Лекция 14
Термодинамические распределения.

1. Некоторые сведения из теории вероятности

2. Распределение Больцмана

3. Распределение Максвелла

4. Экспериментальная проверка распределения Максвелла

1. Некоторые сведения из теории вероятности

В качестве основной функции, применяемой при статистическом методе описания, выступает *функция распределения*, которая определяет статистические характеристики рассматриваемой системы. Знание её изменения с течением времени позволяет описывать поведение системы со временем. Функция распределения дает возможность рассчитывать все наблюдаемые термодинамические параметры системы.

Для введения понятия функции распределения сначала рассмотрим какую-либо макроскопическую систему, состояние которой описывается некоторым параметром x, принимающим K дискретных значений: x_1, x_2, x_3,..., x_K. Пусть при проведении над системой N измерений были получены следующие результаты: значение x_1 наблюдалось при N_1 измерениях, значение x_2 наблюдалось соответственно при N_2 измерениях и т.д. Очевидно, что общее число измерений N равняется сумме всех измерений N_i, в которых были получены значения x_i:

$$N = \sum_{i=1}^{K} N_i$$

Введем величину $P(x_i) = \lim_{N \to \infty} \frac{N_i}{N}$

Величина $P(x_i)$ называется *вероятностью измерения значения* x_i.

Вероятность может принимать значения $0 \leq P(x_i) \geq 1$. Значение $P(x_i) = 0$ соответствует случаю, когда ни при одном измерении не наблюдается значение x_i и, а вероятность $P(x_i) = 1$ возможна только, если при всех измерениях наблюдалось только значение x_i.

Рассмотрим статистическое описание, применимое для случая, когда измеренный параметр x может иметь любые значения в некотором интервале $a \leq x \geq b$. Причем, указанный интервал может быть и не ограниченным какими либо конечными значениями a и b.

Пусть в результате измерений было установлено, что величина x с вероятностью $dP(x)$ попадает в интервал значений от x до $x + dx$. Тогда можно ввести функцию f(x), характеризующую плотность распределения вероятностей:

$$f(x) = \frac{dP(x)}{dx}$$

Эта функция обычно называется *функцией распределения*.

$f(x) \geq 0$, так как вероятность попадания измеренного значения в интервал от x до $x + dx$ не может быть отрицательной величиной. Вероятность того, что измеренное значение попадет в интервал $x_1 \leq x \geq x_2$ равна

$$P(x_1 \leq x \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx$$

Вероятность попадания измеренного значения в весь интервал возможных значений $a \leq x \geq b$ равна единице:

$$\int_a^b f(x)dx = 1$$

Это есть *условием нормировки функции распределения*.

Функция распределения $f(x)$ позволяет определить среднее значение любой функции $\varphi(x)$:

$$\langle \varphi(x) \rangle = \int_a^b \varphi(x) f(x)dx$$

В частности среднее значение параметра x:

$$\langle x \rangle = \int_a^b x f(x)dx$$

Если состояние системы характеризуется двумя параметрами x и y, то вероятность её нахождения в состоянии со значениями этих параметров в интервалах $x_1 \le x \ge x_2$ и $y_1 \le y \ge y_2$ соответственно равна

$$P(x_1 \le x \le x_2, y_1 \le y \le y_2) = \int_{x_1}^{x_2} \int_{y_1}^{y_2} f(x,y)\,dx\,dy$$

где *f(x,y)* - двумерная функция распределения. Примером такой функции может служить совместное распределение для координат и скоростей молекул газа.

Соответственно для бесконечно малых интервалов *dx* и *dy* вероятность *dP(x,y)* можно представить в виде $dP(x,y) = f(x,y)dxdy$.

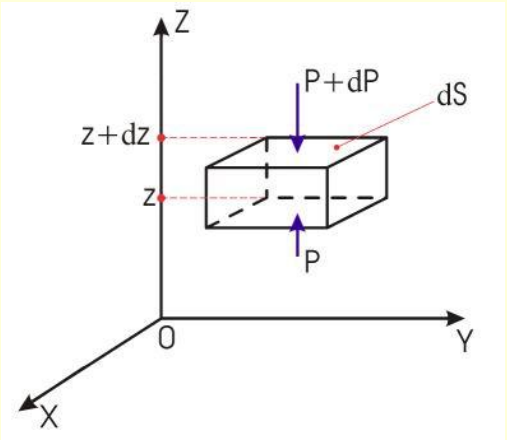
В случае статистической независимости значений параметров *x* и *y* друг от друга двумерная функция распределений *f(x,y)* равна произведению функций распределения *f(x)* и *f(y)*: $f(x,y) = f(x)f(y)$.

Это свойство функций распределения будет использовано при рассмотрении распределения Максвелла-Больцмана.

2. Распределение Больцмана

Рассмотрим случай нахождения идеального газа во внешнем гравитационном поле. При нахождении концентрации молекул газа $n(x,y,z)$ во внешнем поле будем исходить из предположения, что любой бесконечно малый объем газа находится в состоянии механического равновесия, а температура газа T во всех точках одинакова. Только при выполнении этих условий состояние газа можно считать равновесным, так как иначе в газе возникли бы потоки вещества и теплоты, что сделало бы состояние газа неравновесным.

Пусть гравитационное поле однородно, а ось OZ направлена вертикально вверх. Тогда концентрация молекул газа будет зависеть только от координаты z: $n = n(z)$. На объем $dV = dSdz$, находящийся в равновесии, снизу воздействует давление P, а сверху - соответственно давление $P + dP$. Условие механического равновесия для объема газа dV запишется в виде: $PdS = (P + dP)dS + \rho g dSdz$, тогда $dP = -\rho g dz$, где: $\rho = mn = mP/kT$ – плотность газа, g - ускорение свободного падения, m - масса одной молекулы газа.



$$\frac{dP}{dz} = -\frac{mg}{kT} P$$

Здесь *k* - постоянная Больцмана.

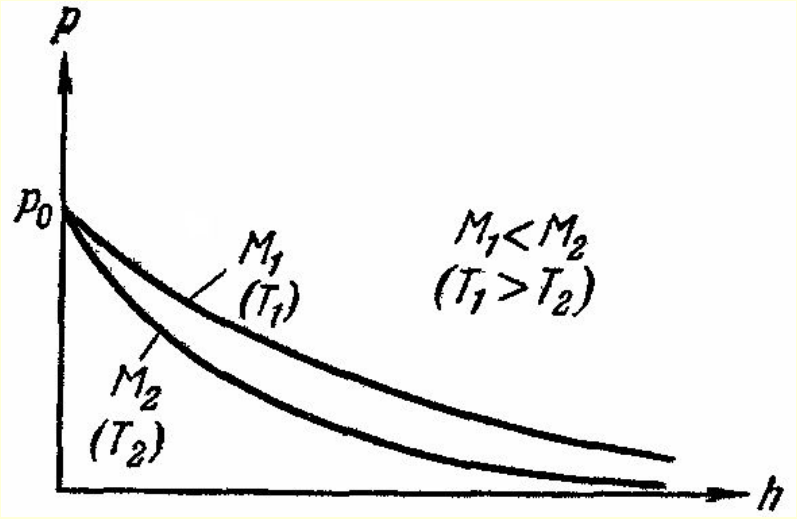
Интегрирование этого уравнения позволяет определить зависимость давления от высоты:

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

где P_0 - давление газа на высоте, принятой за начало отсчета.

$$P = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{\mu g h}{RT}\right)$$

, где μ - молярная масса газа.



Давление газа на различных высотах над Землей

Эта зависимость носит название *барометрической формулы*. Она, в частности, позволяет рассчитывать зависимость давления атмосферы от высоты в случае, если температура атмосферы постоянна, а гравитационное поле - однородно.

Используя уравнения $P = nkT/m$ получим следующую зависимость концентрации молекул идеального газа от координаты z:

$$n = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{\mu g h}{RT}\right)$$

, где n_0 - концентрация газа при $z = 0$. Учтя, что $E_П(z) = mgz$, можно сделать вывод, что для однородного гравитационного поля распределение концентрации газа зависит от потенциальной энергии его молекул в этом поле. Тогда:

$$n(x,y,z) = n_0 \exp\left(-\frac{E_П(x,y,z)}{kT}\right)$$

Эта формула была впервые получена в 1866 году Л. Больцманом и описывает распределение, получившее название *распределения Больцмана*. Это распределение позволяет рассчитывать концентрацию газа, находящегося в равновесном состоянии во внешнем силовом поле. Причем это поле не должно быть обязательно гравитационным, а может иметь любое происхождение, в частности, быть электростатическим или полем сил инерции.

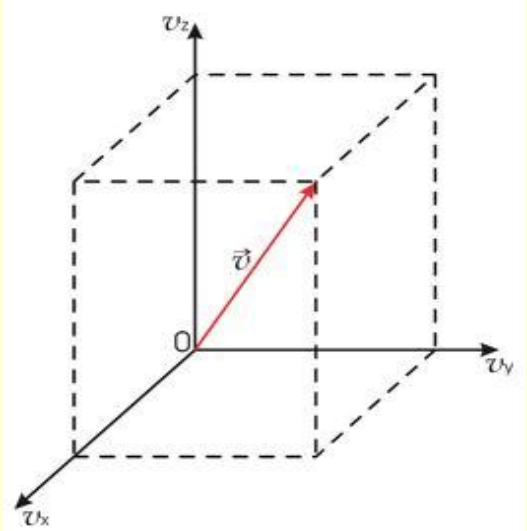
Формула Больцмана применима к описанию распределения не только молекул газа, но и любых других микрочастиц.

3. Распределение Максвелла

Рассмотренный ниже подход был предложен Максвеллом в 1859 году.

Введем пространство скоростей. Скорость **v** любой молекулы газа можно представить через её проекции v_x, v_y и v_z на соответствующие оси системы координат в пространстве скоростей. Если указанные значения отложить по осям v_x, v_y и v_z прямоугольной системы координат, то можно построить пространство скоростей, каждая точка в котором будет соответствовать определенному набору проекций скорости молекулы газа.

Далее сделаем предположение, что вероятности попадания значений проекций скорости молекулы v_x, v_y и v_z в соответствующие интервалы dv_x, dv_y и dv_z не зависят друг от друга, то есть значения проекций скорости молекул на ортогональные оси считаются статистически независимыми величинами. Тогда функцию распределения $f(x)$ можно представить в виде: $f(v) = \psi(v_x)\psi(v_y)\psi(v_z)$, где $\psi(v_x)$, $\psi(v_y)$ и $\psi(v_z)$ - функции распределения значений соответствующих проекций скорости v_x, v_y и v_z, причем вид этих функций должен быть одинаковым, так как все оси системы координат в пространстве скоростей равноправны.



$$\ln f(x) = \ln\psi(v_x) + \ln\psi(v_y) + \ln\psi(v_z)$$

$$v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$$

$$\ln f(x) = \alpha + \beta v^2$$

$$f(v) = \exp(\alpha + \beta v^2)$$

Тогда для значений проекций скорости v_x приобретает вид:

$$\psi(v_x) = \exp(\alpha/3 + \beta v2).$$

Здесь константы α и β можно определять, исходя из условия нормировки и значения среднего квадрата скорости хаотического движения молекул газа.

Введем следующие обозначения: $a = \exp(\alpha/3)$, $b = -\beta$,

с учетом которых функция приобретет вид: $\psi(v_x) = a\exp(-\beta v_x^2)$.

В соответствии с условием нормировки можно записать:

$$\int_{-\infty}^{\infty} a \exp\left(-bv_x^2\right) dv_x = 1$$

В этой формуле выбраны бесконечные пределы интегрирования. Но, конечно, реальная скорость движения молекулы не может достигать бесконечного значения, так как её величина ограничена, в частности, совершенно невероятным случаем, когда кинетическая энергия одной молекулы приближается к суммарной кинетической энергии всех молекул газа. Тем не менее, вследствие резкого уменьшения подынтегрального выражения при $bv_x^2 >> 1$, ошибки, связанные с бесконечным выбором пределов интегрирования, оказываются достаточно малыми.

Для нахождения интеграла можно использовать интеграл Пуассона:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-bv_x^2\right) dv_x = \sqrt{\pi/b}$$

применение которого дает

$$a = \sqrt{b/\pi}$$

Второе условие, которое может быть использовано для нахождения неизвестных констант, является следствием определения средней кинетической энергии молекул газа через его температуру для случая одномерного движения:

$$\langle E_{\text{К}x} \rangle = \left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{kT}{2}$$

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{mv_x^2}{2} a \exp\left(-bv_x^2\right) dv_x = \frac{kT}{2}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left(-bv_x^2\right) dv_x = \sqrt{\frac{\pi}{b}} \frac{kT}{m}$$

Интеграл в этом выражении может быть проинтегрирован по частям с использованием интеграла Пуассона:

$$\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left(-bv_x^2\right) dv_x = -\frac{1}{2b} v_x \exp\left(-bv_x^2\right)\Big|_{-\infty}^{\infty} + \frac{1}{2b} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-bv_x^2\right) dv_x = \sqrt{\frac{\pi}{4b^3}}.$$

Подстановка получившегося выражения в предыдущую формулу дает:

$$\sqrt{\frac{\pi}{4b^3}} = \sqrt{\frac{\pi}{b}} \frac{kT}{m}$$

$$b = \frac{m}{2kT}$$

Соответственно коэффициент *a* принимает вид

$$a = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$$

Таким образом, функция $\psi(v_x)$ распределения значений проекции скорости v_x приобретает форму

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

а функция *распределения молекул газа по скоростям* соответственно вид

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

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

Эти функции называются функциями *распределения Максвелла*.

Кроме полученного выше распределения Максвелла $f(v)$ часто при проведении расчетов используется распределение по абсолютным значениям скоростей молекул газа. Для получения этого распределения запишем в общем виде вероятность того, что значения проекций скорости лежат внутри элементарного объема пространства скоростей $dV_v = dv_x dv_y dv_z$: $dP(v) = f(v)dV_v$.

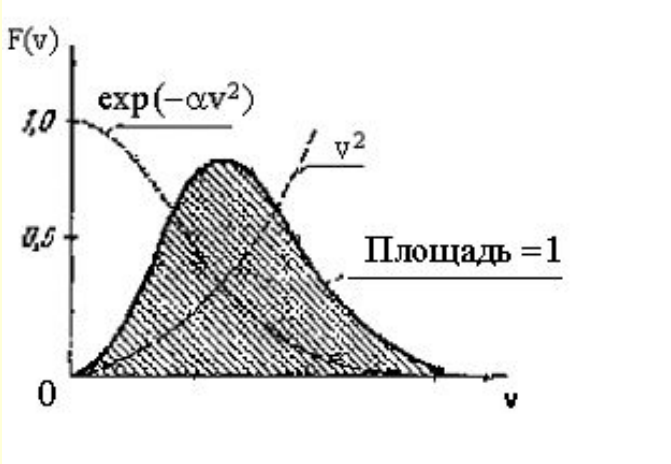
Учитывая то, что эта вероятность зависит только от величины скорости и не зависит от её направления в пространстве, элементарный объем dV_v можно считать имеющим форму шарового слоя со средним радиусом v и толщиной dv. Указанная возможность связана с тем, что в любой точке на поверхности сферы, центр которой совпадает с началом координат пространства скоростей, значения скорости v, а следовательно и функции $f(v)$, одинаковые. Считая шаровой слой тонким, и записывая его элементарный объем в виде: $dV_v = 4\pi v^2 dv$, выражение может быть представлено в форме $dP(v) = f(v)4\pi v^2 dv$.

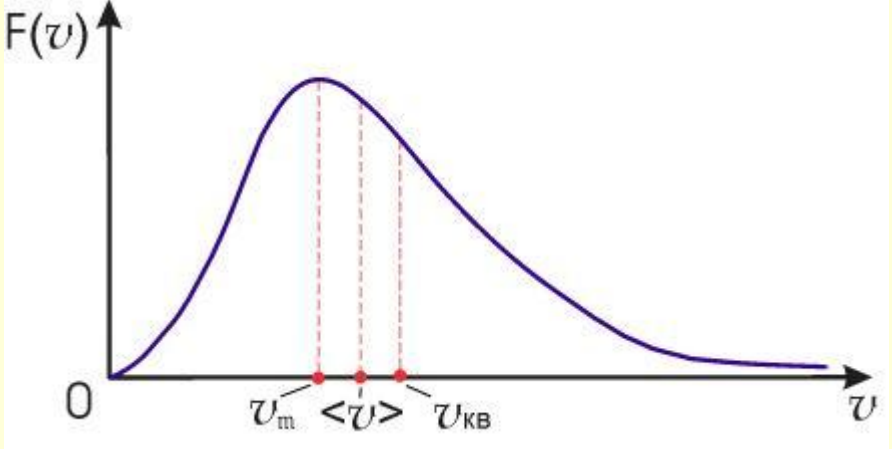
Функция $F(v) = 4\pi v^2 dv$

или

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

называется функцией *распределения Максвелла по абсолютным значениям скоростей*, и она показывает вероятность того, что величина скорости имеет значения от v до v + dv.





На рисунке изображен график функции распределения F(v). Максимум этой функции соответствует наиболее вероятному значению скорости молекул газа vmax, которую можно определить, приравняв к нулю производную от функции F(v): $$\frac{dF(v)}{dv} = 8\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\left(1-\frac{mv^2}{2kT}\right) = 0$$

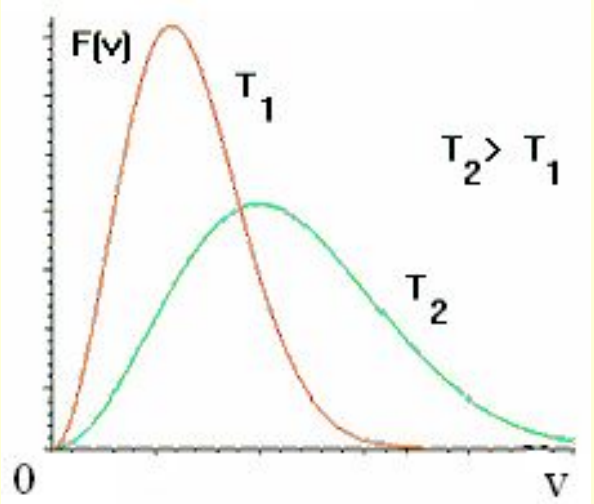
Отсюда следует, что кроме случаев когда v = 0 и v = ∞, соответствующих минимуму функции F(v), имеется решение $$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

дающее выражение для наиболее вероятной скорости молекул газа.

Кроме наиболее вероятной скорости, функция F(v) позволяет найти среднюю скорость

Вычисление интегралов дает выражения для *средней скорости* $$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

и для *средней квадратичной скорости молекул* $$v_{кв} = \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$



Полученные значения скоростей численно отличаются друг от друга:

$v_{max} < \langle v \rangle < v_{кв}$.

Кроме функции распределения по абсолютным значениям скорости $F(v)$ применяется функция *распределения по значениям кинетической энергии.*

Приравняв вероятности $dP(E_K) = dP(v)$ или $F_E(E_K) = F(v)dv$, и используя подстановку $v = \sqrt{2E_K/m}$ и $dv = dE_K/\sqrt{2mE_K}$, имеем:

$$F_E(E_K) = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}}\sqrt{E_K}\exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right)$$

Все полученные распределения справедливы только для равновесного состояния термодинамической системы. Вследствие достаточно общего метода их получения, они применимы не только для газов, но и для любых систем, движение микрочастиц которых описывается уравнениями классической механики.

6. Распределение Максвелла-Больцмана

Полученные в предыдущих параграфах распределения Больцмана и Максвелла позволяют определить соответственно зависимость концентрации молекул от координат $n(x,y,z)$ и функцию распределения по скоростям $f(x,y,z)$. При этом распределение Больцмана описывается в пространстве координат x, y и z, а распределение Максвелла в пространстве скоростей v_x, v_y и v_z.

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

или $$n_f(x,y,z,v_x,v_y,v_z) = n_0\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_П(x,y,z)+E_K(v_x,v_y,v_z)}{kT}\right),$$

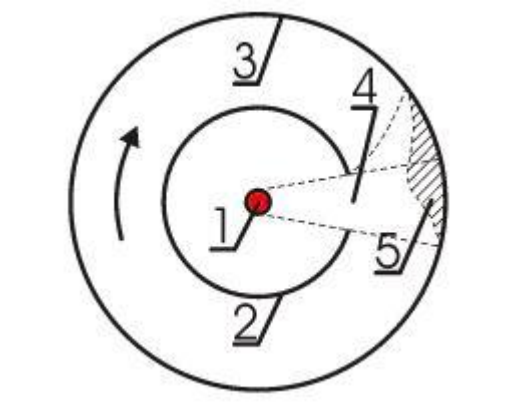
где выражение для кинетической энергии имеет вид:

$E_K(v_x,v_y,v_z) = m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$.

Эта формула описывает распределение, называющееся *распределением Максвелла-Больцмана*. Она может быть использована в случае, когда полная энергия молекулы E равна сумме её потенциальной энергий $E_П$ во внешнем силовом поле и кинетической энергии E_K её поступательного движения: $E = E_П + E_K$).

5. Экспериментальная проверка распределения Максвелла

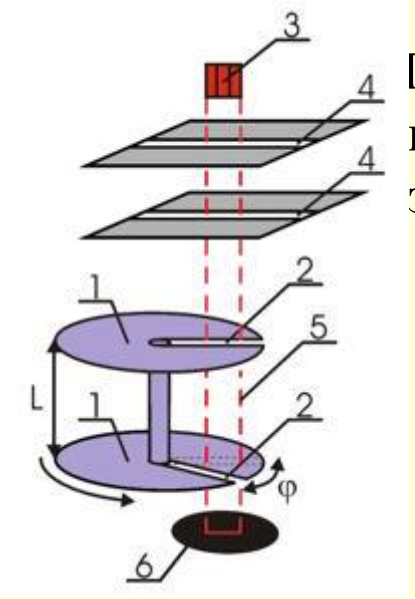
Первым экспериментальным подтверждением существования распределения молекул по скоростям можно считать результаты опыта Штерна, в которых впервые удалось осуществить прямые измерения молекулярных скоростей. Наиболее известная схема опыта Штерна показана на рисунке. Платиновая нить 1, на которую была нанесена капля серебра, находилась на оси двух коаксиальных цилиндров 2 и 3, причём в цилиндре 2 имелась щель, параллельная его оси. Цилиндры могли вращаться вокруг своей оси. В опытах Штерна угловая скорость их вращения составляла 2-3 тысячи оборотов в минуту.



При пропускании через платиновую нить электрического тока она разогревалась до максимальной температуры порядка 1200 ^{o}C. В результате этого серебро начинало испаряться, его атомы пролетали через щель 4 цилиндра 2 и оседали на поверхности цилиндра 3, оставляя на нём след 5. Для не вращающихся цилиндров, атомы серебра, двигаясь прямолинейно, более-менее равномерно оседали на поверхности внешнего цилиндра, внутри сектора, соответствующего прямолинейному их распространению. Вращение цилиндров приводило к искривлению траектории молекул в системе отсчёта, связанной с цилиндрами и, как следствие, к изменению положения атомов серебра, осевших на внешний цилиндр.

Максимальную и минимальную скорости, соответствующие краям следа, а также найти наиболее вероятную скорость, соответствующую максимуму плотности осевших молекул.

При температуре нити 1200 оС среднее значение скорости атомов серебра, полученное после обработки результатов опытов Штерна, оказалось близким к 600 м/с, что вполне соответствует значению средней квадратичной скорости, вычисленному по формуле Максвелла.



Прямые измерения скорости атомов ртути в пучке были выполнены в 1929 году ***Ламмертом***. Упрощенная схема этого эксперимента показана на рисунке.

Два диска 1, насаженные на общую ось, имели радиальные прорези 2, сдвинутые друг относительно друга на угол φ. Напротив щелей находилась печь 3, в которой нагревался до высокой температуры легкоплавкий металл. Разогретые атомы металла, в данном случае ртути, вылетали из печи и с помощью коллиматора 4 направлялись в необходимом направлении. Наличие двух щелей в коллиматоре обеспечивало движение частиц между дисками по прямолинейной траектории 5, параллельной их оси. В установке Ламмерта в дисках было сделано множество щелей (они на рисунке не изображены) с целью увеличения интенсивности прошедшего пучка. Далее атомы, прошедшие прорези в дисках, регистрировались с помощью детектора 6. Вся описанная установка помещалась в глубокий вакуум.

При вращении дисков с постоянной угловой скоростью ω, через их прорези беспрепятственно проходили только атомы, имевшие скорость $v = \omega L/\varphi$, где L - расстояние между вращающимися дисками.

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