. Поэтому его можно сформулировать различными эквивалентными способами (принцип Клаузиуса, принцип Кельвина, принцип невозможности создания вечного двигателя второго рода). Второе начало вводит новую функцию состояния - **энтропию** S , изменение которой для обратимых равновесных процессов равно приведенному теплу

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.2)$$

Если тепловой обмен между системой и термостатом исключен ($\delta Q = 0$), то $dS = 0$. В изолированных системах это условие является критерием равновесия.

Объединяя (1.1) и (1.2), получим так называемое термодинамическое тождество

$$dU = TdS - PdV \quad (1.3)$$

В термодинамических исследованиях обычно применяется метод термодинамических потенциалов. Идея его заключается в том, что термодинамическое тождество позволяет для системы в различных условиях ввести некоторые функции состояния, называемые термодинамическими потенциалами. Все термодинамические величины могут быть получены как частные производные от термодинамических потенциалов. Термодинамика может дать только общие сведения относительно формы термодинамических потенциалов, но не может определить их конкретный вид для каждой частной системы. Эта зависимость должна в термодинамике устанавливаться на опыте. Наиболее часто используются следующие термодинамические потенциалы для закрытых систем

$F(T, V)$ - свободная энергия Гельмгольца.

$$F = U - TS, \quad dF = -SdT - PdV \quad (1.4)$$

$G(T, P)$ - свободная энергия Гиббса

$$G = U - TS + PV, \quad dG = -SdT + VdP \quad (1.5)$$

Из (1.4) ясно, например, что

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (1.6)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial P}, \text{ т.е. } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Подобные соотношения составляют основу математического аппарата термодинамики.

Применение термодинамики для изучения равновесия между различными фазами в одно- и многокомпонентных системах, использование термодинамики для анализа химического равновесия требует распространения представ-

лений о термодинамических потенциалах на **открытые** системы. Термодинамические потенциалы являются аддитивными величинами, пропорциональными количеству вещества в системе (числу молей). Поэтому, если к системе добавлено dn_i молей i -го вещества, то ее энергия изменится на величину, пропорциональную числу молей

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.7)$$

μ_i -химический потенциал i -го компонента.

Аналогичные соотношения следует записать для свободных энергий Гельмгольца и Гиббса

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.8)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.9)$$

Так что химический потенциал

$$\mu_i(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{i \neq j}} ; \mu_i(T, V) = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} ;$$

$$\mu_i(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq j}}$$

равен соответствующему термодинамическому потенциалу в расчете на 1 моль. По определению химический потенциал - это интенсивная величина, как температура и давление. И если мы рассматриваем, например, равновесие между двумя фазами (I и II) чистого вещества (не раствора), то к условиям термодинамического равновесия (равенство температур первой и второй фазы)

$$T^I = T^{II} \quad (1.10)$$

и механического равновесия (равенство давления в обоих фазах)

$$P^I = P^{II} \quad (1.11)$$

необходимо добавить еще условие фазового равновесия (отсутствие переноса вещества между фазами)

$$\mu^I = \mu^{II} . \quad (1.12)$$

2. Статистическая физика, как и термодинамика, занимается изучением физических явлений в макроскопических системах, состоящих из огромного числа частиц (молекул, атомов, электронов, ионов, ...). При этом термодинамика - феноменологическая наука, основанная на нескольких фундаментальных законах (началах термодинамики), полученных из опыта. В термодинамике не делается никаких допущений относительно механизма происходящих процессов и природы веществ. Статистическая же физика наоборот опирается на модельные представления о строении вещества, на законы движения частиц в сочетании с основными положениями теории вероятностей. Статистическая физика использует аппарат математической теории вероятностей и те физические представления, которые с понятием вероятности связаны. Этим, собственно, и оправдывается название "статистическая физика". Статистический метод с помощью понятий теории вероятностей позволяет перейти от изучения движения отдельных частиц к описанию макроскопических систем, то есть, отыскать соответствие между микроскопическим или атомным миром и миром макроскопическим. К числу наиболее хорошо известных законов макроскопического мира относятся законы термодинамики. Статистическая физика фактически и возникла в прошлом веке из рассмотрения вопросов о том, как можно объяснить или интерпретировать законы термодинамики на основе классической механики. Называлась она вначале молекулярно-кинетической теорией.

Основную задачу статистической физики можно сформулировать следующим образом: зная законы движения частиц системы, объяснить свойства макроскопических систем.

Статистическая физика, основанная на том, что частицы подчиняются законам классической механики, называется классической статистической физикой (классической статистикой), а основанная на том, что составляющие систему

частицы меняют свое состояние в соответствии с законами квантовой механики - квантовой статистической физикой (квантовой статистикой). Поскольку точными законами атомного мира являются законы квантовой механики, то более последовательной и точной должна быть квантовая статистика, а классическая статистика может быть полезна лишь как некоторое приближение к квантовой. Но классическая статистика даже в настоящее время имеет большую ценность как с теоретической, так и с педагогической точки зрения, поскольку она позволяет понять основные идеи статистической физики. Классическая физика является наглядной основой понимания явлений природы. Поэтому при первом и может быть единственном соприкосновении с новыми явлениями следует воспользоваться аналогиями с привычной классической картиной.

В середине XIX века стало ясно, что свойства систем, состоящих из очень большого числа частиц, можно объяснить, используя методы теории вероятностей, рассматривая не характеристики отдельных частиц, как это принято в классической механике, а усредняя эти характеристики по большой совокупности частиц. При переходе к системам с очень большим числом частиц динамическое описание частиц (описание с помощью законов динамики, законов классической механики) заменяется статистическим.

При этом чтобы делать теоретические предсказания относительно различных вероятностей и средних значений, необходимо было ввести некоторые предположения, гипотезы. Одна из них связана с трактовкой понятия теплового равновесия. Ограничимся вначале рассмотрением классических систем. Напомним, что основным законом термодинамики является так называемый нулевой закон. Согласно этому закону изолированная макроскопическая система (с постоянной энергией E , постоянным числом частиц N и постоянным объемом V) всегда будет стремиться прийти в состояние теплового равновесия или в состояние с максимальной энтропией. Когда система находится в равновесии и ее макроскопические (термодинамические) параметры остаются постоянными предполагается, что с микроскопи-

ческой точки зрения (с точки зрения частиц, составляющих систему) ее состояние не фиксировано, и поэтому нельзя точно сказать, в каком микроскопическом состоянии находится система - какие скорости и координаты имеют все частицы системы в данный и последующие моменты времени. Пусть в рассматриваемой системе, находящейся в состоянии равновесия, измеряется физическая величина L . Она естественно является динамической величиной - зависящей от координат и скоростей всех частиц, а, следовательно, зависит от времени, потому что меняются непрерывно сами координаты и скорости частиц. Любое измерение физической величины занимает определенное время. Основное предположение об измеряемых значениях физических величин в состоянии равновесия можно сформулировать следующим образом: наблюдаемое значение физической величины ($L_{набл}$) должно быть некоторым средним по времени от значения L .

$$L_{набл} = L_{средн. по времени} = \frac{1}{T} \int_0^T L(r(t), v(t)) dt$$

Здесь буквой r обозначены координаты всех частиц: x_i, y_i, z_i , а индекс i пробегает значения $1, 2, \dots, N$; буквой v обозначены соответственно проекции скоростей их частиц; T - время измерения.

Для вычисления этих временных средних, которые определяют наблюдаемые значения физических величин в состоянии равновесия, необходимо найти зависимость координат и скоростей для всех частиц системы в зависимости от времени - решить для каждого из них уравнение движения. В то время (XIX век и большую часть XX века) было очевидно, что такой подход теряет практический смысл уже из-за огромного числа частиц (атомов, молекул) в реальных телах. Поэтому нужен другой подход (Максвелл, Больцман, Гиббс), который бы позволил находить значения физических величин в состоянии равновесия, не решая уравнения движения для каждой частицы. Он заключается в том, что вместо точного определения координат и

скоростей каждой частицы в зависимости от времени, требуемого для вычисления $L_{\text{средн. по времени}}$, найти вероятность того, что система находится в определенном микроскопическом состоянии (с определенными координатами и скоростями всех частиц). Эту вероятность затем следует использовать для расчета статистических средних. Гипотезу о том, что среднее по времени совпадает со статистическим средним называют **эргодической**. В статистической физике она принимается как некий постулат, в справедливости которого убеждает сравнение теории с опытом. Эту гипотезу можно еще так пояснить. Конечно, определение изолированной системы является приближенным. Всякая реальная система взаимодействует определенным образом с окружающим миром. Поэтому энергию изолированной системы E следует считать заключенной в интервале значений между E и $E + \Delta E$. Величина ΔE характеризует энергию взаимодействия системы с окружением системы и хотя ΔE - малая величина ($\Delta E \ll E$) и ею можно пренебречь при определении энергии системы, тем не менее она играет очень существенную роль в поведении системы. Предполагается, что энергия системы все время будет случайно меняться в пределах величины ΔE , и если проследить за изменением состояния системы в течение достаточно большого промежутка времени, то она побывает в различных состояниях. И можно утверждать, что состояние системы в каждый момент времени будет определяться сложной картиной хаотического взаимодействия между системой и окружением. То есть, следует говорить лишь о вероятности системы быть в данном состоянии. Для нахождения явного вида вероятности принимается гипотеза о том, что все микроскопические состояния изолированной системы равновероятны (постулат равновероятности). Другие формулировки этой гипотезы будем обсуждать в лекциях № 2, 4.

3. В соответствии с гипотезой о наблюдаемых значениях физической величины, о возможных состояниях макроскопической системы характеристики частиц системы являются

ся случайными величинами. Закономерности, связанные со случайными величинами, изучаются теорией вероятностей.

Напомним, что случайная функция $f(x)$ - такая, значение которой не находится в однозначной зависимости от переменной x . При фиксированном значении x функция $f(x)$ может случайно принимать различные значения. При этом можно говорить лишь о вероятности того, что при заданном x $f(x)$ имеет значение, лежащее между $f(x)$ и $f(x)+df(x)$. Процессы, описываемые случайными функциями, называются **стохастическими**.

Будем использовать частотное определение вероятности. Оно эквивалентно принятому в математической теории вероятности, но является более наглядным и удобным для статистической физики. Это определение связано с представлением о зависимости между вероятностью и частотой появления события, принятым в повседневной практике.

Рассмотрим произвольную физическую систему, которая может находиться в различных физических состояниях. Обозначим любую величину (энергия, давление, ...), зависящую от состояния системы, через L .

Пусть в течение длительного времени изменения состояния системы T измеряется значение величины L . Как уже отмечали из-за различных процессов, происходящих в системе, при неизменных внешних условиях ее состояние изменяется непрерывным образом. То есть, величины, характеризующие состояние системы, пробегают непрерывный ряд значений. Поэтому в каждом состоянии, в котором величина L имеет какое-то точное значение, система будет проводить бесконечно малое время Δt_L . Поэтому необходимо говорить не о точном значении величины L , а некотором интервале ее значений, то есть о вероятности того, что величина L имеет значение, лежащее в интервале между L и $L+dL$. Эту вероятность обозначают $d\omega_L$. По определению

$$d\omega_L = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t_L}{T} \quad (1.13)$$

где Δt_L - время, в течение которого система находится в состояниях соответствующих значениям L , лежащим меж-

ду L и $L + dL$. Очевидно, что время Δt_L , а следовательно, и вероятность $d\omega_L$, будут при прочих равных условиях пропорциональны величине интервала dL . Поэтому удобно представить $d\omega_L$ в виде

$$d\omega_L = f(L)dL \quad (1.14)$$

где $f(L)$ - вероятность того, что значение L лежит в некотором “единичном” интервале.

$f(L)$ называется **плотностью вероятности** или **функцией распределения**.

Если обозначить **через ΔN_L число** измерений, для которых физическая величина L попала в интервал между L и $L+dL$, а через N - полное число измерений за время T , то можно кроме временного определения вероятности (1.13) дать и такое, эквивалентное ему

$$d\omega_L = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta N_L}{N} \quad (1.15)$$

Определение вероятности в виде (1.15) будем использовать, например, в лекциях **№ 2,4**.

В дальнейшем нам понадобятся две еоремы теории вероятностей. Первая - о сложении вероятностей. Вероятность нахождения системы в одном из двух исключających друг друга состояний равна сумме вероятностей нахождения системы в каждом из них. Следствием теоремы сложения вероятностей является весьма очевидное утверждение, что вероятность нахождения системы в произвольном допустимом состоянии равна единице. Это означает, что в каком-либо из состояний мы с достоверностью найдем нашу систему.

Если величины, характеризующие состояние системы, изменяются непрерывно, то это условие можно записать так

$$\int d\omega_L = \int f(L)dL = 1 \quad (1.16)$$

Его еще называют условием нормировки.

Вторая теорема теории вероятностей, позволяющая находить вероятности одновременного появления независи-

мых событий - теорема умножения вероятностей. Пусть в системе одновременно измеряются две физические величины L и M , являющиеся совершенно независимыми друг от друга. Обозначим через $d\omega_L$ и $d\omega_M$ вероятности того, что величина L имеет значение, лежащее между L и $L+dL$, а величина M соответственно между M и $M+dM$. Вероятности $d\omega_L$ и $d\omega_M$ являются независимыми друг от друга в том смысле, что измерения значений L никак не влияют на измерение величины M и наоборот. Теорема умножения вероятностей: вероятность того, что одновременно в системе при измерении мы получим значение величины L , лежащей в интервале между L и $L+dL$ и величины M , лежащей между M и $M+dM$, равны произведению вероятностей $d\omega_L$ и $d\omega_M$, т.е.

$$d\omega_{L,M} = d\omega_L \cdot d\omega_M \quad (1.17)$$

4. Теперь следует дать определение понятия **статистического среднего значения** некоторой физической величины, зависящей от состояния системы. Понятие статистического среднего будет играть основную роль во всем дальнейшем изложении. Во втором параграфе мы отметили, что главной задачей статистической физики является нахождение вероятности того, что система находится в определенном состоянии. Состояние системы задается значениями координат и скоростей всех ее частиц. Мы их обозначим сокращенно **(r, v)** . Тогда по аналогии с (1.14) можно определить вероятность того, что система находится в состоянии, в котором координаты ее частиц находятся в интервале значений между r и $r+dr$, а проекции скоростей - соответственно между v и $v+dv$. Эти вероятность **$d\omega(r, v)$** по определению равна

$$d\omega(r, v) = f(r, v) dr \cdot dv \quad (1.18)$$

где $f(r, v)$ - это "плотность" распределения вероятности, **функция распределения в классической статистической физике.**

Зная эту вероятность, можно найти вероятности различных значений физических величин, которые также зависят от состояния системы. Ведь любая физическая величина L является некоторой функцией координат и скоростей частиц системы ($L = L(r, v)$). Среднее значение любой величины получается умножением ее возможных значений на соответствующие вероятности и суммированием (интегрированием) по всем возможным состояниям. Обозначая усреднение чертой над буквой, мы можем записать формулу для среднего значения величины L

$$\bar{L} = \int L(r, v) d\omega = \int L(r, v) f(r, v) dr dv \quad (1.19)$$

Еще раз отметим, что статистическое усреднение освобождает нас от необходимости следить за изменением истинных значений физической величины $L(r(t), v(t))$ со временем для определения ее среднего значения. Более подробно изложенное в этом параграфе, мы рассмотрим в четвертой лекции при обсуждении метода Гиббса. Используем же эти результаты уже в следующей лекции, анализируя полученные Максвеллом данные о функции распределения молекул идеального газа по скоростям.

Итак, ясно, что выводы и предсказания о поведении макроскопических тел, которые позволяет делать статистическая физика, имеют вероятностный характер. Этим она отличается от классической механики, выводы которой имеют вполне однозначный характер (так считали до 60-х годов XX века). В макроскопических системах проявляются закономерности особого типа, совершенно не свойственные простым механическим системам и получившие название **статистических закономерностей**. Они проявляются при описании систем как целого. При отыскании статистических закономерностей необходимо находить среднее значение физических величин.

Возникает естественный вопрос, в какой мере задание среднего значения характеризует реальное значение этой величины. Ясно, что если отклонения величины от своего среднего значения достаточно малы, то всегда можно без большой погрешности заменить истинное значение вели-

чины ее средним значением. В качестве критерия отклонения от среднего значения нельзя брать среднее значение разности $L - \bar{L}$, т.е. $\overline{L - \bar{L}}$, поскольку она равна нулю

$$\overline{\Delta L} = \overline{L - \bar{L}} = \bar{L} - \bar{L} = 0.$$

Равенство нулю $\overline{\Delta L}$ означает, что отклонения L от \bar{L} в обе стороны случайны и происходят одинаково часто. В качестве критерия отклонения от среднего выбирают средний квадрат разности $\overline{\Delta L^2}$. Величину $\overline{\Delta L^2} = \overline{(L - \bar{L})^2}$ называют квадратичной флуктуацией, дисперсией

$$\begin{aligned} \overline{\Delta L^2} &= \overline{(L - \bar{L})^2} = \overline{L^2 - 2L\bar{L} + (\bar{L})^2} = \\ &= \overline{L^2} - 2\overline{L\bar{L}} + \overline{(\bar{L})^2} = \overline{L^2} - (\bar{L})^2 \end{aligned} \quad (1.20)$$

Относительную погрешность, которая будет совершена при замене L на \bar{L} , можно оценить по значению относительной

флуктуации $\delta_L = \frac{\sqrt{\overline{\Delta L^2}}}{\bar{L}}$. При этом оказывается, что для

системы, состоящей из N независимых частей, относительная флуктуация любой аддитивной величины L обратно

пропорциональна корню из N $\delta_L \approx \frac{1}{\sqrt{N}}$.

Ясно, что если разделять однородное тело на участки малой величины, то число таких частей будет пропорционально числу частиц (атомов, молекул) в теле. Поэтому из полученного результата следует, что относительная флуктуация всякой аддитивной величины L убывает обратно пропорционально корню из числа частиц. Поскольку число частиц макроскопического тела выражается огромными числами ($\sim 10^{23}$), то относительная флуктуация любой аддитивной величины практически оказывается равной нулю. Это означает, что вероятностные предсказания в статистической физике приобретают практически современно достоверный характер.

Дополнение.

Классическая механика позволяет рассчитать характеристики движение взаимодействующих тел (частиц) на основе второго закона Ньютона

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_j f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (Д1)$$

Здесь m_i - масса i -ой частицы; $f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ - сила взаимодействия между частицами с номерами i и j . Частицы движутся по определенным траекториям. С траекториями связаны такие характеристики, как координаты $\vec{r}_i(t)$, скорости

$$\vec{v}_i = \frac{d\vec{r}_i}{dt} \text{ и ускорение } \vec{a}_i = \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}.$$

При известных силах, действующих на i -тую частицу, заданных начальных условиях (координаты и скорости частицы в начальный момент времени) в механике Ньютона нет места неопределенности, вероятности, случайности, потому что интегрирование уравнения движения (Д1) однозначно позволяет найти скорости и координаты частицы в любой момент времени. Важно, что время t входит в уравнение движения (Д1) только через вторую производную. Потому второй закон Ньютона не меняется при замене t на $(-t)$, обратим во времени.

Наиболее отчетливо идею детерминизма сформулировал Лаплас в XVIII веке, который заявил, что если бы для каждой частицы Вселенной были заданы положения и скорости (начальные условия), то он мог бы установить их состояние в любое время в прошлом и будущем. Он полагал, что несовершенство наблюдений требует введения теории вероятностей. То есть "слабости человеческого разума мы обязаны появлением одной из самых тонких и искусных математических теорий науки о случае, или о вероятности".

Современная физика обычно использует не ньютоновское описание состояния в механике, а представление Гамильтона. При этом вводятся новые, обобщенные координаты (их обозначают \vec{q}_i) и обобщенные импульсы (\vec{P}_i). Они являются независимыми переменными. В простых задачах связь между теми и другими переменными простая: $\vec{q}_i = \vec{r}_i$, $\vec{P}_i = m_i \vec{v}_i$. Введение новых независимых переменных приводит к существо-

венному упрощению уравнений движения. Центральная величина динамики в представлении Гамильтона - энергия системы, записанная в этих переменных. Ограничимся рассмотрением консервативных систем, энергия которых не зависит явно от времени. Для них полная энергия системы E равна сумме кинетической энергии, зависящей только от импульсов и потенциальной энергии, зависящей только от координат. Эту энергию, записанную в координатах \vec{P}_i и \vec{q}_i , называют **функцией Гамильтона** или **гамильтонианом H** . Для системы из N взаимодействующих частиц она равна

$$H(\vec{P}, \vec{q}) = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} V(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) \quad (D2)$$

Здесь V - потенциальная энергия взаимодействия i -той и j -той частицы, которые связаны между собой силами $\vec{F}_i = -\text{grad}V$.

Теперь нетрудно убедиться, что определение для скорости частицы и второй закон Ньютона эквивалентны следующим выражениям

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_i}, \quad \frac{dP_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (D3)$$

Их называют **уравнениями Гамильтона** или **каноническими уравнениями движения**. При таком описании число независимых переменных и число уравнений удваивается, но сами уравнения движения упрощаются - это уравнение первого, а не второго порядка, как во втором законе Ньютона. Кроме того, решение уравнения (D3) удобно изображать **фазовой точкой** с координатами $\vec{q} = (\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N)$ и $\vec{P} = (P_1, P_2, \dots, P_N)$ в N -мерном пространстве, которое называют **фазовым пространством** и которым принято пользоваться при описании колебательных систем. С течением времени частицы системы, взаимодействуя друг с другом, меняют свое состояние, а фазовая точка будет двигаться в фазовом пространстве в соответствии с уравнениями движения (D3). В силу теоремы о единственности решения дифференциальных уравнений траектория движения фазовой точки не пересекается сама с собой.

**Элементы молекулярно - кинетической теории
идеальных газов**

Лекция № 2

Идеальный газ в состоянии равновесия

1. Молекулярно-кинетическая теория и модель идеального газа.
2. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.
3. Распределение молекул идеального газа по скоростям (распределение Максвелла).

1. Прежде чем обсуждать постановку и решение главной задачи статистической физики в общем виде, рассмотрим, как решалась более простая задача объяснения свойств идеального газа, с которой и начиналось становление статистической физики.

Молекулярно - кинетическая теория идеального газа - это первая попытка объяснить тепловые свойства веществ, исходя из характеристик движения частиц (атомов, молекул), составляющих эти вещества. Движение отдельных частиц определялось законами классической механики. Но в механике Ньютона нет понятий температуры T , энтропии S , количества теплоты Q . Поэтому необходимо было выдвинуть новые идеи, чтобы связать характеристики движения атомов, молекул вещества с этими термодинамическими величинами, отыскать им определение с точки зрения механики.

Идеальный газ обладает наиболее простыми тепловыми свойствами. В твердом и жидком состоянии частицы вещества (атомы, молекулы) взаимодействуют таким образом, что тела сохраняют свой объем, а в случае твердых тел еще форму. В газообразном состоянии силы взаимодействия между молекулами значительно меньше, так что газ заполняет полностью и равномерно весь предоставленный ему объем. Из опыта известно, что газ, предоставленный самому себе и находящийся в постоянных внешних условиях (например, в сосуде, стенки которого имеют постоянную температуру), приходит в состояние теплового равновесия - в нем устанавливаются постоянные температура и давле-

ние. При этом свойства газа не зависят от его предыстории - от того, в каком состоянии он был и каким образом он образовался в этом состоянии теплового равновесия. Из опыта также следует, что в состоянии теплового равновесия нет выделенных направлений, невозможно движение газа как целого, появление установившегося потока газа. Анализ этих опытных данных дает возможность сделать предположение о равномерном распределении молекул газа в пространстве и о равномерном распределении скоростей молекул по всем направлениям. Это и есть гипотеза молекулярно - кинетической теории - представление о том, что молекулы газа в состоянии теплового равновесия движутся хаотически и беспорядочно. Эта гипотеза приводит к необходимости использования новых понятий, в том числе и понятий теории вероятностей. О хаотическом движении частиц вещества говорят как о тепловом движении. В нем заключена с точки зрения молекулярно - кинетической теории природы теплоты и тепловых явлений..

Модель **идеального газа** хорошо известна. Идеальный газ представляет собой совокупность молекул, заключенных в сосуде; молекулы рассматриваются как материальные точки, подчиняющиеся законам классической механики; взаимодействие между молекулами отсутствует. Это одна из важнейших моделей в статистической физике. Не следует, однако, думать, что взаимодействие между молекулами идеального газа вообще отсутствует. Напротив, молекулы сталкиваются друг с другом и эти столкновения существенны для самого факта установления тепловых свойств газа. Но столкновения эти происходят настолько редко, что большую часть времени молекулы газа движутся как свободные частицы. Например, при стандартном атмосферном давлении молекулы 99,9% времени проводят в свободном полете и лишь 0,1% его в состоянии столкновений. Отметим, что состояние теплового равновесия газа в сосуде, не зависит от того, как сталкиваются молекулы. Зато после того как равновесие установилось, столкновения уже ничего не меняют. Именно поэтому имеет смысл рассматривать модель, в которой в состоянии теплового рав-

новесия молекулы не обладают размерами и вовсе не сталкиваются.

В следующем параграфе используем модель идеального газа и дадим простой вывод основного уравнения молекулярно - кинетической теории газа. Вычислим давление идеального газа не вводя понятия функции распределения, а используя представление о статистическом среднем.

2. Рассмотрим теперь, как на основе молекулярно-кинетической теории идеального газа вычислить давление газа. Молекулы газа движутся хаотически. Это беспорядочное движение молекул создает давление газа. Каждое отражение молекулы от стенки сообщает ей импульс. Совокупность этих импульсов проявляется как непрерывно действующая сила величиной $P \cdot S$ (P - давление, S - площадь стенки). Такая модель позволяет сделать количественные расчеты.

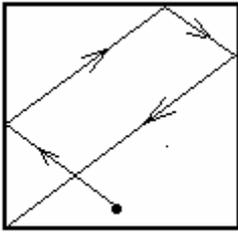


Рис. 2.1.

Пусть сосуд имеет форму куба с ребром l . Предположим, что стенка абсолютно гладкая, так что сталкивающаяся с ней молекула отражается абсолютно упруго. Выберем оси координат x, y, z параллельно ребрам куба. Будем пренебрегать столкновениями молекул друг с другом. Компоненты импульса данной молекулы не меняются по

величине при столкновениях ее со стенкой. Далее нетрудно сосчитать, сколько молекул ударится о стенку. Если расстояние между стенками l , то молекула, ударившись о стенку, придет к ней в следующий раз через время, равное $2l/v_x$, независимо от величин других компонент скорости. Следовательно, молекула в единицу времени сталкивается $|v_x| / 2l$ раз с одной из стенок, перпендикулярной оси x , где m - масса молекулы. В результате каждого столкновения стенка получает импульс $2mv_x$, направленный вдоль внешней нормали к стенке (зеркальное

отражение). Следовательно, усредненный по времени импульс, или, другими словами, сумма импульсов, переданных стенке одной молекулой в единицу времени, равна

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{mv_x^2}{\ell} \quad (2.1)$$

Поскольку сумма этих импульсов дает силу, действующую на стенку ($\frac{\Delta p}{\Delta t} = F$), то вклад каждой молекулы в давление равен сумме импульсов, деленной на площадь стенки l^2 ($P = \frac{F}{S}$; $S = l^2$; $V = l^3$). Суммируя подобные вклады от всех N молекул, получим выражение для давления в газе:

$$P = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N mv_{ix}^2 = \frac{N \cdot m}{V} \overline{v_x^2} \quad (2.2)$$

Здесь мы использовали понятие статистического среднего $\sum_{i=1}^N mv_{ix}^2 = N \cdot m \overline{v_x^2}$. Уравнение (2.2) можно записать по другому, введя понятия среднего квадрата скорости движения молекул $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$ и средней кинетической энергии молекул газа $\overline{\varepsilon} = m \frac{\overline{v^2}}{2}$. Поскольку молекулы газа летают хаотически, то "x - направление" для них ничем не отличается от других направлений. Поэтому

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad (2.3)$$

Так что $\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$, и формулу (2.2) можно переписать так:

$$P = \frac{N \cdot m}{V} \frac{\overline{v^2}}{3} = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon} \quad (2.4)$$

Мы учли, что $\frac{N}{V} = n$ - число молекул в единице объема.

Из (2.4) следует, что давление идеального газа равно $2/3$ средней кинетической энергии поступательного движения молекул, находящихся в единице объема.

Если умножить (2.4) на $V_{км}$ (объем киломоля) и учесть закон Авогадро $nV_{км} = N_A$, то оно примет вид

$$PV_{км} = \frac{2}{3} N_A \cdot \bar{\varepsilon} \quad (2.5)$$

Сравнив полученное уравнение с уравнением состояния идеального газа $PV_{км} = RT$, получим

$$\bar{\varepsilon} = \frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} kT \quad (2.6)$$

В (2.6) введена новая постоянная:

$$k = \frac{R}{N_A} \quad (2.7)$$

Она носит название постоянной Больцмана. Значение $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Соотношение (2.6) показывает, что температура идеального газа определяется средней кинетической энергией его молекул. Если газ одноатомный, то вся его энергия есть энергия поступательного движения. Из определения $\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2$, соотношения (2.3), (2.6) тогда следует, что средняя кинетическая энергия в одном направлении будет равна

$$\frac{\overline{mv_x^2}}{2} = \frac{\overline{mv_y^2}}{2} = \frac{\overline{mv_z^2}}{2} = \frac{kT}{2} \quad (2.8)$$

Каждая частица обладает тремя степенями свободы. Значит, на каждую степень свободы в идеальном газе одинаковых молекул полагается энергия $kT/2$. Это утверждение является частным случаем закона о распределении энергии по степени свободы.

Отметим еще, что, используя (2.6), можно ввести понятие среднеквадратичной скорости движения молекул $v_{cp.kв.}$

$$v_{cp.kв.} = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (2.9)$$

В модели идеального газа $v_{cp.kв.}$ - это та скорость, с которой должны бы летать все молекулы, чтобы давление в нем было таким, каким оно в действительности является.

Соотношение (2.4) называют основным уравнением молекулярно-кинетической теории газов. В уравнение (2.4) не входят никакие величины, которые зависели бы от природы газа. Это обстоятельство является естественным результатом пренебрежения взаимодействием между молекулами, лишаящего газ его “индивидуальности”. Можно подумать, что в выводе сделано одно важное упрощение: удары молекул считали упругими. В действительности же это предположение не меняет результат, зато делает вывод очень простым. Эта независимость результата от закона отражения является следствием теплового равновесия между газом и стенками сосуда, температура которых постоянна. От того, каким именно образом отражаются молекулы от стенки, окончательный результат - тепловое равновесие - не изменяется

Отметим, что все это получили из законов Ньютона, и гипотезы о том, что газ, предоставленный самому себе и находящийся в постоянных внешних условиях, приходит в состояние теплового равновесия, в котором молекулы газа летают хаотически, беспорядочно. Гипотезу о хаотическом движении молекул использовали, записывая соотношение (2.3) и считая, что среднее во времени воздействие молекул на стенки сосуда равно статистическому среднему.

3. В основное уравнение кинетической теории идеальных газов (2.4) входит средняя кинетическая энергия мо-

лекул $\bar{\varepsilon}$ или среднеквадратичная скорость $v_{ср.кв.} = \sqrt{v^2}$.

В действительности же различные молекулы газа движутся с различными скоростями. Благодаря взаимным столкновениям молекулы газа каким-то образом распределены по скоростям, так что среди них имеются как очень быстрые, так и очень медленные. Несмотря на полную хаотичность их движений, несмотря на случайный характер столкновений молекул и вызываемых ими изменений скорости, их распределение по скоростям, как показывают теория и опыт, оказывается не случайным, не произвольным, а вполне определенным. Оно оказывается однозначным и единственно возможным. И это не только не противоречит представлению о хаотичности тепловых движений в газе, но именно ею и обусловлено.

Для решения задачи о распределении молекул по скоростям Максвелл в 1859 г. впервые ввел в физику понятия вероятности, функции распределения. Мы не будем выводить формулу распределения Максвелла, а представим лишь некоторые очевидные соображения и обсудим следствия из распределения Максвелла.

Так как скорости движения молекул изменяются непрерывно, нужно говорить не о числе молекул, имеющих заданную скорость, а о числе молекул, имеющих скорость, близкую к данной (см. первую лекцию). Распределение скоростей молекул удобно представить таким образом. Возьмем декартову систему, по осям которой откладываем не координаты частиц, а проекции их скоростей (v_x, v_y, v_z) . В этом пространстве скоростей каждая точка соответствует молекуле со строго определенной скоростью (рис. 2.2), равной по величине длине радиусу вектора \vec{v} . Распределение точек в пространстве скоростей и будет соответствовать распределению молекул по скоростям. Обозначим через dn - число молекул в единице объема газа, скорости которых заключены в интервале скоростей между v и $v + dv$. Концы векторов скоростей этих молекул должны лежать внутри шарового слоя, заштрихован-

ного на рис 2.2. Так как в состоянии равновесия все направления движения молекулы в пространстве равноправны, распределение молекул должно быть изотропным - зависеть не от направления скорости \vec{v} , а только от ее величины, v или от квадрата ее. dn - это число точек, которые попадут внутрь шарового слоя. Величина dn будет пропорциональна как самой величине n (чем больше молекул в единице объема, тем больше их попадет в каждый интервал скоростей dv), так и самому объему этого шарового слоя, равного $4\pi v^2 dv$. Ясно также, что величина dn должна зависеть и от самой скорости. $dn \sim \varphi(v)$ одинаковых по величине интервалах dv , но при равных абсолютных значениях скорости число молекул будет различным, как неодинаково,

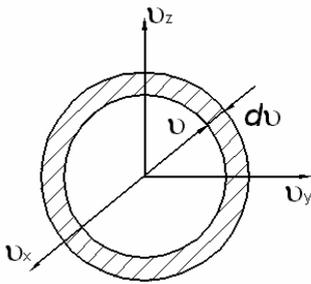


Рис. 2.2. например, число людей в интервале возраста от 99 до 100 лет и от 17 до 18 лет в задаче о

распределении населения по возрасту, хотя размеры интервалов в обоих случаях одинаковы. Так что

$$dn = n \cdot \varphi(v) \cdot 4\pi v^2 dv \quad (2.10)$$

Формулу (2.10) можно записать так

$$d\omega_v = \frac{dn}{n} = \varphi(v) \cdot 4\pi v^2 dv = f(v) dv \quad (2.11)$$

Это есть вероятность того, что молекула попадет внутрь шарового слоя, в состояние с данной скоростью, то есть вероятность того, что скорость молекулы идеального газа лежит в интервале от v до $v + dv$ в соответствии с определением (1.14) величина

$\frac{d\omega_v}{dv}$ и будет равна функции распределения $f(v)$ молекул

идеального газа по скоростям - доле молекул, скорости

которых лежат в единичном интервале скоростей вблизи скорости v . Вид функции распределения $f(v)$ был установлен Максвеллом.

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot v^2 e^{-mv^2/2kT} \quad (2.12)$$

При выводе этого распределения Максвелл использовал гипотезу о молекулярном хаосе, закон сохранения энергии и методы теории вероятностей.

Графически функция распределения молекул по скоростям представляется так

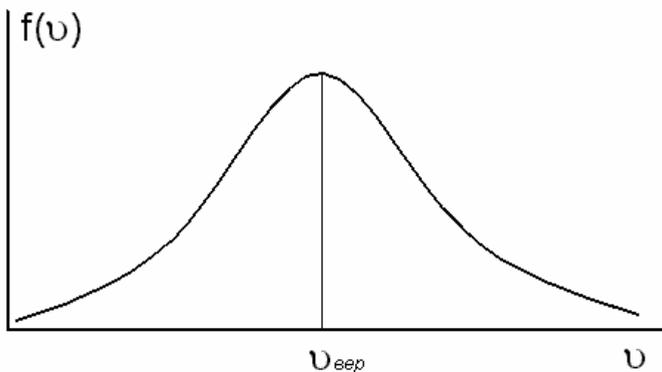


Рис.2.3.

Естественно, что $f(v)=0$ при $v=0$ и $v=\infty$ - число неподвижных атомов, как и число молекул, движущихся с очень большой скоростью, равно нулю.

Распределение зависит от температуры газа. При повышении температуры скорости молекул возрастают, и вся кривая смещается в сторону больших скоростей.

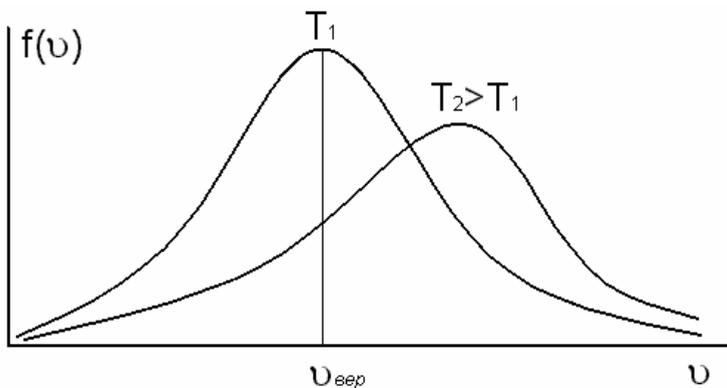


Рис.2.4.

Но площади под кривыми на рис.2.4 пропорциональны числу частиц в единице объема и не будут зависеть от температуры. Поэтому максимумы кривых при повышении температуры понижаются. Обратим также внимание на то, что в показателе степени в (2.12) стоит отношение $\frac{mv^2}{2kT}$, т.е. отношение кинетической энергии к величине kT , характеризующей среднюю энергию молекулы - (2.6).

Найденное распределение вероятностей различных состояний молекул по скоростям дает возможность рассчитать среднее значение различных величин, характеризующих свойства газа. Для того надо воспользоваться определением (1.19) и полученным выражением для функции распределения Максвелла. Тогда среднее значение любой физической величины для идеального L газа

$$\bar{L} = \int L(v) \cdot f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} L(v) \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \quad (2.13)$$

Конечно, верхний предел интегрирования в (2.13) мы указать не можем, но **подынтегральная** функция так быстро убывает с ростом скорости v , что не сделаем ошибки, заменив верхний предел на бесконечность

Для характеристики движения молекул в идеальных газах обычно пользуются тремя величинами скоростей:

а) Наивероятнейшая скорость

Из кривой на рис.2.3 видно, что существует такая скорость v_n , в интервале которой находится максимальная доля всех молекул. При этой скорости $f(v)$ имеет экстремум. Поэтому

$$f'(v) = 0. \quad 2v e^{-mv^2/2kT} \left(1 - \frac{mv^2}{2kT}\right) = 0$$

Решения $v=0$; $v=\infty$ мы уже обсуждали. Так что

$$v_n = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (2.14)$$

б) Средняя арифметическая скорость \bar{v} .

Среднее значение величины скорости молекул идеального газа \bar{v} найдем по определению из (2.13)

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (2.15)$$

При вычислении (2.15) мы воспользовались свойствами интеграла Пуассона.

Нижний предел интегрирования в (2.13) - наименьшее возможное значение скорости v , равное нулю. Верхний предел его значения мы не можем указать. Но подынтегральная функция так быстро убывает с ростом v , что не сделаем ошибки, заменив верхний предел на бесконечность.

в) Среднеквадратичная скорость $v_{ср.кв.}$

$$v_{ср.кв.} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (2.15)$$

Ее можно выразить еще так

$$v_{cp.kв.} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}},$$

так как $m N_A = \mu$ и $PV_{км} = RT$

Укажем, как еще можно записать выражения для распределения Максвелла. Наряду с распределением по скоростям (см. (2.10), (2.11)) можно записать также распределение по компонентам скоростей

$$dn_v = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \quad (2.16)$$

Переход к (2.16) соответствует преобразованию координат от полярных к декартовым ($4\pi v^2 dv = dv_x dv_y dv_z$). В (2.16) следует считать, что компоненты скорости изменяются в пределах от $-\infty$ до $+\infty$.

Распределение молекул может зависеть только от квадратов скоростей, но не от направлений скоростей - гипотеза о молекулярном хаосе в состоянии равновесия. Поэтому функция распределения $f(v)$ должна распадаться на произведение трех одинаковых функций от v_x, v_y, v_z соответственно. Так что (см. (1.17))

$$dn_v = dn_{v_x} \cdot dn_{v_y} \cdot dn_{v_z} \quad (2.17)$$

Где $f(v_x)$, например, равна

$$f(v_x) = \frac{dn_{v_x}}{n^{1/3} \cdot dv_x} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \quad (2.18)$$

Можно еще написать выражение, которое описывает распределение молекул по кинетическим энергиям, то есть определяет число молекул в единице объема, имеющих кинетическую энергию в интервале $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$. По-

скольку $\varepsilon = \frac{mv^2}{2}$, то из (2.12) следует

$$dn_\varepsilon = n \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^3} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (2.19)$$

В заключение отметим значение того решения, которое получил Максвелл. Ведь каждая из молекул газа сама является простой механической системой и подчиняется законам механики. Оказалось, что совокупность огромного числа молекул (идеальный газ) является системой, свойства которой можно объяснить, рассматривая ее, как целое; системой, качественно отличной от механических систем, состоящих из небольшого числа частиц.

Дополнение.

Необычайно сложными оказались вопросы, связанные с обоснованием статистической физики, на которые до сих пор нелегко ответить.

Классическая статистическая физика фактически возникла из рассмотрения того, как можно объяснить законы термодинамики на основе классической механики. Трудности в решении этой задачи связаны с совершенно различной ролью, которую играет время в термодинамике и классической механике. В соответствии с законами термодинамики изолированная система всегда будет стремиться прийти в состояние теплового равновесия или в состояние с максимальной энтропией, и если это состояние достигнуто, то система продолжает оставаться в этом состоянии, и все ее макроскопические параметры (P , T , ρ , ...) не будут меняться. Это означает, что в законах термодинамики существует "стрелка" - направление времени. Система движется к состоянию теплового равновесия. С другой стороны, как мы уже отмечали, выделенное направление времени в классической механике отсутствует; ее законы инвариантны по отношению к обращению знака времени. Если сменить t на $(-t)$ механическая система пройдет свой путь и в обратном направлении, и не существует возможности определить какое из двух этих движений является предпочтительным.

Больцман первым решал эту проблему. Он попытался доказать в 1872 г., что максвелловская функция распределения по скоростям является единственной функцией распределения для газов, находящихся в состоянии равновесия. Больцман ввел в

физику понятие термодинамической вероятности состояния системы и использовал гипотезу о молекулярном хаосе (сталкивающиеся частицы газа распределены случайным образом и корреляция между их координатами и скоростями отсутствует). Но в классической механике в то время не было места неопределенности, хаосу. Так что нужно было обосновать гипотезу о хаотическом движении молекул идеального газа или эквивалентный этой гипотезе постулат о равновероятности микроскопических состояний изолированной системы в состоянии равновесия (см. параграф 2 в первой лекции).

Эта проблема привлекла внимание математиков. Для ее решения они создали новую математическую дисциплину, которая называется эргодической теорией. Уже второе столетие физики и математики пытаются решить эту проблему.

Говоря здесь о проблемах статистической физики, мы исходим из того, что студентам нужно знать, что эти проблемы есть, что они очень сложны. В то же время не существует сомнений в справедливости статистической физики, выводы которой приводят к результатам, согласующимся с экспериментальными данными.

Лекция № 3

Явления переноса в идеальном газе

1. Введение.
2. Экспериментальные данные о диффузии, внутреннем трении, теплопроводности.
3. Понятие о средней длине свободного пробега молекул в газе.
4. Молекулярно – кинетическая теория явлений переноса.

1. В этом курсе рассматриваются задачи равновесной статистической физики. Только в лекции № 3 мы рассмотрим, как решается задача описания свойств идеального газа в состояниях, не сильно отличающихся от равновесных, а в лекции № 16 кратко рассмотрим постановку задачи об описании свойств систем вдали от равновесия. Следующим шагом после изучения равновесных состояний является рассмотрение неравновесных проблем, т.е. необратимых процессов, при которых имеет место отклонение системы от равновесия.

Очевидно, что свойства неравновесных систем, подвергающихся внешним воздействиям и эволюционирующим во времени, неизмеримо сложнее, чем свойства равновесных систем. Это видно хотя бы из бесконечного разнообразия внешних воздействий, которые могут нарушать равновесие в системе. При этом возможны два подхода к решению задачи – макроскопический (термодинамика необратимых процессов) и кинетический (неравновесная статистическая физика или физическая кинетика). В первом случае состояние системы задается макроскопическими параметрами - температурой, концентрацией и т.д. Ищутся законы их изменения в пространстве и времени. В первой части курса физики мы рассматривали, как термодинамика применяется для изучения неравновесных процессов в тех случаях, когда состояния системы не сильно отличаются от равновесного. Тогда исходят из того, что при малых отклонениях системы от термодинамического равновесия

возникающие потоки линейно зависят от термодинамических сил.

Кинетический подход основан на предположении, что система в любой момент времени может описываться некоей функцией распределения $f(p, q)$ (для классической статистики). Задача физической кинетики собственно и сводится к нахождению этой функции распределения. Уравнения, которым подчиняется эта функция распределения, называются кинетическими. Этот подход должен позволить рассчитать соответствующие коэффициенты – постоянные в опытных макроскопических соотношениях.

Эта лекция будет посвящена неравновесным явлениям в идеальных газах. Сначала представим экспериментальные данные о явлениях переноса в идеальных газах. Затем объясним эти явления с помощью кинетической теории газов в наиболее простом ее варианте, который использует понятие средней длины свободного пробега молекул. Представления молекулярно-кинетической теории, развитые в предыдущей лекции, применяются для описания наиболее простых необратимых процессов в идеальных молекулярных газах. Полученные результаты затем будут использованы для анализа неравновесных явлений в других идеальных газах: электронный газ в металлах, фононный газ в кристаллических твердых телах. Любой процесс переноса возникает вследствие неравновесности в системе, обуславливающей появление между частями системы результирующего потока частиц, энергии, импульса, ... Все они обусловлены столкновениями. Рассмотрение будет проводиться на языке классической физики, так как классическая теория процессов переноса яснее и проще квантовой.

2. Рассмотрим три явления: диффузию, внутреннее трение (или вязкость) и теплопроводность. Во всех трех явлениях происходит выравнивание свойств газа, если это свойство было первоначально неодинаковым в различных местах. Во всех трех случаях это осуществляется переносом некоторой величины из одной части газа в другую. В случае диффузии имеем дело с переносом массы определенного сорта газа; в случае вязкости - с переносом им-

пульса; в случае теплопроводности - с переносом тепла. Поэтому часто эти явления объединяют под общим названием - **явления переноса**.

а) Диффузия.

Если к газу, заполняющему некоторый объем, добавить примесь другого газа так, чтобы при одинаковых во всем объеме давлении и температуре концентрация примеси в

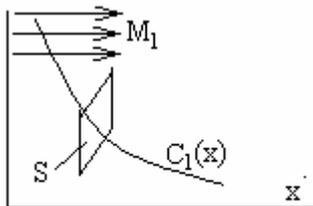


Рис. 3.1

одной части была выше, чем во всех других, то как показывает опыт, через некоторое время примесь распространится по всему объему, и смесь газов станет однородной. Обозначим через C_1 - концентрацию газа N_1 в смеси газов. На

рис.3.1. показано, что состав этого газа меняется по оси X . Опыт показывает, что в этом случае возникает перенос массы этого газа M_1 . Если обозначить через S - площадь поверхности, через которую будет двигаться поток газа, то

$$\frac{\Delta M_1}{\Delta t} = -DS \frac{\Delta C_1}{\Delta x} \quad (3.1)$$

Это так называемый первый закон Фика. D - коэффициент диффузии.

Поток вещества, т.е. масса диффундирующего вещества, проходящего в единицу времени, пропорциональна градиенту концентрации этого газа, величине площади, перпендикулярной направлению потока. Знак минус говорит о том, что поток направлен в сторону, противоположную градиенту концентрации. Из того факта, что скорости молекул газа велики, следует, что как будто диффузия должна бы произойти быстро. Опыт же показывает, что она длится сутками.

б) Вязкость (внутреннее трение).

Равновесие газа может быть нарушено тем, что одной из его частей сообщена скорость течения, отличающаяся от скорости течения соседних частей. И в этом случае, благодаря переносу импульса (количества движения) от быстро двигающихся к медленнее двигающимся частям газа, скорость течения станет через некоторое время одинаковой во всех его частях. Причиной выравнивания скоростей течения отдельных участков газа является тепловое движение молекул. Передача импульса от одного слоя газа к другому эквивалентна возникновению силы трения между слоями. Из опыта следует, что

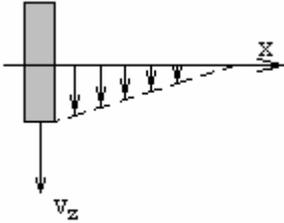


Рис. 3.2

Равновесие газа может быть нарушено тем, что одной из его частей сообщена скорость течения, отличающаяся от скорости течения соседних частей. И в этом случае, благодаря переносу импульса (количества движения) от быстро двигающихся к медленнее двигающимся частям газа, скорость течения станет через некоторое время одинаковой во всех его частях. Причиной выравнивания скоростей течения отдельных участков газа является тепловое движение молекул. Передача импульса от одного слоя газа к другому эквивалентна возникновению силы трения между слоями. Из опыта следует, что

$$F = -\eta S \frac{\Delta v_z}{\Delta x} \quad (3.2)$$

η - коэффициент вязкости.

в) Теплопроводность

Если какую-то часть газа нагреть, то равновесие будет нарушено - возникнет поток тепла.

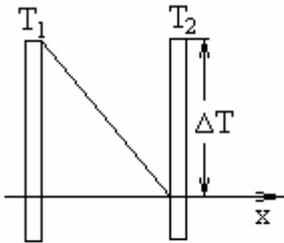


Рис. 3.3

Опытным путем установлен

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\lambda S \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (3.3)$$

закон Фурье - тепло течет в направлении убывания температуры. λ - коэффициент теплопроводности. Общим для всех явлений является то, что они протекают медленно, хотя

все они происходят благодаря быстрым движениям молекул; явления в широких пределах не зависят от давления.

3. Когда отклонения системы газа от состояния равновесия невелики, то можно использовать представления простой молекулярно-кинетической теории для объяснения явлений переноса. Необходимо еще ввести понятие средней длины свободного пробега молекул в газе, чтобы описать столкновения между молекулами.

В течение большей части времени молекулы в газе

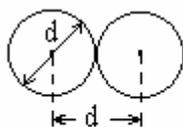


Рис.3.4

двигутся как свободные, практически не взаимодействуя друг с другом. Молекулы вступают во взаимодействие лишь на короткие промежутки времени, на период их взаимных столкновений. Под столкновением будем понимать те случаи, когда молекулы проходят настолько

близко друг от друга, что взаимодействие между ними существенно меняет характер их движения, т.е. скорости их существенно меняются по величине и по направлению.

Минимальное расстояние, на которое сближаются центры 2-х молекул, называют **эффективным диаметром** молекулы d . Столкновения в газе происходят беспорядочно, хаотически. Поэтому и путь, проходимый молекулой между двумя последовательными столкновениями, может быть самым разнообразным. Можно, однако, ввести понятие о некоторой средней величине длины пробега молекул газа между столкновениями. Это расстояние называют

длиной свободного пробега молекул (l).

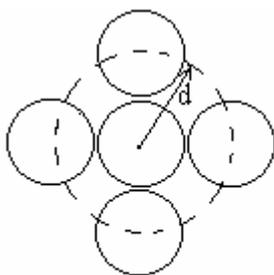


Рис.3.5

Рассмотрим две сталкивающиеся молекулы, из которых одну будем считать неподвижной. Если рассматривать молекулы как шарики с эффективным диаметром d (рис.3.4), то, чтобы произошло столкновение их, наибольшее расстояние между центрами шаров должно быть не больше d (рис.3.5) - наибольшее расстояние на котором они могут еще коснуться

41

шее расстояние на котором они могут еще коснуться друг друга. Поэтому площадь такой “мишени” (она показана пунктиром на рис.3.5)

$$\sigma = \pi \cdot d^2$$

Поэтому на пути в 1 м данная молекула столкнется со всеми теми, которые находятся в цилиндре с площадью основания σ и длиной 1 м. Объем такого цилиндра равен σ (м³) и число молекул в нем - $n \cdot \sigma$ ($n = \frac{N}{V}$ - число молекул в единице объема). Таким образом, на пути в 1м молекула испытает $n\sigma$ столкновений. Поэтому длина свободного пробега

$$l = \frac{1}{n\sigma} \quad (3.4)$$

Если учесть, что движется не только рассматриваемая молекула, но и те молекулы, с которыми она сталкивается, то (3.4) изменится в $1/\sqrt{2}$ раз

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad (3.5)$$

Из (3.5) видно, что l зависит только от плотности газа. И поскольку при данной температуре для газа

$$P = n k T, \text{ то } l \sim 1/P$$

Оценим величину l . При атмосферном давлении и температуре 0°С в 1м³ газа содержится $\frac{N_A}{22,4} \cong 2,7 \cdot 10^{25}$ молекул. Если принять d равным 10^{-10} м, то получим

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3,14 \cdot 10^{-20} \cdot 2,7 \cdot 10^{25}} \cong 10^{-6} \text{ м}$$

Эта величина не является малой, потому что ее сравнивать надо с размером молекулы (10^{-10} м).

4. Элементарное количественное рассмотрение явлений переноса в газах может теперь быть дано на основе концепции длины свободного пробега. Необходимые соотношения получим примерно из тех же соображений, что

и в лекции 2 при выводе основного уравнения молекулярно-кинетической теории газов.

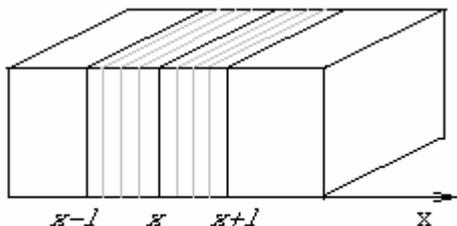


Рис. 3.6

Будем считать, что молекулы в газе движутся только по 3-м взаимно перпендикулярным направлениям x , y , z (по $\frac{N}{3}$ молекул в каждом направлении). В состоянии теплового равновесия число молекул, движущихся по оси x и проходящих через поперечное сечение в точке x , выбранного нами мысленно параллелепипеда, равно нулю. Если газ не находится в равновесии, то это означает, что число молекул в единице объема n и средние скорости движения молекул \bar{v} будут разными в разных точках координатной оси x . Чтобы вычислить количество молекул, проходящих через площадку S в точке x , необходимо сосчитать, сколько их пролетает слева направо ΔN_+ через эту площадку и справа налево ΔN_- за время dt . Для этого выделим слева и справа на расстоянии средней длины свободного пробега l еще два сечения в точках $x-l$ и $x+l$. В этих сечениях молекулы, пролетающие слева и справа сквозь площадку S , испытывают по определению последние столкновения перед пролетом через площадку S в точке x . Поэтому концентрации молекул n и средние скорости \bar{v} их в обоих заштрихованных объемах будут неизменны. За время dt слева направо через площадку S в точке x пройдет молекул

$$\Delta N_+ = \frac{1}{6} S \Delta t (n\bar{v})_{x-l} \quad (3.6)$$

$\frac{1}{6}$ - потому что такая часть молекул летит в одном направлении;

$nV_{защитр.}$ - полное число молекул в заштрихованном объеме: $V_{защитр.} = l \cdot S$; $l = \bar{v} \Delta t$. Отсюда и получается (6).

Аналогично можно получить соотношение и для молекул, летящих в противоположном направлении по оси x - ΔN_- .

$$\Delta N_- = \frac{1}{6} S \Delta t (n\bar{v})_{x+l} \quad (3.7)$$

Тогда результирующий поток молекул в направлении x будет равен

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = \frac{S}{6} [(n\bar{v})_{x-l} - (n\bar{v})_{x+l}] \quad (3.8)$$

Или, переходя от конечных разностей к бесконечно малым, получим простое кинетическое уравнение

$$\frac{dN}{dt} = -S \frac{l}{3} \frac{d(n\bar{v})}{dx} \quad (3.9)$$

При выводе (3.9) мы учли, что $y_{x-l} - y_{x+l} = -2 \cdot l \frac{dy}{dx}$

Применим полученное общее уравнение (9) для описания трех явлений переноса.

а) Диффузия.

В этом случае температура газа постоянна, а меняется лишь $n = n(x)$. Тогда из (3.9)

$$\frac{dN}{dt} = -S \frac{l\bar{v}}{3} \frac{dn}{dx} = -D \cdot S \frac{dn}{dx} \quad (3.10)$$

Умножим это уравнение на m - массу молекулы газа. $N \cdot m = M$ - масса газа, а $n \cdot m = C$ - его концентрация. Тогда

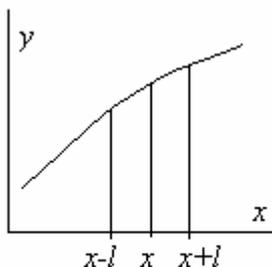


Рис. 3.7

$$\frac{dM}{dt} = -D \cdot S \frac{dC}{dx} \quad (3.11)$$

Сравнивая (3.11) с (3.1), видим, что это закон диффузии. При этом мы выразили коэффициент диффузии D через молекулярные постоянные

$$D = \frac{l\bar{v}}{3} \quad (3.12)$$

Поскольку $D \sim \frac{1}{P}$, а $C \sim n \sim P$,

то ясно, что диффузионный поток не зависит от давления.

б) Вязкость (диффузия избыточного импульса).

Перпендикулярно к направлению диффузии молекулы получают дополнительную скорость v_z (см.рис.3.2). Температура газа постоянна. Умножим основное уравнение (3.9) на mv_z - величину дополнительного импульса, получаемого молекулой газа. Тогда $mv_z \cdot N$ - это импульс, получаемый всем газом в направлении Z . Тогда левая часть (3.9) примет вид

$$\frac{d(mv_z \cdot N)}{dt} = \frac{dP_z}{dt} = F_{\text{трения}} \quad - \text{ в соответствии}$$

со вторым законом Ньютона. А правая часть запишется так -

$$S \cdot \frac{l\bar{v}}{3} m \cdot n \frac{dv_z}{dx}.$$

Поскольку $m \cdot n = \rho$ - плотность газа, то окончательно можно записать

$$F = -S \frac{l\bar{v}}{3} \rho \frac{dv_z}{dx} \quad (3.13)$$

Или, сравнивая с опытным законом (3.2), получим для коэффициента вязкости

$$\eta = \frac{l\bar{v}}{3} \cdot \rho \quad (3.14)$$

Так как при $T = \text{const}$ $\eta \neq f(P)$, то сила трения от давления зависеть не будет. Объяснить это можно и так. Чем меньше давление в газе, тем меньше N - число молекул в единице объема, участвующих в переносе импульса. Одновременно растет средняя длина свободного пробега $l \sim 1/P$, а значит и различие в импульсах, переносимых одной молекулой в противоположных направлениях. В итоге суммарный импульс (сила трения за единицу времени), переносимый молекулами при данном перепаде скорости от давления зависеть не будет.

в) Теплопроводность (диффузия энергии)

Каждая молекула передает избыточную энергию

$$\frac{kT}{2}, \text{ а все вместе - энергию } Q = N \frac{kT}{2}. \text{ Поэтому, умножив (3.9) на } k \frac{T}{2},$$

получим уравнение теплопроводности

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{l\bar{v}}{3} S \cdot n \frac{3}{2} k \frac{dT}{dx} \quad (3.15)$$

с коэффициентом теплопроводности λ

$$\lambda = \frac{l\bar{v}}{3} n \cdot \frac{3}{2} k = \frac{1}{3} \rho \bar{v} l \cdot C_V \quad (3.16)$$

Здесь мы учли, что $kN_A = R$ и что $\frac{3}{2} \frac{R}{\mu} = C_V$ - удельная теплоемкость идеального газа. Из (3.15) и (3.16) следует, что поток тепла от давления в газе не зависит, так как

$$\lambda \sim l \cdot n \sim \frac{1}{P} \cdot P \neq f(P).$$

Таким образом, используя простую кинетическую теорию газа, мы смогли дать описание явлениям переноса, выразили коэффициенты диффузии, вязкости, теплопроводности через молекулярные постоянные, объяснили зависимость этих явлений от температуры и давления. Из полученных соотношений нетрудно установить и взаимную

связь коэффициентов диффузии, вязкости и теплопроводности.

При изучении нестационарной теплопроводности вводится еще один коэффициент, характеризующий явление теплопроводности - **удельная температуропроводность** (a). По определению

$$a = \frac{\lambda}{\rho c} \quad (3.17)$$

где λ - коэффициент теплопроводности,

ρ - плотность вещества,

$c = \frac{C}{\mu}$ - его удельная теплоемкость.

Величина a измеряется в тех же единицах, что и коэффициент диффузии D - $\frac{m^2}{c}$.

Дополнение.

*Нам хотелось бы указать на то, как изменялось отношение к принципиальной возможности точного описания состояния частиц в классической механике. По существу практически в любой книге по статистической физике (механике) сказано, что составляя уравнения движения частиц, входящих в систему, и интегрируя их, **в принципе** можно получить исчерпывающие сведения о системе.*

Вначале приведем высказывание Дж. Максвелла - одного из создателей статистического метода. "Здесь мне хотелось бы отметить, что принимая статистический метод, в котором рассматривается лишь среднее число групп молекул, выбранных в соответствии со значением их скоростей, мы отказываемся от точного метода, в котором прослеживается движение каждой индивидуальной молекулы при всех ее столкновениях. Поэтому возможно, что хотя полученные нами результаты и будут хорошо описывать наблюдаемые факты, пока мы рассматриваем поведение газа в целом, они окажутся бесполезными, когда мы настолько разовьем свои способности и усовершенствуем инструменты наблюдения, что сможем обнаруживать каждую отдельную молекулу и прослеживать весь ее путь."

А теперь - заявление, с которым выступил в 1986 г. Д.Лайтхилл, бывший в то время президентом Международного союза теоретической и прикладной механики. “Здесь я должен остановиться и снова выступить от имени широкого всемирного братства тех, кто занимается механикой. Мы все глубоко сознаем сегодня, что энтузиазм наших предшественников по поводу великолепных достижений ньютоновской механики побудил их к обобщениям в этой области предсказуемости, в которые до 1960 г. мы все охотно верили, но которые, как мы теперь понимаем, были ложными. Нас не покидает коллективное желание признать свою вину за то, что мы вводили в заблуждение широкие круги образованных людей, распространяя идеи о детерминизме систем, удовлетворяющих законам движения Ньютона - идеи, которые как выяснилось после 1960 г., оказались неправильными.”

II. Элементы классической статистики

Лекция № 4 Метод Гиббса

1. Постановка задачи.
2. Фазовое пространство, функция распределения.
3. Метод ансамблей Гиббса.
4. Микроканоническое, каноническое, большое каноническое распределение.

1. Изложим общий статистический метод, предложенный Гиббсом для объяснения физических свойств макроскопических систем, находящихся в состоянии равновесия.

Если мы хотим объяснить наблюдаемые на опыте

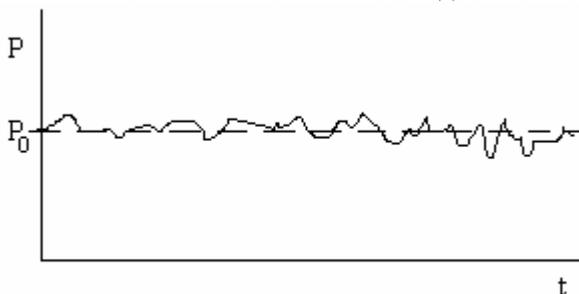


Рис. 4.1.

свойства, то должны проанализировать их происхождение, обратившись к составляющим систему частицам. Рассмотрим это на примере давления идеального газа на стенку сосуда. Газ находится в состоянии равновесия. Прибор (манометр) будет показывать определенное давление P_0 . С микроскопической точки зрения давление на стенку представляет собой силу, действующую на нее со стороны молекул газа. Сила эта зависит от положения молекул, и, поскольку молекулы движутся, она является быстро изменяющейся функцией времени. Изменения

давления в ту или другую сторону (флуктуации) определяют зависимость $P(t)$ - см. рис. 4.1.

Всякое измерение занимает некоторое время. При измерении давления за определенный промежуток времени результаты измерения дают среднее во времени значение давления. Это среднее значение и характеризует состояние теплового равновесия.

Сформулируем этот результат в более общем виде. В классической статистике состояние системы определяется так же как и в классической механике заданием координат и импульсов всех ее частиц. В статистике принято обозначать координаты частиц буквой q и пользоваться импульсами p , а не скоростями v . Пусть система состоит из N частиц. Ее состояние определяется заданием $6N$ переменных - $3N$ координат \vec{q}_i ($i=1,2,\dots,N$) и $3N$ импульсов \vec{p}_i . Совокупность всех этих переменных сокращенно будем обозначать (q, p) . $6N$ координат и импульсов всех частиц системы определяют **микросостояние** системы. Если заданы законы взаимодействия частиц с внешними телами, окружающими систему, то интегрируя уравнения движения (в форме Ньютона или Гамильтона), находим зависимость всех координат и импульсов q и p от времени, а, следовательно, и любой физической величины L , зависящей от координат и импульсов всех частиц системы. Далее в соответствии с гипотезой, которая обсуждалась во введении, наблюдаемое значение величины L должно быть некоторым средним по времени $L_{набл} = L_{средн.по\ время}$. Для системы, находящейся в состоянии теплового равновесия, предполагается, что $L_{средн.по\ время}$ не зависит от начального момента времени. Так что можно произвести усреднение по бесконечному интервалу времени и рассчитать эту величину.

$$L_{средн.по\ времени} = \frac{1}{T \rightarrow \infty} \int_0^T L[q\{t\}, p\{t\}] dt \quad (4.1)$$

Практическая неосуществимость этой программы создателям классической статистической физики Максвеллу,

Больцману, Гиббсу была очевидна (“поэтому они и пошли другим путем”). Ведь необходимо было составить, решить огромное количество дифференциальных уравнений, да еще знать столько же начальных условий - координаты и проекции импульсов всех частиц в начальный момент времени. Напомним, что например, в 1 см^3 газа находится $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул. Поэтому уже в молекулярно-кинетической теории газа в лекции № 2 предполагали, что средний квадрат импульса молекулы можно выразить через средний квадрат импульсов всех молекул в данный момент времени. То есть, допускали, что **среднее по времени совпадает со статистическим средним**. Для идеальных газов такое допущение представляется естественным, учитывая гипотезу о том, что молекулы газа движутся хаотически и беспорядочно.

Таким образом, в статистической физике главная задача заключалась в том, чтобы найти метод определения средних по времени для любых физических величин, не прибегая к явному вычислению координат и импульсов всех частиц системы в зависимости от времени. Общий метод был предложен Гиббсом. Он основан на идее о том, что вместо точного определения координат и импульсов каждой частицы в зависимости от времени, необходимого для вычисления временных средних (4.1), находить вероятность того, что система находится в определенном микросостоянии. Найденную вероятность микросостояния можно использовать для вычисления статистических средних, предполагая, что они совпадают со средними по времени. По существу Максвеллом эта идея была реализована для частного случая распределения молекулы идеального газа по скоростям (см. лекцию № 2).

2. К важнейшим в статистической физике понятиям вероятности микросостояния и функции распределения можно прийти, введя понятие **фазового пространства**. В статистике принята “геометрическая” терминология. Будем считать, что мгновенные значения каждой координаты (импульса) каждой частицы откладываются на своей

координатной оси. Система координат, образованная этими осями, будет характеризовать некоторое воображаемое математическое пространство. Его называют фазовым или Γ - пространством. Его размерность равна удвоенному числу степеней свободы. Мгновенное состояние системы в фазовом пространстве (микросостояние) изображается фазовой точкой, которая задает в данный момент времени состояние всех частиц системы, т.е. положение их в пространстве и их импульсы. Изменение состояния системы с

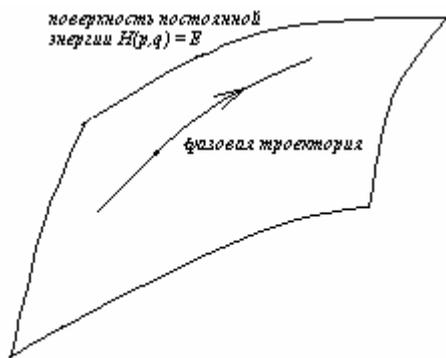


Рис. 4.2.

течением времени изображается в фазовом пространстве кривой $q_i(t), p_i(t)$, которая называется **фазовой траекторией**. Следовательно, микросостояния образуют непрерывную совокупность точек в фазовом пространстве. Для консервативных систем, например, энергия является постоянной, поэтому фазовая траектория в этом случае должна лежать на поверхности постоянной энергии. (рис.4.2).

Когда система находится в равновесии и ее макроскопические параметры (например, P, V, T) остаются постоянными, с микроскопической точки зрения ее состояние не фиксировано (все координаты q и импульсы p всех частиц зависят от времени), и поэтому нельзя точно сказать, в каком микросостоянии находится система. Возможно оп-

ределить лишь вероятности для совокупности всех возможных микросостояний системы.

Для этого фазовое пространство делится на **микроячейки (элементы) одинаковой величины**, размер которых мал по сравнению с характерными p и q , но еще велик настолько, что в каждом помещается много точек, изображающих состояние системы. Каждая микроячейка характеризует определенное микросостояние. Указание микросостояния напомним задает пространственные координаты и импульс каждой частицы в системе с точностью до определенных, зависящих от размеров микроячейки (dp, dq) , пределов.

Однако, физически измеримым состоянием системы частиц является **макросостояние**. Для него несущественно, какие именно частицы занимают те или иные определенные ячейки. Вследствие этого макросостояние охватывает все те распределения по микроячейкам фазового пространства, которые представляют одно и то же физическое состояние. Тогда вероятность $d\omega$ того, что при наблюдении системы мы обнаружим ее в данной ячейке фазового пространства будет пропорциональна объему микроячейки $d\Gamma = dq dp$ и плотности распределения точек в фазовом пространстве (см. также введение и лекцию № 2)

$$d\omega(q,p) = f(q,p) dq dp \quad (4.2)$$

где q и p - вся совокупность координат и импульсов частиц системы; $d\omega$ - вероятность обнаружения системы в элементе объема $dq dp = d\Gamma$ ее фазового пространства; $f(q,p)$ - называется плотностью распределения вероятности в фазовом пространстве или функцией распределения (задача статистической физики и заключается в отыскании вида этой функции).

Функция распределения должна удовлетворять условию нормировки

$$\int f(q, p) dq dp = 1 \quad (4.3)$$

Интеграл берется по всему фазовому пространству. (4.3) выражает тот факт, что сумма вероятностей всех

возможных состояний равна единице. То есть, если мы “пройдем” по всему фазовому пространству, то обязательно в одном из состояний обнаружим нашу систему.

3. С именем Гиббса связан принципиальный момент в проблеме вычисления средних значений физических величин. Вместо временного усреднения (4.1) в рамках одной системы он предложил рассматривать совокупность большого числа одинаковых систем - ансамбль систем. Средние значения физических величин в определенный момент времени определяются по этой совокупности систем, по ансамблю. Ансамбль - это мысленная конструкция, характеризующая в данный момент времени свойства реальной системы, которые проявляются в ней с течением времени. То есть, каждая система из ансамбля является точной копией реальной системы в одном из ее допустимых состояний в различные моменты времени. Каждая система из ансамбля Гиббса изобразится точкой фазового пространства, а весь гиббсовский ансамбль систем можно представить в виде “облака” точек в фазовом пространстве. Это распределение точек эквивалентно заданию ансамбля. В пределе, когда каждая область содержит много точек, это облако можно считать непрерывной средой с плотностью $f(q,p)$ в фазовом пространстве. Так как число точек в ансамбле произвольно, то $f(q,p)$ нормирована условием (4.3).

Еще раз. Прием, предложенный Гиббсом, состоит в том, что вместо того, чтобы следить за движением одной точки, характеризующей состояние системы, в фазовом пространстве с течением времени, мы представляем себе множество точек, распределенных в Γ -пространстве с плотностью $f(q,p)$. Это значит, что мы должны представить себе множество экземпляров одной и той же физической системы. Например, если мы изучаем поведение газа в сосуде, то должны себе представить огромное число сосудов с газом, если рассматриваем свойства кристалла, то представляем себе огромное количество кристаллов и т.д. Все это большое число экземпляров - копии исходной

физической системы, и они находятся в одинаковых с ней внешних условиях. Если представим мысленно все эти копии вместе, но так, что вокруг каждой останется воображаемая граница, то это и будет ансамблем.

Такая мысленная совокупность тождественных (с точки зрения внешних условий), не взаимодействующих друг с другом систем, называется ансамблем Гиббса. Различные системы ансамбля отличаются друг от друга микросостояниями. Считаем, что в ансамбле представлены все возможные микроскопические состояния, совместимые в данными внешними условиями, в которых находится реальная изучаемая система. Можно рассмотреть различные ансамбли, соответствующие разным внешним условиям, разным условиям взаимодействия системы с окружающей средой. У каждого типа ансамбля, представляющего реальную систему, находящуюся в определенных внешних условиях, будет своя функция распределения.

Идея Гиббса соответственно заключается в том, что ансамбль представляет систему в том смысле, что усреднение по ансамблю для величины L дает в точности средние значения ее \bar{L} для системы. В подходе Гиббса временные средние в пределе одной единственной системы заменяются средними по ансамблю (по фазовому пространству), которые являются средними по всем системам в ансамбле

$$L_{\text{наблюд. на опыте}} = \bar{L}_{\text{среднее по времени}} = L_{\text{среднее по фазовому пространству}} = \bar{L}$$

Это равенство называется еще **эргодической** гипотезой.

Теперь, если функция распределения системы $f(q,p)$ известна, то наблюдаемое значение любой физической величины L может быть определено как статистическое среднее по ансамблю Гиббса

$$\bar{L} = \int L(q, p) f(q, p) dq dp \quad (4.4)$$

В качестве примера определим среднее значение энергии E системы, содержащей N частиц. В классической механике энергия системы задается функцией Гамильтона $H(q,p)$, представляющая собой сумму кинетической и потенциальной энергии всех частиц системы

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V(q_{1,2,\dots,3N}) \quad (4.5)$$

Здесь p_i - импульс i -ой частицы; m_i -ее масса; V - потенциальная энергия, которая включает как энергию взаимодействия частиц друг с другом, так и потенциальную энергию во внешних силовых полях. И среднее значение энергии E равно

$$U = \bar{E} = \bar{H} = \int H(p, q) f(p, q) dq dp \quad (4.6)$$

Итак, основным положением метода Гиббса является следующее. В состоянии термодинамического равновесия поведение макроскопической системы, характеризуемое средними по времени физическими величинами, может быть представлено распределением по статистическому ансамблю, имитирующему эволюцию этой системы. В результате усреднение по ансамблю Гиббса позволяет описать измеряемые в эксперименте, средние по времени. Условия проведения эксперимента, состояние физической системы задаются (моделируются) выбором соответствующего статистического ансамбля.

4. Статистический ансамбль определяется функцией распределения, которая и характеризует его.

Естественно, что классификация ансамблей в статистической физике соответствует классификации систем в термодинамике.

Изолированной системе в термодинамике соответствует **микроканонический ансамбль** в статистике. Воображаемые границы, разделяющие системы, входящие в

этот ансамбль, непроницаемы ни для каких физических воздействий - нет обмена ни энергией, ни веществом. Все системы ансамбля имеют одну и ту же энергию E .

Энергия системы постоянна, так что ее можно положить равной величине E с определенным отклонением в пределах ΔE . Этим задаются макроскопические внешние условия ($E \leq H(p,q) \leq E + \Delta E$). Совокупность микроскопических состояний, удовлетворяющих данным условиям, образует в фазовом пространстве тонкий слой, который при $\Delta E = 0$ вырождается в поверхность постоянной энергии (см. рис. 4.2). Только для этих состояний **вероятность отлична от нуля и одинакова для всех - все микросостояния изолированной системы равновероятны**. Это утверждение в статистике называют еще принципом или постулатом равновероятности. Так как $d\omega = fdq dp = fd\Gamma$, а $f = const$ для микроканонического распределения, то

$$\omega = \int fd\Gamma = const \cdot \Delta\Gamma \quad (4.7)$$

И получаем, что вероятность обнаружения любой системы этого ансамбля в некотором элементе объема фазового пространства $\Delta\Gamma$ пропорциональна величине $\Delta\Gamma$.

Микроканоническое распределение само по себе применяется редко, так как вычисление объема фазового пространства, доступного для изолированной системы представляет большие трудности. И, конечно, на опыте изолированные системы встречаются не часто. **Однако, теоретически микроканонический ансамбль важен и считается основным, исходным в статистике**, потому что другие ансамбли можно свести к нему, включив изучаемую систему в другую большую систему, которую уже можно считать изолированной.

Закрытой системе в термодинамике, находящейся в тепловом равновесии с окружающими телами, в статистике соответствует **канонический ансамбль**.

Пусть система находится в тепловом контакте с термостатом, имеющим температуру T . Поэтому температура системы постоянна и равна температуре термостата. Такой системой может быть часть большой изолированной

системы. Представление о системе, находящейся в тепловом взаимодействии с термостатом, более соответствует реальным условиям, чем модель изолированной системы.

Ансамбль систем, соответствующий таким условиям, называется **каноническим**. Функция распределения для канонического ансамбля была найдена Гиббсом в 1901 г.

$$f(p, q) = A \cdot e^{-\frac{E(p, q)}{\theta}} \quad (4.8)$$

где $E(q, p)$ - энергия системы как функция его координат и импульсов всех частиц.

Положительную величину θ Гиббс назвал модулем канонического распределения. Он характеризует свойства термостата и имеет размерность энергии. θ называют еще статистической температурой, потому что θ обладает такими же свойствами, как и абсолютная температура T в термодинамике. Чтобы установить связь между θ и T , нужно найти числовое выражение энергетических единиц через градусы: $\theta = kT$, где k - переходный множитель, связывающий джоули с градусами. Этот множитель является универсальной постоянной, численное значение которой может быть получено только из опыта. Величина k получила название постоянной Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$.

Коэффициент пропорциональности A , независимый от (q, p) - координат и импульсов всех частиц системы, определим из условия нормировки (см. также введение и лекцию №2).

$$\int f(p, q) dq \cdot dp = A \int e^{-E(q, p)/kT} dq \cdot dp = 1$$

$$\text{Отсюда} \quad A = \frac{1}{\int e^{-E(q, p)/kT} dq \cdot dp}.$$

Обратная ей величина $Z = 1/A$, занимает в статистической физике особое место. В классической статистике ее называют **статистическим интегралом**.

$$Z = \int e^{-E(q,p)/kT} dq \cdot dp \quad (4.9)$$

Величина Z зависит кроме температуры T от объема V . С учетом этого функция распределения для канонического ансамбля Гиббса запишется в таком виде

$$f(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-E(q,p)/kT} \quad (4.10)$$

Видно, что вероятность микросостояния $d\omega = f(q, p) dq dp$ для канонического ансамбля одна и та же для любых наборов значений q и p , реализующих данное значение энергии системы E . Все состояния с данной энергией равновероятны. Но энергия может принимать различные значения.

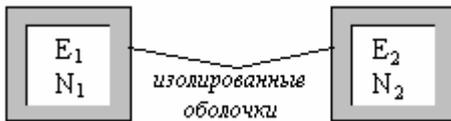
Каноническое распределение может быть выведено из микроканонического, рассматривая систему как часть большой изолированной системы и считая ее (малую часть) квазинезависимой, т.е. пренебрегая энергией ее взаимодействия с окружающими частями большой системы по сравнению с собственной ее энергией. Взаимодействие это представляет эффект поверхностный, а не объемный, поэтому его и можно не учитывать по сравнению с энергией макроскопического тела. Как уже обсуждали во введении, взаимодействие это хоть и мало, но оно чрезвычайно важно, потому что без него невозможно установление теплового равновесия.

Отметим еще, что с учетом представлений Гиббса об ансамбле систем в фазовом пространстве и определения (4.2), вероятность того, что система находится в определенном состоянии, т.е. в определенном элементе фазового объема $d\Gamma = dq dp$, может быть записана в виде

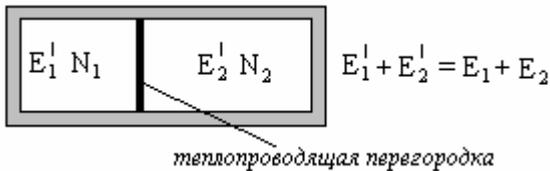
$$d\varpi(q, p) = \frac{dN(q, p)}{N} \quad (4.11)$$

Здесь $dN(q, p)$ будет равно числу систем в гиббсовском ансамбле, фазовые точки которых находятся в этом фазовом объеме $d\Gamma$.

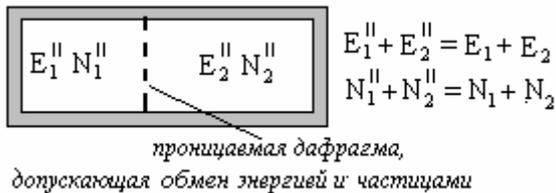
Каноническое распределение Гиббса соответствует тепловому равновесию двух систем, которые могут обмениваться только энергией, но не частицами, не веществом. В термодинамике это закрытая система (1) в сосуде с непроницаемыми для вещества стенками, помещенная в термостат (2). На рис.4.3. представлена схема, иллюстрирующая различные виды контактов выбранной системы 1 с термостатом 2 (окружающими телами). Рис. 4.3а соответствует изолированной системе – микроканонический ансамбль; рис. 4.3б – закрытая система – канонический ансамбль; рис. 4.3в – открытая система – большой канонический ансамбль.



а) Две изолированные системы



б) Системы в тепловом контакте



в) Системы в тепловом и диффузионном контакте.

Рис.4.3.

При этом вся большая система (1)+(2) - считается изолированной, подчиняющейся микроканоническому распределению. В результате и осуществляется переход от микроканонического к каноническому распределению.

С математической точки зрения этот переход равносильен замене переменных. Для изолированной системы независимой переменной является энергия, а зависимой - температура. Для закрытой системы наоборот, независимой переменной является температура, значение которой задается системе состоянием термостата, а ее энергия оказывается функцией температуры. Независимыми переменными являлись также объем и числа частиц. Но в обоих случаях они считались постоянными.

Как рассматриваются в статистике **открытые системы** - те, которые могут обмениваться не только энергией, но и веществом? Пример открытых систем - гетерогенные равновесия. Для них каждая фаза, взятая в отдельности, представляет собой открытую систему. Обмен веществом между рассматриваемой фазой и окружающими ее фазами будет происходить до тех пор, пока химические потенциалы компонентов в ней не станут такими же, как и в других фазах. Так что в состоянии равновесия окружение будет задавать системе значения химических потенциалов, также как и значения температуры. Состав же системы (количества компонентов при заданном объеме фазы) и ее энергии будут определяться значениями этих независимых переменных.

Системы с переменным числом частиц подчиняются **большому каноническому распределению Гиббса**. Чтобы его получить, снова рассматривают изолированную систему, состоящую из рассматриваемой системы 1 и термостата 2 - рис.4.3. Система находится в сосуде постоянного объема, через стенки которого происходит обмен энергией и частицами. Так как система в целом (1+2) изолированная, то она должна подчиняться микроканоническому распределению. Гиббсом установлено, что вероят-

ность обнаружения открытой системы 1, содержащей N частиц, в элементе объема $d\Gamma(N)$ ее фазового пространства

$$d\omega = f(E, N) \cdot d\Gamma(N) \quad (4.12)$$

где $f(E, N)$ - функция распределения для большого канонического ансамбля (ансамбля открытых систем) имеет

$$\text{вид} \quad f(E, N) = A \cdot e^{-\frac{E - \mu N}{kT}} \quad (4.13)$$

Здесь μ - химический потенциал, отнесенный к одной частице, (μN_A - химический потенциал в расчете на один моль вещества) E - энергия системы, A - нормировочная постоянная. Условие нормировки запишется так

$$\sum_N \int_{\Gamma} d\varpi = 1 \quad (4.14)$$

Знак \int_{Γ} означает интегрирование по всему фазовому

пространству системы, т.е. по всем значениям координат и импульсов при постоянном числе частиц в системе. Затем производится суммирование по всем возможным значениям числа частиц. Получим выражение для большой статистической суммы Z'

$$Z' = \frac{1}{A} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{kT}} \cdot \int_{\Gamma} e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma(N) \quad (4.15)$$

Функция распределения, которая характеризует большой канонический ансамбль, тогда имеет вид

$$f(E, N) = \frac{1}{Z'} \cdot e^{-\frac{E - \mu N}{kT}} \quad (4.16)$$

Дополнение

Идея полной предсказуемости явлений природы в рамках ньютоновской механики господствовала в науке по существу до 60-х гг. XX века. Поэтому вероятностный подход не рассматривался как фундаментальный – считалось, что обращение к методам теории вероятностей представляет собой необходи-

мость, обусловленную ограниченной способностью людей к точности записи наблюдений и неумением вычислять.

В последние десятилетия XX века выяснилось, что это не так. Оказалось, что даже простые механические системы с малым числом частиц могут порождать движение по случайным траекториям. Причем эта случайность имеет принципиальный характер – от нее нельзя избавиться, собирая больше информации о начальных условиях. Появилась новая концепция стохастического (хаотического) движения в классических динамических системах. Главная черта стохастичности – чувствительная зависимость фазовых траекторий от начальных условий. Она приводит к практической непредсказуемости поведения системы. Получается, что уже сколь угодно малое возмущение начальных условий приводит к сильному (экспоненциальному) уходу фазовой траектории от своего невозмущенного состояния. Если фазовое пространство системы является конечным, то фазовые траектории не могут разойтись из-за неустойчивости более, чем на характерный размер пространства, и начинается их запутывание, перемешивание. “Хаос” и “стохастичность” используются как синонимы для описания неустойчивого случайного движения в динамических системах. Термин “хаотический” обычно используется для описания случайного движения в диссипативных системах: “стохастический” чаще относится к гамильтоновым системам. Концепция стохастичности не означает невозможности предсказания вообще. Выход из положения связан с переходом от индивидуальных траекторий к ансамблям, функциям распределения. Статистическое описание становится разумной альтернативой динамическому описанию, если траектории хаотичны, случайны.

В газе классических частиц хаос теплового движения молекул создается внешним окружением (термостатом), малым неконтролируемым взаимодействием системы с необратимым внешним окружением. Эти внешние возмущения можно рассматривать как некоторый хаотический шум, который и создает те малые возмущения начальных условий, которые приводят к хаотизации траекторий.

Лекция № 5

Свойства канонического распределения

1. Свойства канонического распределения и статистическое равновесие.
2. Основные соотношения статистической термодинамики для канонического распределения.
3. Флуктуации.

1. Выбор того или иного вида ансамбля диктуется характером изучаемой проблемы. Если нас интересуют такие физические термодинамические величины как теплоемкость, энтальпия, коэффициент теплового расширения и т.д., то канонический ансамбль является наиболее подходящим. Обычно его и изучают в курсах статистики.

Рассмотрим свойства канонического распределения и убедимся, что распределение Гиббса для него имеет максимум при некотором значении энергии. Состояния системы, соответствующие этой энергии, являются наиболее вероятными; это - состояния статистического равновесия.

Представления об объеме фазового пространства, который занимает соответствующий ансамбль, будет в дальнейшем часто использоваться. Если просуммируем все элементарные объемы $d\Gamma$, ограниченные, например, поверхностью постоянной энергии, то получим $\Gamma = \Gamma(q, p)$:

$$\Gamma = \int \dots \int_{\text{повсем } q \text{ и } p} dq dp$$

Объему Γ в фазовом пространстве отвечает энергия E . Поэтому можно принять, что $\Gamma = \Gamma(E)$. Тогда изменению энергии от E до $E + dE$ соответствует приращение $d\Gamma$, т.е. слою толщиной dE отвечает объем фазового пространства

$$d\Gamma = \frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE \quad (5.1)$$

Характерной особенностью ансамблей систем, состоящих из большого числа частиц, является то, что объем фазового пространства Γ , который они занимают, очень быстро растет с энергией системы. Этот рост происходит

тем быстрее, чем больше частиц в системе. Так что производная $\frac{\partial \Gamma}{\partial E}$ чрезвычайно резко возрастает по мере увеличения числа частиц в системе. Это следствие имеет очень важное значение в статистике.

Разберем его подробнее, выбрав в качестве системы одноатомный идеальный газ. Газ можно рассматривать как статистический ансамбль, состоящий из частиц, считая каждую частицу одной системой ансамбля, так как частицы не взаимодействуют друг с другом. Так мы поступим в следующей лекции при выводе распределения Больцмана. Здесь же будем рассматривать весь газ из N частиц как одну статистическую систему, состояние которой описывается точкой в Γ -пространстве из $6N$ измерений. Элемент фазового пространства $d\Gamma$ равен произведению дифференциалов всех импульсов и всех координат

$$d\Gamma = dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}$$

Энергия системы (идеального газа) – только кинетическая энергия энергии частиц. Поэтому она зависит только от импульсов.

$$E = E(p) = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3N}^2) \quad (5.2)$$

Тогда вероятность того, что идеальный газ занимает состояния в элементе фазового объема $d\Gamma$ в соответствии с выражениями (4.2), (4.9) и (5.1), (5.2) будет иметь такой вид

$$d\omega = \frac{1}{z} e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma = \frac{1}{z} \exp \left[-\frac{p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3N}^2}{2mkT} \right] \frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE \quad (5.3)$$

Найдем величину $\frac{\partial \Gamma}{\partial E}$. Объем части фазового пространства, в котором энергия газа не превышает величину E , равен по определению

$$\Gamma = \int dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} \quad (5.4)$$

В этой формуле пределы интегрирования определяются так, чтобы выполнялось условие

$$\frac{p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3N}^2}{2m} \leq E(p) \quad (5.5)$$

В это условие не входят координаты молекул, поэтому в (5.4) по ним можно проинтегрировать непосредственно. Это дает

$$\Gamma = V^N \int dp_1 \dots dp_{3N} \quad (5.6)$$

где $V^N = \int dq_1, dq_2, \dots, dq_{3N}$ - объем газа.

Формула (5.5) определяет, с геометрической точки зрения, в пространстве $3N$ измерений шар, радиус которого равен $R = \sqrt{2mE}$. Тогда интеграл в (5.6) представляет, естественно, объем этого шара. Зависимость объема шара от его радиуса можно найти из соображений размерности – он должен быть пропорционален радиусу в степени, равной числу измерений. В трехмерном пространстве он пропорционален R^3 , в $3N$ -мерном – R^{3N} . Поэтому (5.6) можно записать в виде

$$\Gamma = \text{const} \cdot V^N \cdot R^{3N} = \text{const} \cdot V^N \cdot E^{\frac{3N}{2}} \quad (5.7)$$

Дифференцируя (5.7), находим

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial E} \approx V^N E^{\frac{3}{2}N-1} \quad (5.8)$$

Значение постоянной в последнем выражении не имеет особого интереса, потому что она будет сокращаться с такой же постоянной, возникающей при вычислении Z в (4.10). Так что, окончательно, имеем

$$d\omega = \frac{\text{const}}{Z} e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{3N}{2}-1} V^N dE \quad (5.9)$$

Из (5.9) видно, что распределение Гиббса имеет очень резкий максимум, поскольку множитель $E^{\frac{3N}{2}-1} \cong E^{\frac{3N}{2}}$

весьма быстро возрастает с ростом E , а множитель $e^{-\frac{E}{kT}}$, наоборот, резко убывает.

Несложно найти энергию, при которой соответствующая функция распределения $f(E)$ проходит через максимум

$$E_{max} = E_{наиб.вер.} = \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) kT \quad (5.10)$$

Если вычислить среднюю энергию газа, то получим (см. также (2.4) в лекции № 2)

$$\bar{E} = \frac{3NkT}{2} \quad (5.11)$$

Поскольку число частиц в газе велико, то единицей в (5.10) можно пренебречь по сравнению $\frac{3N}{2}$, так что энер-

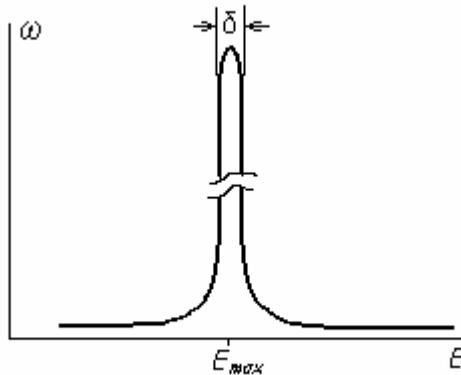


Рис. 5.1

гии E_{max} и \bar{E} можно отождествить друг с другом. Это означает, что подавляюще большую часть времени наша система (идеальный газ) находится в состоянии, в котором ее энергия равна средней энергии. Чтобы представить, насколько резким является максимум в распределение Гиббса, можно оценить его "ширину" δ (рис.5.1). Оказалось, что относительная ширина максимума

$$\delta / E_{max} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (5.12)$$

То есть, для систем, у которых N порядка числа Авогадро $N_A \approx 6 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$, относительная ширина максимума исчезающе мала. Максимум в распределении является настолько резким, что изобразить его графически без искажения масштаба не представляется возможным. Так что вероятность нахождения системы в состояниях с энергией, отличающейся от энергии $E_{max} = E_{\text{наиб.вер.}}$, отвечающей максимуму распределения Гиббса, ничтожна. Наличие резкого максимума в распределении Гиббса означает, что статистические свойства определяются относительно небольшим числом состояний около наиболее вероятного состояния, которые и вносят основную долю в средние значения физических величин (см. также п.3 введения).

Таким образом, тепловое равновесие с точки зрения статистической физики – это состояние статистического равновесия, при котором значения физических величин близки к средним значениям. Макросистема, описываемая распределением Гиббса, находится в течение подавляющей части времени наблюдения в этом состоянии. То есть, статистическое равновесие не является обычным равновесием в механическом смысле, так как в системе постоянно возникают малые флуктуации физических величин около их средних значений; равновесие является подвижным или динамическим.

2. Термодинамика – наука эмпирическая. Она не устанавливает вида используемых ею термодинамических функций – они должны быть взяты из опыта. Статистика же дает возможность вычисления термодинамических величин, объяснения с помощью статистических представлений макросистем в состоянии равновесия. По существу этому и будут посвящены почти все оставшиеся лекции. Метод Гиббса – это вершина статистической физики.

Все остальное- "спуск с нее", по выражению Фейнмана, применение общих принципов к решению конкретных задач.

Применением этих общих принципов в термодинамике занимается статистическая термодинамика. В ней прежде всего обосновываются важнейшие понятия термодинамики: температура, внутренняя энергия, энтропия – даются статистические аналоги этих величин; выводятся выражения для термодинамических потенциалов и изучаются уже конкретные явления.

Наилучшим и наиболее простым образом термодинамические понятия представляет каноническое распределение Гиббса. Оно в большей степени соответствует реализуемым на опыте ситуациям. О статистическом аналоге температуры уже говорили в лекции № 4. Вводится также естественное предположение, что средняя энергия макроскопической системы, вычисленная по законам статистической физики $\overline{E} = \overline{H}$ (см. (4.6)), тождественна с термодинамической внутренней энергией U . Это допущение означает, что термодинамическая внутренняя энергия всякого тела (системы) представляет энергию теплового движения частиц, из которых состоит это тело.

Энтропия является самой важной величиной в статистической термодинамике, ключевым понятием при выяснении тепловых свойств системы. В классической статистике корректное введение энтропии невозможно без определенных оговорок, поэтому не будем сейчас приводить вывода основного уравнения термодинамики ((1.3) во введении), а ограничимся лишь результатом – выражением для энтропии системы. Сама энтропия пропорциональна среднему значению логарифма функции распределения.

$$S = -k \overline{\ln f} \quad (5.13)$$

Вывод этого соотношения будет дан в дополнении к лекции № 8.

Покажем, как термодинамические свойства системы можно определить с помощью заданной в фазовом про-

странстве функции распределения $f(p, q)$. Подставив в (5.13) выражение для функции распределения Гиббса (4.8), получим

$$S = -k \ln A + \frac{\bar{E}}{T} \quad (5.14)$$

отсюда $\ln A = (\bar{E} - TS) / kT$. Но средняя энергия \bar{E} в статистике есть как раз то, что понимается под внутренней энергией U в термодинамике. $U - TS = F$ -свободная энергия Гельмгольца. Так что $\ln A = \frac{F}{kT}$ и, следовательно,

нормировочная постоянная A в каноническом распределении Гиббса непосредственно связана со свободной энергией системы: $A = e^{\frac{F}{kT}}$.

И тогда функцию распределения для канонического ансамбля (4.8) можно записать теперь в таком виде

$$f = e^{\frac{F-E}{kT}}, \quad (5.15)$$

в котором она наиболее часто и применяется.

При этом статистический интеграл $Z = \frac{1}{A}$ (см. (4.9) и (4.10)) представляется особенно просто через свободную энергию Гельмгольца

$$Z = \int e^{\frac{F-E}{kT}} d\Gamma = e^{\frac{F}{kT}} \quad (5.16)$$

И, поскольку через F выражаются все величины в термодинамике, то статистический интеграл становится определяющей величиной в статистической термодинамике.

Z - это результат суммирования по всем микросостояниям и поэтому он является функцией макроскопических переменных (V, T) . Так что статистический интеграл оказался как раз той величиной, которая связала микросостояния (все (q, p)) системы с макроскопическими (термодинами-

ческими) величинами. Формула (5.16), переписанная таким образом,

$$F = -kT \ln Z \quad (5.17)$$

становится основной формулой, связывающей статистику с термодинамикой. Задача статистического вычисления термодинамических свойств сводится, таким образом, к определению статистического интеграла. После этого по формуле (5.17) вычисляется свободная энергия, а затем и другие термодинамические функции. Например, энтропия

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k \left[\ln Z + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V \right], \quad (5.18)$$

внутренняя энергия

$$U = F + TS = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T}\right)_V, \quad (5.19)$$

давление

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T, \quad (5.20)$$

свободная энергия Гиббса

$$G = F + PV = kT \left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T - \ln Z \right] \quad (5.21)$$

и энтальпия

$$H = G + TS = kT \left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T}\right)_V \right] \quad (5.22)$$

3. В статистической физике, в отличие от термодинамики, основным является предположение о структуре вещества: оно состоит из атомов, молекул, ..., которые участвуют в **хаотическом** движении и взаимодействуют между собой. Теоретическое предсказание наблюдаемого поведения вещества в состоянии теплового равновесия явилось одним из триумфов атомной гипотезы строения вещества. Какова точность этих предсказаний, точность статистического метода изучения вещества?

Главная принципиальная черта как самого теплового движения, так и его макроскопических (для всего вещества, тела) проявлений – это **флуктуационный** характер. Под этим понимаем абсолютную случайность движений, невозможность предсказания состояния молекул в будущем по известному состоянию молекул в данный момент времени. Для макроскопических проявлений (для физических величин, характеризующих свойства вещества, данного тела) степень случайности уменьшается, но полностью не исчезает никогда. В этом находит свое отражение II начало термодинамики, которое является не абсолютным законом природы, подобно I началу, а статистическим. В любом веществе (системе) постоянно происходят отклонения характеризующих его величин от их средних значений (термодинамических величин), которые называют **флуктуациями**.

Во введении показано, что относительная флуктуация некоторой физической величины L , определяемая как отношение квадратного корня из дисперсии ее к среднему значению \bar{L} , равна

$$\frac{\sqrt{\Delta L^2}}{\bar{L}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}}$$

где N - число частиц в системе.

То есть, относительная флуктуация убывает обратно пропорционально квадратному корню из числа частиц, составляющих тело (систему), а поэтому при достаточно большом их числе сама величина L может считаться практически постоянной во времени и равной своему среднему значению. Чем больше число частиц в теле, тем меньше отклонение его термодинамических величин от средних. Так, например, плотность твердых тел – это величина порядка $10^{28} \frac{\text{частиц}}{\text{м}^3}$ и для них флуктуации физических

величин составляют порядка 10^{-14} . Значительные отклонения от средних величин в системах, состоящих из большого числа частиц, в принципе возможны, но имеют исче-

зающе малую вероятность. Повторим поэтому еще раз. Законы физики являются статистическими. Их точность основана на большом количестве участвующих в явлениях атомов, молекул. Неточны эти законы в пределах вероятной относительной погрешности (относительной флуктуации), имеющей порядок $1/\sqrt{N}$, где N - количество частиц, участвующих в проявлении этого закона.

Не следует думать, что самопроизвольные отклонения физических величин от их средних значений вовсе ненаблюдаемы. Существуют явления, в которых флуктуации играют определяющую или существенную роль. Прежде всего – это броуновское движение, послужившее пробным камнем для основ молекулярно-кинетической теории. Броуновская частица хаотически блуждает, как бы под действием случайных ударов. Эти случайные удары (передачи импульса частице) можно объяснить так. Вследствие тепловых флуктуаций молекулы с одной стороны от частицы могут передать ей больший импульс, чем с противоположной. Поэтому броуновская частица будет двигаться в ту сторону, куда ее толкнет очередная (случайная) флуктуация. Без учета флуктуации невозможно говорить о предельной точности физических измерений. Например, крутильные весы, крутильный маятник являются чувствительным инструментом (опыт Кулона; баллистический гальванометр,...). Так вот, если сила внешняя (измеряемая) вызывает отклонения маятника меньше, чем средняя амплитуда тепловых колебаний маятника, то она не может быть измерена: экспериментатор не знает, чем вызвано отклонение – то ли исследуемой силой, то ли это результат теплового движения. Аналогичные проблемы возникают при электрических измерениях. Электроны, находясь в непрерывном тепловом движении, создают случайные области с избытком или недостатком заряда. Флуктуации плотности электронов приводят к возникновению флуктуирующих магнитных полей, токов. И порог чувствительности особо точных измерительных приборов обусловлен именно этими "шумовыми токами". Флуктуа-

ции определяют предел чувствительности не только физических измерений, но и таких человеческих чувств, как слух. Минимальная энергия, воспринимаемая ухом, только на один – два порядка величины больше энергии тепловых флуктуаций плотности воздуха. При большей чувствительности ухо воспринимало бы хаотические давления (флуктуации), т.е. непрерывный шум, который бы глушил осмысленные звуки. Общеизвестно, что голубой цвет неба объясняется рассеянием света на флуктуациях плотности воздуха.

Таким образом, в основе статистической физики лежит тот факт, что физические величины, характеризующие макроскопические тела в равновесных условиях с большой точностью равны своим средним значениям. Это равенство является все же приближенным. В действительности все физические величины испытывают малые беспорядочные отклонения от средних значений – флуктуации. Существование флуктуаций имеет принципиальное значение, так как прямо доказывают статистический характер термодинамических закономерностей. Можно сказать, что флуктуации около средних значений – это все, что остается в макроскопическом масштабе от молекулярного движения и от тех переменных, которые выпадают в результате сокращенного описания системы – от микросостояний к макросостоянию.

Как ни малы отклонения от средних значений, возникает вопрос о нахождении распределения вероятностей флуктуаций. Функция распределения в методе Гиббса по определению зависит лишь от вида статистического ансамбля для данной системы. Выбирая ансамбль определенного вида, мы в соответствии с принятыми условиями (набор термодинамических и механических параметров, задаваемых внешним окружением; для канонического ансамбля это температура T и объем V) учитываем флуктуации одних величин и пренебрегаем флуктуациями других. Например, в большом каноническом ансамбле постоянного объема мы принимаем во внимание флуктуации давления, числа атомов и энергии; в каноническом ан-

самбле рассматриваем лишь флуктуации энергии; в микрораноническом ансамбле пренебрегаем флуктуациями всех величин.

Эйнштейн предложил другой метод вычисления флуктуации термодинамических величин. Он обратил формулу Больцмана $S = k \ln W$ и показал, что вероятность флуктуации любых термодинамических величин определяет изменение энтропии системы при образовании флуктуации. Этот метод, развитый Ландау и Лифшицем, используется обычно при расчетах флуктуаций.

Дополнение

Метод ансамблей Гиббса применим для любых макроскопических систем. Найденные Гиббсом распределения универсальны – не зависят ни от выбора системы, ни от типа входящих в нее частиц и определяются только особенностями контакта системы с термостатом. Так для канонического ансамбля функция распределения определяет вероятность нахождения всей системы в данном состоянии

$$f(E) = \frac{1}{Z} \exp[-E(p, q) / kT]$$

где $E(p, q)$ – энергия системы в состоянии, задаваемой точкой (p, q) в фазовом пространстве.

Имеется, однако, очень много задач, в которых систему можно рассматривать как состоящую из частиц (квазичастиц – в квантовой системе), слабо взаимодействующих друг с другом. Такие задачи удобно решать, пользуясь представлением о статистике самих частиц и получая уравнения для функции распределения по состояниям самих частиц, а не по состояниям всей системы. Существует, однако, тесная взаимосвязь между этими подходами к статистическим задачам. Если частицы, составляющие данную систему практически не взаимодействуют и являются независимыми, то эту систему можно рассматривать как канонический “ансамбль”, а каждую частицу как элемент этого ансамбля. И по существу задача сведется к переименованию терминов, использованных при построении макроскопического канонического ансамбля.

Примером такой системы является идеальный газ. Принимая гипотезу о молекулярном хаосе, предполагаем, что нет

корреляций в движении молекул. Значит, любая из них ведет себя однотипно – молекулы перемещаются и сталкиваются с другими молекулами по одним и тем же статистическим законам. Поэтому можно рассматривать функцию распределения координат \vec{r} и импульсов \vec{p} лишь для одной молекулы. И вероятность того, что молекула находится в состоянии со значениями координат и импульсов, лежащими между \vec{r} и $\vec{r} + d\vec{r}$ и между \vec{p} и $\vec{p} + d\vec{p}$, будет равна $f(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p}$. Это распределение задано в шестимерном пространстве, которое называют μ -пространством.

Лекция № 6

Применение классической статистики

1. Распределение Больцмана.
2. Термоэлектронная эмиссия.
3. Теплоемкость идеальных газов и трудности классической статистики.

1. В лекции приведены простые примеры применения классической статистики.

Каноническое распределение Гиббса – это аналог распределения Больцмана – распределения молекул идеального газа, находящегося во внешнем поле $U(x,y,z)$. Больцман получил выражение для функции распределения молекул идеального газа еще в 70-х годах XIX века, на основе модельных представлений молекулярно-кинетической теории газа. Но распределение Больцмана применимо только к газам. Распределение же Гиббса имеет более общий характер. Покажем, как из него можно получить выражение для функции распределения Больцмана.

Состояние системы в методе Гиббса описывается в $6N$ -мерном фазовом пространстве (Γ -пространстве). Каждая его точка соответствует определенному микросостоянию, в котором заданы координаты и импульсы всех частиц системы.

Если же рассматриваемая система представляет собой идеальный газ, газ невзаимодействующих молекул, то каждую молекулу можно принять за статистическую единицу и рассматривать газ как реальный ансамбль, состоящий из таких единиц. Эта точка зрения была принята в молекулярно-кинетической теории газов, которая явилась прототипом статистической физики. С этой точки зрения основной определяющей величиной является функция распределения координат \vec{r} и импульсов \vec{p} отдельной молекулы. Тогда состояние молекулы задается точкой в шестимерном фазовом пространстве (его принято называть μ -пространством в отличие от всего фазового про-

странства N молекул - Γ -пространства) координат (x, y, z) и проекций вектора импульса (p_x, p_y, p_z) . Так как молекула идеального газа движется хаотически, то ее нахождение в элементе объема $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ μ -пространства является случайным событием, вероятность которого равна

$$d\omega = f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (6.1)$$

где f в нашем случае это (см.4.8)

$$f = A \cdot e^{-\left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + U(x, y, z)\right) / kT} \quad (6.2)$$

Так как энергия ε может быть представлена как сумма двух частей – кинетической и потенциальной энергии молекулы

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + U(x, y, z) \quad (6.3)$$

то и вероятность $d\omega$ разбивается на произведение 2-х множителей, один из которых зависит только от импульсов, а другой – только от координат.

$$d\omega = d\omega(p_x, p_y, p_z) \cdot d\omega(x, y, z) \quad (6.4)$$

Таким образом, вероятность различных значений импульсов молекулы может быть записана в виде

$$d\omega(p_x, p_y, p_z) = B e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} / kT} dp_x dp_y dp_z \quad (6.5)$$

а распределение вероятности для координат молекулы

$$d\omega(x, y, z) = C \cdot e^{-U(x, y, z) / kT} dx dy dz \quad (6.6)$$

Так как сумма вероятностей для всех возможных значений импульсов (и то же самое для координат) должна быть равна единице, то из условий, аналогичных (4.3), определяются постоянные B и C в (6.5) и (6.6). Заметим, что из (6.5) следует выражение для функции распределения Максвелла по скоростям в лекции №2. Конкретное выражение для функции распределения Больцмана

$$f = C e^{-U(x, y, z) / kT} \quad (6.7)$$

получим для идеального газа, находящегося в поле сил тяжести Земли. Будем считать, что температура газа в атмосфере Земли постоянна ($T=const, T \neq f(z)$); $g = const = 9,8 \frac{M}{c^2}$. Тогда потенциальная энергия молекулы массой m на высоте z от поверхности Земли $U(z) = mgz \neq f(x, y)$.

Используя условие нормировки, определим значение постоянной C

$$\iiint C e^{-mgz/kT} dx dy dz = 1 \quad (6.8)$$

От x и y подынтегральное выражение не зависит. Интегрирование по этим переменным даст площадь поверхности Земли S . Тогда из (6.8) получим

$$C \cdot S \int_0^{\infty} e^{-mgz/kT} dz = 1 \quad (6.9)$$

и
$$C = mg / S \cdot kT$$

Таким образом, распределение вероятности для координат молекул (вероятность того, что молекулы идеального газа в однородном поле сил тяжести Земли находятся в элементе объема $dx dy dz$) можно записать

$$d\omega = \frac{dN}{N} = \frac{mg}{S \cdot kT} e^{-mgz/kT} dx dy dz \quad (6.10)$$

Здесь N – полное число молекул в атмосфере, dN – число молекул в элементе объема.

Поскольку $dx dy dz = dV$; $\frac{dN}{dV} = n$ - число молекул в единице объема на высоте z ; $N \cdot mg$ - сила притяжения всех молекул, находящихся на поверхности Земли; $Nmg / S = P_0$ - давление атмосферы на поверхность Земли; $\frac{P_0}{kT} = n_0$ - число молекул в единице объема вблизи поверхности Земли. Так что получим окончательно

$$n = n_0 e^{-mgz/kT} \quad (6.11)$$

Это и есть зависимость числа молекул в единице объема от высоты. $mgz = U$ – потенциальная энергия молекулы в поле сил тяжести Земли. Поэтому (6.11) можно представить и так

$$n = n_0 e^{-U/kT} \quad (6.12)$$

Оказывается, что (6.12) справедливо в общем случае, для любого потенциального поля сил. (6.12) называют также распределением Больцмана. Из (6.11) следует, что распределение молекул в атмосфере по высоте устанавливается в результате действия двух тенденций: тепловое движение стремится распределить их однородно (независимо от высоты), а действие сил тяготения – “уложить” молекулы на поверхность Земли.

2. Рассмотрим явление, которое изучается также и на лабораторных занятиях – термоэлектронную эмиссию. В любой радиолампе есть источник электронов – металлическая нить накаливания и положительно заряженная пластинка (анод). Необходимо выяснить, сколько электронов каждую секунду покидает нить накаливания и как это число зависит от температуры. Обсудим две возможности для решения этой задачи. В первом случае предлагается такая модель, как испарение электронов из металла. То есть, предполагается, что в металлах имеются электроны проводимости, образующие своеобразный электронный газ и участвующий в тепловом движении при температуре T . Чтобы электрон мог выйти из металла, должна быть совершена **работа** A (работа выхода электрона) против сил, которые его там удерживают. С работой выхода электронов из металла связана **поверхностная разность потенциала** φ : $A = e\varphi$. Потенциальная энергия электрона вне металла постоянна, в поверхностном слое она быстро изменяется, а именно уменьшается на величину работы выхода, а внутри металла опять становится постоянной. Таким образом, термоэлектронная эмиссия заключается в том, что наиболее быстрые электроны металла, обладающие кинетической энергией теплового движения, большей, чем работа выхода ($m v^2 / 2 > e\varphi$), встречая поверх-

ность металла, преодолевают потенциальный барьер на поверхности и выходят за пределы металла.

Обозначим число электронов, испаряющихся с единицы поверхности металла в единицу времени, через n_1 . Тогда плотность тока насыщения будет равна

$$j_s = n_1 \cdot e$$

Чтобы рассчитать n_1 , будем считать, что нить находится в замкнутом сосуде в равновесии с ним при температуре T . Часть электронов, находящихся вне металла, при тепловом движении будет встречать поверхность металла и конденсироваться на ней. Как и в случае насыщенного пара над жидкостью, здесь будет пар электронов над металлом. Его концентрация в условиях термодинамического равновесия определится условием, что скорость конденсации электронов равна скорости испарения. Скорость конденсации найти особенно легко. Так как тепловое движение хаотично, то можно считать, что из $n_{пара}$ электронов, находящихся в единице объема электронного пара, лишь $1/3$ движется перпендикулярно к поверхности металла, а из этого количества только $1/2$ движется по направлению к металлу (а не от него). Поэтому, если \bar{v} есть средняя скорость теплового движения, то

$$n_1 = \frac{1}{6} n_{пара} \cdot \bar{v} \quad (6.13)$$

Концентрацию $n_{пара}$ электронного пара можно выразить через концентрацию n электронов в металле. Действительно, различие обеих концентраций обусловлено тем, что при переходе электрона из металла в пар энергия электрона возрастает на величину $e\phi$. Поэтому отношение обеих концентраций определяется той же формулой, что и отношение концентраций атомов газа в поле тяжести (распределение Больцмана)

$$n_{пара} / n = e^{-e\phi/kT} \quad (6.14)$$

Учитывая, что тепловая скорость электронов $\bar{v} \sim \sqrt{T}$, находим

$$j_S = CT^{1/2} e^{-e\phi/kT} \quad (6.15)$$

C - константа, различная для разных металлов. Это выражение – формула Ричардсона.

Задачу можно решить и по другому. Для этого надо найти число электронов, ударяющихся за секунду о квадратный сантиметр поверхности металла. Таких электронов, у которых соответствующие составляющие кинетической энергии достаточны для преодоления энергетического барьера высотой $e\phi$ у поверхности. Следовательно, мы должны найти на основе закона распределения число электронов, для которых

$$\frac{1}{2} m v_x^2 \geq e\phi \quad (6.16)$$

В соответствии с распределением Максвелла число электронов, скорость которых лежит между v и $v + dv$ равно

$$dN = 4\pi n \cdot V \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \cdot v^2 \cdot dv \quad (6.17)$$

Аналогично (если заменить $4\pi v^2$ на $dv_x dv_y dv_z$ с последующим интегрированием) число электронов с компонентой скорости между v_x и $v_x + dv_x$ равно

$$dN_x = nV \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/kT} \times \quad (6.18)$$

$$\times dv_y dv_z = nV \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mv_x^2/2kT} \cdot dv_x$$

Чтобы получить число электронов, падающих на единичную площадку поверхности за секунду, мы должны сначала разделить полученное выражение на V , перейдя тем самым к концентрации электронов, а затем умножить на v_x , так как за единицу времени поверхности достигают все электроны с компонентой v_x содержащиеся в слое толщины v_x , прилегающем к поверхности.

Тогда

$$j_S = en \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{\sqrt{2e\phi/m}}^{\infty} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x = en \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{-e\phi/kT} \quad (6.19)$$

Сравните это с (6.15). Там тоже

$$j_S \approx \sqrt{T} \cdot e^{-e\phi/kT}.$$

3. Проверить, насколько хорошо работает классическая статистика можно, рассмотрев задачу о теплоемкости идеальных газов. Теплоемкость газа при постоянном объеме C_V равна

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (6.20)$$

где U - внутренняя энергия газа.

Так как внутренняя энергия - это средняя энергия \bar{E} молекул газа, то, рассчитав \bar{E} , а затем C_V для идеального газа, можно было эти результаты сравнить с экспериментом.

Если молекулы газа одноатомные, то их средняя энергия равна сумме энергий поступательного движения всех N молекул

$$U = \bar{E} = N \bar{\varepsilon} = N \frac{m \overline{v^2}}{2} \quad (6.21)$$

Среднее значение квадрата скорости находим, используя распределение молекул по скоростям и (4.11)

$$\overline{v^2} = \int v^2 d\omega = \int v^2 \frac{dN}{N} \quad (6.22)$$

где вероятность того, что произвольно выбранная молекула попадает в состояние с данной скоростью, определяется распределением Максвелла

$$d\omega = \frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 \cdot dv \quad (6.23)$$

Теперь $\overline{v^2}$ можно непосредственно вычислить

$$\overline{v^2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^4 dv = \frac{3}{2} \left(\frac{2kT}{m} \right) \quad (6.24)$$

При этом мы учли, что $I = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ - интеграл

Пуассона.

И что $I_4 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^4 dx$ можно найти, дифференцируя I

дважды по параметру α . Так что $I_4 = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}}$. Для нас

$\alpha = \frac{m}{2kT}$; $x = v$. Таким образом, средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы газа равна

$$\overline{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT \quad (6.25)$$

Напомним, что этот же результат был получен в лекции № 2 на основе самой простой модели в молекулярно-кинетической теории газа.

Каждая молекула имеет три степени свободы, и ее движение может быть разложено на движение в трех взаимно перпендикулярных направлениях. В силу равноправия всех направлений в пространстве средняя энергия движения в каждом направлении должна быть одинаковой. Так что (6.25) означает, что на каждую степень свободы в среднем приходится энергия равная $\frac{1}{2} kT$. Это утверждение является частным случаем закона о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Из (6.20), (6.21) получаем, что на каждую степень свободы идеального одноатомного газа приходится теплоемкость $\frac{Nk}{2}$. А в расчете на моль теплоемкость газа при постоянном объеме будет равна ($N_A \cdot k = R$)

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad (6.26)$$

и не зависит от температуры.

В обычных условиях одноатомных газов немного – это благородные газы и пары металлов. В основном газообразные вещества состоят из 2-х и многоатомных молекул. Как обобщить полученный результат?

Основным отличием не одноатомных газов от одноатомных является наличие у них вращательных и колебательных степеней свободы. Считаем, что молекулы – это классические системы, подчиняющиеся законам Ньютона. Тогда модель 2-х атомной молекулы такова. Атомы в ней – материальные точки. Так как связь между ними в молекуле является не абсолютно жесткой, возможны следующие виды движения: поступательное (три степени свободы); вращение вокруг двух осей, перпендикулярных оси, соединяющей оба атома (две степени свободы); колебания атомов вдоль линии, их соединяющей.

Если молекулы газа не находятся во внешнем поле, то энергия их будет равна

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вращ}} + \varepsilon_{\text{колеб}} \quad (6.27)$$

сумме энергии поступательного, вращательного и колебательного движений. Поступательное движение двухатомных молекул ничем не отличается от поступательного движения одноатомных молекул, поскольку оно сводится к движению центра тяжести системы.

Для вращательного движения также оказывается, что на каждую степень свободы приходится энергия $\frac{kT}{2}$.

Лишь при рассмотрении малых колебаний атомов в молекуле около равновесного расстояния между ними получается, что на одну колебательную степень свободы приходится в среднем энергия, вдвое большая, чем на одну степень свободы поступательного или вращательного движений. Смысл этого станет понятным, если вспомнить, что при колебательном движении средняя (за период) кинетическая энергия системы равна средней потенциальной

энергии. Энергия колебательного движения состоит из 2-х слагаемых, имеющих одинаковую структуру квадратичного выражения относительно скоростей (импульсов) и координат. Для остальных степеней свободы (поступательное, вращательное движение) энергия выражается одним квадратичным (пропорциональным квадрату линейной или угловой скорости) членом на каждую степень свободы. Усреднение каждого квадратичного слагаемого в энергии колебаний приводит к средней энергии

$$\frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} = kT$$

Таким образом, оказывается, что все степени свободы молекулы являются равноправными: каждое квадратичное слагаемое в энергии дает вклад в среднюю энергию молекулы, равный $k \frac{T}{2}$ (закон равномерного распределения по степеням свободы).

Если в идеальном газе имеется N молекул, то средняя энергия газов равна

$$U = \bar{E} = N \bar{\varepsilon} = N \frac{i k T}{2} \quad (6.28)$$

i - общее число степеней свободы молекулы.

А молярная теплоемкость

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{i}{2} R \quad (6.29)$$

Таким образом, теплоемкость идеальных газов оказывается не зависящей от температуры и определяется исключительно структурой молекулы - числом степеней свободы ее.

Для одноатомных газов предсказания теории хорошо оправдываются на опыте. Но уже для 2-х атомных газов это не так. В соответствии с (6.29) теплоемкость 2-х атомных газов должна быть равна

$$C_V = \frac{7}{2} R \quad (6.30)$$

Опыт показывает, что такой большой теплоемкостью они не обладают. Кроме того, оказывается, что теплоемкость 2-х атомных газов зависит от температуры. С понижением температуры она падает и стремится к значению $\frac{5}{2}R$ - это значение имел бы газ, состоящий из молекул с жесткими связями между атомами, при которых колебания атомов невозможны. Такое исчезновение колебательного движения, с точки зрения классической механики, является совершенно необъяснимым. Можно привести и другой пример. Теплоемкость водорода при понижении температуры до ~ 50 К падает до значения $\frac{3}{2}R$, равного теплоемкости одноатомного газа. То есть, исчезает не только колебательное, но и вращательное движение.

Таким образом, опыт показывает, что закон равномерного распределения энергии по степеням свободы, который в частности основан на применимости представлений классической механики, выполняется только при высоких температурах. Классическая физика должна была столкнуться со значительными трудностями, так как она пыталась объяснить явления, в которых участвуют атомы, молекулы, используя классическую механику. Ограниченность классической статистики обнаружилась явно и в попытках объяснения теплового излучения тел. В предыдущем семестре эта проблема в разделе "Квантовая физика" уже рассматривалась. Возникли трудности при объяснении теплоемкости многоатомных газов. Классическая статистика не смогла также истолковать зависимость от температуры теплоемкости диэлектриков и металлов.

Дополнение

Перед тем как начать в следующей лекции краткое изложение элементов квантовой статистики напомним основные этапы создания квантовой теории.

Представление о том, что энергия может передаваться только дискретными порциями (квантами), а не непре-

равно, возникло при изучении взаимодействия вещества и излучения. Экспериментальные доказательства этого были получены при исследовании абсолютно черного тела, фотоэффекта, комптоновского рассеяния, атомных спектров, теплоемкости твердых тел. В 1900 г. Планком была выдвинута гипотеза о том, что излучение нагретыми телами испускается квантами, энергия которых пропорциональна частоте $\varepsilon = h\nu$ ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с - постоянная Планка). В 1905 г. Эйнштейн применил эту идею для объяснения фотоэффекта, предположив, что квант света распространяется подобно частице и целиком либо поглощается свободными электронами металла, либо целиком не поглощается. Далее объяснение эффекта Комптона послужило доказательством наличия импульса у кванта излучения (фотона). В 1907 г. Эйнштейн применил гипотезу Планка еще раз для квантования тепловых колебаний атомов в кристаллических твердых телах и объяснил в них температурную зависимость теплоемкости. В 1913 г. Бор использовал идею о квантах для объяснения спектральных закономерностей и устойчивости атомов. В 1924 г. де Бройлем была сформулирована гипотеза, распространившая идею о корпускулярно-волновом дуализме для света на любые частицы вещества: длина волны связана с импульсом частицы p соотношением $\lambda = h/p$. В соответствии с гипотезой де Бройля волновые свойства свободного электрона можно описать волновой функцией, которая удовлетворяет простому волновому уравнению. В 1926 г. Шредингер предложил уравнение, решение которого позволяет найти волновую функцию интересующей нас системы. В 1927 г. Гейзенберг пришел к заключению о том, что существуют принципиальные ограничения, которые природа накладывает на понятия координаты и импульсы квантовой частицы (микрочастицы) – соотношение неопределенностей: $\Delta q \cdot \Delta p \geq h$. Координата и импульс частицы не могут одновременно иметь определенные значения. Состояние микрочастицы не задается по тем же законам, что и состояние частицы в классической механике. В 1926 г. Бор пришел к заключению, что волновая функция – не физическое поле, а поле вероятности; квадрат ее модуля дает вероятность найти частицу в том или ином месте пространства. Впервые возникли уравнения для поля вероятности, описывающие поведение не статистической системы, а отдельных частиц.