

**Лекция 15.**

*Статистическое описание равновесных состояний. Функция распределения. Барометрическая формула. Распределение Больцмана. Принцип детального равновесия. Распределение Максвелла. Экспериментальная проверка распределения Максвелла. Фазовое пространство. Распределение Максвелла-Больцмана. Равновесные флуктуации. Статистическое обоснование второго начала термодинамики. Формула Больцмана для статистической энтропии.*

**Математическое отступление.**

Пусть при каком-то эксперименте было проведено  $N$  испытаний, в результате чего был получен ряд значений искомой величины  $x$ :  $\{x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_N\}$ . Причем некоторые из этих значений могут быть одинаковыми. Составим таблицу (или как говорят, распределение значений).

Значение $x$	$x_1$	$x_2$	...	$x_k$
Количество одинаковых значений	$N_1$	$N_2$	...	$N_k$

При этом  $N = \sum_{i=1}^k N_i$ .

Определим частоту появления величины  $x_i$  как отношение  $\tilde{p}_i = \tilde{p}(x_i) = \frac{N_i}{N}$ .

Среднее значение величины  $\langle x \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} = \sum_{i=1}^k \frac{x_i}{N} = \sum_{i=1}^k x_i \frac{N_i}{N} = \sum_{i=1}^k p_i x_i$ .

В случае повторных экспериментов в тех же условиях можно ожидать, что новое значение средней величины будет несильно отличаться от прежнего значения. В предельном случае бесконечного числа испытаний величина

$$p_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \tilde{p}(x_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$

называется *вероятностью* появления значения  $x_i$ .

Предположим, что вероятность  $p_i$  уже известна для данного эксперимента. Тогда можно рассчитывать, что при проведении  $N$  испытаний величина  $x_i$  выпадет  $N_i = p_i N$  раз.

В некоторых случаях математический анализ условий проведения эксперимента даёт оценку для вероятности появления величины  $x$  в виде определённого интеграла

$$p(x_1 < x < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$$

- это вероятность того, что числовое значение величины  $x$  (которая называется случайной величиной) находится в пределах  $x_1 < x < x_2$ . В этом случае если интервал  $\Delta x = x_2 - x_1$  имеет малую величину, то  $p(x_1 < x < x_2) \approx f(x_0) \cdot \Delta x$ , где  $x_1 < x_0 < x_2$ .

Среднее значение величины в этом случае ищется в виде  $\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot f(x) dx$ .

Функция  $f(x)$  называется *плотностью* распределения. Для неё выполняется условие *нормировки*

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

Смысл этого условия можно определить из равенства  $p(-\infty < x < \infty) = 1$  - вероятность того, что случайная величина примет хоть какое-то значение равна 1.

Примером плотности распределения является нормальное распределение (распределение Гаусса)

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

Если задана какая-то функция от случайной величины  $\varphi(x)$ , то среднее значение этой функции

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

Если при измерениях получаются две случайные величины  $x$  и  $y$ , то вероятность задается с помощью уже двумерной функции распределения

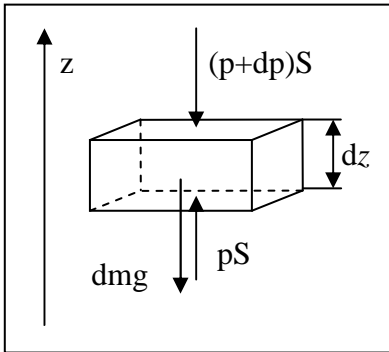
$$p(x_1 < x < x_2, y_1 < y < y_2) = \int_{y_1}^{y_2} \int_{x_1}^{x_2} f(x, y) dx dy.$$

Если случайные величины  $x$  и  $y$  независимы друг от друга, то  $f(x, y) = f_1(x) \cdot f_1(y)$ .

*Замечание.* В случае, когда случайная величина задается функцией распределения вероятность того, что она примет конкретное значение равна нулю  $p(x = x_0) = \int_{x_0}^{x_0} f(x) dx = 0$ .

### Распределение Больцмана.

Пусть идеальный газ находится во внешнем поле силы тяжести при постоянной температуре. Рассмотрим равновесие малого объёма газа



$$pS - dm g - (p + dp)S = 0$$

$$-dpS = \rho S dz g$$

где плотность газа  $\rho = \frac{m}{V} = \frac{p\mu}{RT}$

$$-dp = \frac{p\mu}{RT} dz g, \quad \frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} dz, \quad p = C e^{-\frac{\mu g z}{RT}}$$

Задавая давление при  $z=0$   $p=p_0$ , получаем  $p = p_0 e^{-\frac{\mu g z}{RT}}$ .

Делим числитель и знаменатель на число Авогадро:  $m_0 = \frac{\mu}{N_A}$  -

масса молекулы,  $k = \frac{R}{N_A}$  - постоянная Больцмана

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g z}{RT}} = p_0 e^{-\frac{m_0 g z}{kT}}$$

Это соотношение носит название *барометрическая формула* для изотермического столба газа в однородном поле силы тяжести.

*Замечание.* Хотя температура реальной атмосферы и уменьшается с высотой, но эта формула достаточно хорошо согласуется с экспериментом.

С учётом основного уравнения МКТ  $p=nkT$  получаем  $n = n_0 e^{-\frac{m_0 g z}{kT}}$ , где  $n_0$  – концентрация молекул при  $z=0$ . Если учесть, что  $W_{\Pi} = m_0 g z$  – потенциальная энергия молекул в поле сил тяжести, то получаем *распределение Больцмана по энергиям*

$$n = n_0 e^{-\frac{W_{\Pi}}{kT}}.$$

*Замечание.* Из этой формулы следует, что при  $T \rightarrow 0$  молекулы собираются вблизи поверхности нулевого значения энергии  $W_{\Pi}=0$ .

Найдем среднее значение потенциальной энергии молекул по высоте  $\langle W_{\Pi} \rangle = \frac{\sum W_i}{N}$ .

Т.к. распределение молекул по энергиям  $n = n_0 e^{-\frac{W_{II}}{kT}}$  - непрерывная функция, то

$$W_{\Sigma} = \int_0^{\infty} W \cdot n \cdot dz = \int_0^{\infty} m_0 g \cdot z \cdot n_0 e^{-\frac{m_0 g \cdot z}{kT}} dz = \frac{n_0 (kT)^2}{m_0 g} \int_0^{\infty} \frac{m_0 g \cdot z}{kT} \cdot e^{-\frac{m_0 g \cdot z}{kT}} d\left(\frac{m_0 g z}{kT}\right) = \left\{ \begin{array}{l} t = \frac{m_0 g z}{kT} \\ z = \frac{kT}{m_0 g} t \end{array} \right\} =$$

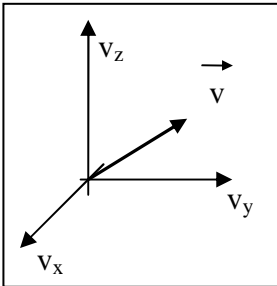
$$= \frac{n_0 (kT)^2}{m_0 g} \int_0^{\infty} t \cdot e^{-t} dt = \frac{n_0 (kT)^2}{m_0 g} \left[ -t \cdot e^{-t} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-t} dt \right] = \frac{n_0 (kT)^2}{m_0 g}$$

$$N = \int_0^{\infty} n \cdot dz = \int_0^{\infty} n_0 e^{-\frac{m_0 g \cdot z}{kT}} dz = \frac{n_0 kT}{m_0 g} \int_0^{\infty} e^{-\frac{m_0 g \cdot z}{kT}} d\left(\frac{m_0 g z}{kT}\right) = \left\{ \begin{array}{l} t = \frac{m_0 g z}{kT} \\ z = \frac{kT}{m_0 g} t \end{array} \right\} = \frac{n_0 kT}{m_0 g} \int_0^{\infty} e^{-t} dt = \frac{n_0 kT}{m_0 g}$$

$$\text{Откуда } \langle W_{II} \rangle = \frac{\sum_i W}{N} = \frac{\left(\frac{n_0 (kT)^2}{m_0 g}\right)}{\left(\frac{n_0 kT}{m_0 g}\right)} = \frac{n_0 (kT)^2}{m_0 g} \cdot \frac{m_0 g}{n_0 kT} = kT .$$

### Распределение Максвелла.

Скорость любой молекулы  $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$  полностью задаётся тремя координатами. Поэтому её можно задать как точку в трехмерном пространстве скоростей. Тогда вероятность того, что координаты скорости молекулы будут находиться в определенных интервалах должна определяться через плотность распределения скорости



$$p(v_{1x} < v_x < v_{2x}, v_{1y} < v_y < v_{2y}, v_{1z} < v_z < v_{2z}) = \int_{v_{1x}}^{v_{2x}} \int_{v_{1y}}^{v_{2y}} \int_{v_{1z}}^{v_{2z}} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z .$$

При этом должны быть выполнены условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1 .$$

Так как каждая из координат скоростей не зависит от других, то плотность распределения должна иметь вид

$$f(v_x, v_y, v_z) = \varphi(v_x) \cdot \varphi(v_y) \cdot \varphi(v_z) .$$

$$\text{где } p(v_{1x} < v_x < v_{2x}) = \int_{v_{1x}}^{v_{2x}} \varphi(v_x) dv_x, \quad p(v_{1y} < v_y < v_{2y}) = \int_{v_{1y}}^{v_{2y}} \varphi(v_y) dv_y ,$$

$$p(v_{1z} < v_z < v_{2z}) = \int_{v_{1z}}^{v_{2z}} \varphi(v_z) dv_z .$$

Должны быть также выполнены условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(v_x) dv_x = 1, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(v_y) dv_y = 1, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(v_z) dv_z = 1 .$$

Во всех интегралах считается, что проекция скорости принимается любые значения, вплоть до бесконечных. Очевидно, что это не так. Но если подынтегральные функции быстро убывают с ростом значений проекций скорости, то эта добавка будет вносить малую погрешность. Таким образом, к искомой функции предъявляется требование «быстрого убывания на бесконечности». Для поиска вида функции

$$f(v_x, v_y, v_z) = \varphi(v_x) \cdot \varphi(v_y) \cdot \varphi(v_z)$$

мы применим принцип *детального равновесия* - в равновесной системе вероятность протекания прямого и обратного процесса одинаковые. Т.е. если формально обратить направление течения времени, то это не повлияет на протекание процессов в системе. Например, если в системе молекула движется в каком-то направлении, то при обращении времени она должна будет двигаться в обратную сторону. Но так как обращение не должно изменить состояния системы, то должна быть такая же молекула, которая до обращения времени уже двигалась в обратном направлении, следовательно, после обращения времени она будет двигаться в прямом направлении. Это означает, что искомая функция может зависеть только от величины скорости молекул, т.е. от  $v = \sqrt{v^2} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ . Но в пространстве все направления равноправны. Если повернуть систему координат, то изменятся координаты вектора скорости, но не изменится длина вектора. Потребуем, чтобы функция  $f$  не меняла своё значение при повороте системы координат. Таким образом, при  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = const$  должно быть

$$f(v) = \varphi(v_x) \cdot \varphi(v_y) \cdot \varphi(v_z) = const$$

Найдём градиент от искомой функции

$$gradf = \left( \frac{\partial \varphi(v_x)}{\partial v_x} \cdot \varphi(v_y) \cdot \varphi(v_z); \varphi(v_x) \cdot \frac{\partial \varphi(v_y)}{\partial v_y} \cdot \varphi(v_z); \varphi(v_x) \cdot \varphi(v_y) \cdot \frac{\partial \varphi(v_z)}{\partial v_z} \right).$$

Рассмотрим вектор, параллельный градиенту (учтем, что  $f(v_x, v_y, v_z) \neq 0$ ):

$$\frac{gradf}{f} = \left( \frac{1}{\varphi(v_x)} \frac{\partial \varphi(v_x)}{\partial v_x}; \frac{1}{\varphi(v_y)} \frac{\partial \varphi(v_y)}{\partial v_y}; \frac{1}{\varphi(v_z)} \frac{\partial \varphi(v_z)}{\partial v_z} \right).$$

Т.к.  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  является функцией координат, то  $grad(v^2) = (2v_x, 2v_y, 2v_z)$ .

В трехмерном пространстве поверхности уровней функций  $v^2$  и  $f$  являются концентрическими сферами с центром в начале координат, поэтому их векторы-градиенты параллельны в каждой точке, следовательно, пропорциональны друг другу:

$$\frac{gradf}{f} = \lambda \cdot grad(v^2).$$

В итоге из покомпонентных равенств векторов получили систему уравнений

$$\frac{1}{\varphi(v_x)} \frac{\partial \varphi(v_x)}{\partial v_x} = \lambda 2v_x, \quad \frac{1}{\varphi(v_y)} \frac{\partial \varphi(v_y)}{\partial v_y} = \lambda 2v_y, \quad \frac{1}{\varphi(v_z)} \frac{\partial \varphi(v_z)}{\partial v_z} = \lambda 2v_z.$$

После интегрирования

$$\varphi(v_x) = C_1 e^{\lambda v_x^2}, \quad \varphi(v_y) = C_2 e^{\lambda v_y^2}, \quad \varphi(v_z) = C_3 e^{\lambda v_z^2}.$$

Используем условие нормировки  $\int_{-\infty}^{+\infty} C_1 e^{\lambda v_x^2} dv_x = 1$ . Этот интеграл - несобственный. Он сходится

только в том случае, когда число  $\lambda$  - отрицательное  $\lambda = -|\lambda|$ . Интеграл  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-|\lambda|v_x^2} dv_x$  является

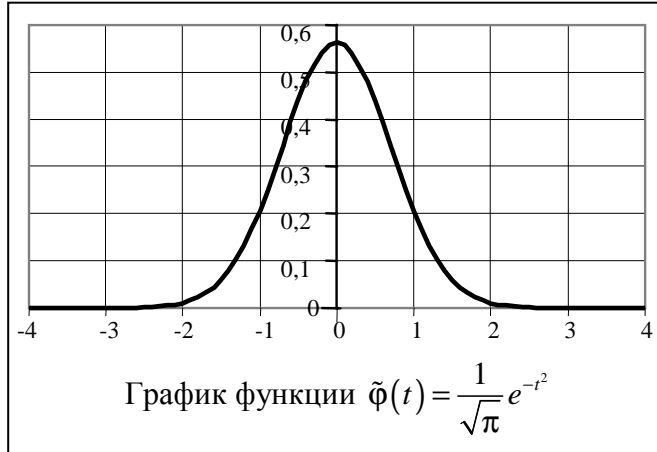
«табличным»  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-|\lambda|v_x^2} dv_x = \sqrt{\frac{\pi}{|\lambda|}}$ , поэтому  $C_1 \sqrt{\frac{\pi}{|\lambda|}} = 1$  или  $C_1 = \sqrt{\frac{|\lambda|}{\pi}}$ .

На каждую степень свободы молекулы приходится энергия  $\frac{kT}{2}$ . Для идеального газа

средняя кинетическая энергия одномерного движения равна  $\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{kT}{2}$ .

С другой стороны

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} C_1 \frac{mv_x^2}{2} e^{-|\lambda|v_x^2} dv_x = \sqrt{\frac{|\lambda|}{\pi}} \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-|\lambda|v_x^2} dv_x = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \frac{1}{|\lambda|} \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} |\lambda| v_x^2 e^{-|\lambda|v_x^2} d(v_x \sqrt{|\lambda|}) = \\ &= \sqrt{\frac{1}{\pi}} \frac{1}{|\lambda|} \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} t^2 e^{-t^2} dt = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \frac{1}{|\lambda|} \frac{m}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{m}{4|\lambda|} = \frac{kT}{2}. \end{aligned}$$



Откуда  $|\lambda| = \frac{m}{2kT}$  и  $C_1 = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$ .

Поэтому  $\varphi(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$ .

Аналогично  $\varphi(v_y) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}}$ ,

$\varphi(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}$ .

В итоге получаем выражение для функции плотности распределения молекул по скоростям

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

### Распределение молекул по абсолютному значению скорости.

Вероятность того, что величина скорости молекулы находится в каких-то пределах определяется выражением

$$p(v_1 < v < v_2) = \iiint_{V_v} f(v) \cdot dV_v$$

и не зависит от направления вектора скорости. Поэтому в пространстве скоростей неравенство  $v_1 < v < v_2$  выделяет шаровой слой в который попадают точки векторов скоростей. Т.к. объем тонкого шарового слоя имеет вид  $dV_v = 4\pi v^2 dv$ , то

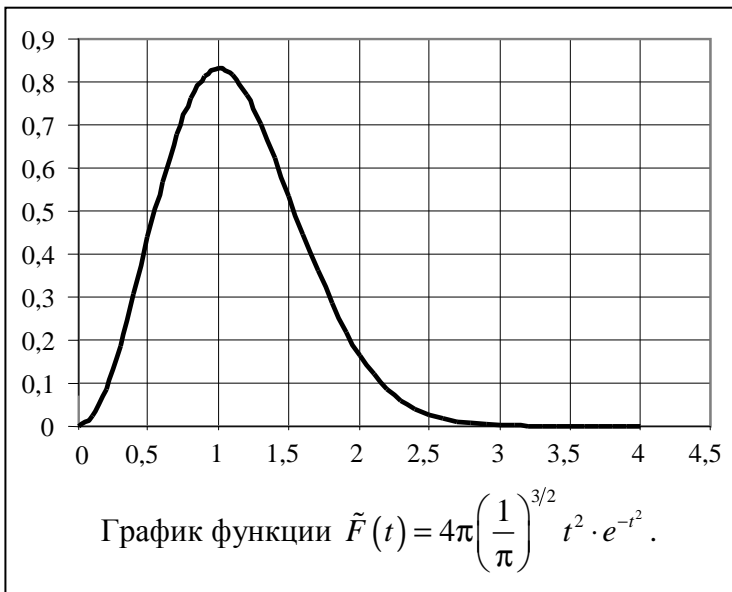
$$p(v_1 < v < v_2) = \int_{v_1}^{v_2} f(v) \cdot 4\pi v^2 dv.$$

Поэтому подынтегральная функция

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

называется функцией распределения молекул по абсолютным значениям скоростей. Максимум этой функции соответствует наиболее вероятной скорости:

$$\begin{aligned} F'(v) &= \left( 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right)' = 0 \\ 2v \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} - 2 \frac{mv}{2kT} v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} &= 2v \left( 1 - \frac{m}{2kT} v^2 \right) \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0 \end{aligned}$$



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

Найдём среднее значение скорости

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \int_0^{\infty} v \cdot 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = 2\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d(v^2) = \\ &= 2\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \frac{2kT}{m} \int_0^{\infty} \frac{mv^2}{2kT} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\left(\frac{mv^2}{2kT}\right) = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \int_0^{\infty} t \cdot e^{-t} dt = \left\{ \begin{array}{l} dp = e^{-t} dt, p = -e^{-t} \\ q = t, dq = dt \end{array} \right\} = \\ &= 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \left( -te^{-t} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-t} dt \right) = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \left( -e^{-t} \Big|_0^{\infty} \right) = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}. \\ \langle v \rangle &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}. \end{aligned}$$

Найдём средний квадрат скорости

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \int_0^{\infty} v^2 \cdot 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = 4 \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{2kT}{m} \int_0^{\infty} \left( \sqrt{\frac{m}{2kT}} v \right)^4 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\left( \sqrt{\frac{m}{2kT}} v \right) = \\ &= \frac{8kT}{m\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} t^4 \cdot e^{-t^2} dt = \left\{ \begin{array}{l} dp = t \cdot e^{-t^2} dt, p = -\frac{1}{2} e^{-t^2} \\ q = t^3, dq = 3t^2 dt \end{array} \right\} = \frac{8kT}{m\sqrt{\pi}} \left( \cancel{-\frac{1}{2} t^3 e^{-t^2} \Big|_0^{\infty}} + \frac{3}{2} \int_0^{\infty} t^2 \cdot e^{-t^2} dt \right) = \\ &= \left\{ \begin{array}{l} dp = t \cdot e^{-t^2} dt, p = -\frac{1}{2} e^{-t^2} \\ q = t, dq = dt \end{array} \right\} = \frac{3}{2} \frac{8kT}{m\sqrt{\pi}} \left( \cancel{-\frac{1}{2} t e^{-t^2} \Big|_0^{\infty}} + \int_0^{\infty} e^{-t^2} dt \right) = \frac{3}{4} \frac{8kT}{m\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{3kT}{m}. \end{aligned}$$

Поэтому средняя квадратичная скорость  $v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$  совпадает с уже известным выражением.

Найдём распределение молекул по кинетической энергии

$$p(W_{K1} < W_K < W_{K2}) = \int_{W_{K1}}^{W_{K2}} f(W_K) dW_K$$

Используя формулу распределения по скоростям и учитывая, что  $W_K = \frac{mv^2}{2}$  и  $v = \sqrt{\frac{2W_K}{m}}$

$$\begin{aligned} p(v_1 < v < v_2) &= \int_{v_1}^{v_2} 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} \frac{2W_K}{m} \cdot e^{-\frac{W_K}{kT}} d\left( \sqrt{\frac{2W_K}{m}} \right) = \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} \frac{2W_K}{m} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{mW_K}} e^{-\frac{W_K}{kT}} dW_K = \int_{v_1}^{v_2} \frac{2}{kT} \sqrt{\frac{1}{\pi kT}} \sqrt{W_K} e^{-\frac{W_K}{kT}} dW_K \end{aligned}$$

Поэтому

$$F_W(W_K) = \frac{2}{kT} \sqrt{\frac{1}{\pi kT}} \sqrt{W_K} e^{-\frac{W_K}{kT}}.$$

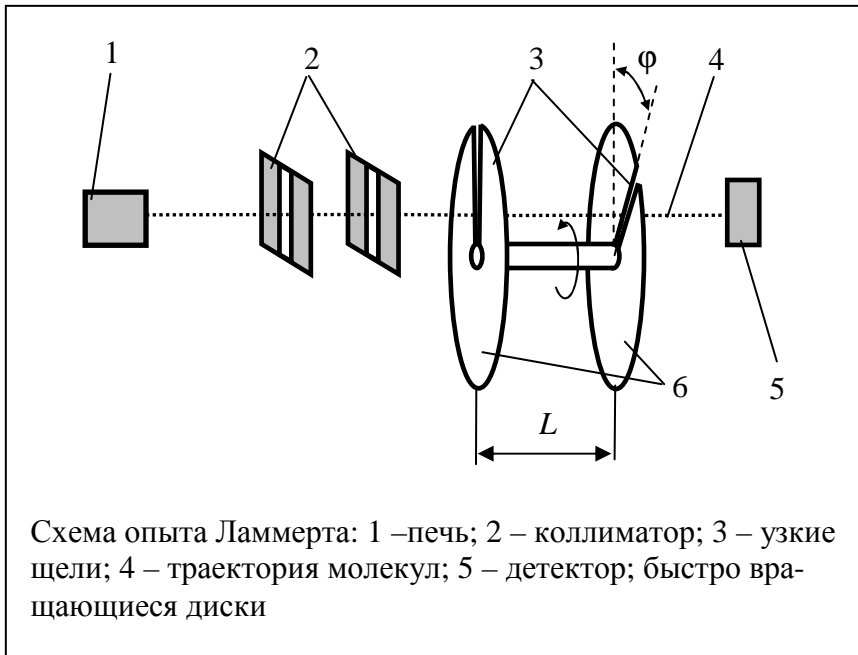
Наиболее вероятная кинетическая энергия соответствует максимуму плотности распределения

$$F'_W(W_K) = \frac{2}{kT} \sqrt{\frac{1}{\pi kT}} \left( \frac{1}{2\sqrt{W_K}} e^{-\frac{W_K}{kT}} - \frac{1}{kT} \sqrt{W_K} e^{-\frac{W_K}{kT}} \right) = \frac{2}{kT} \sqrt{\frac{1}{\pi kT}} \left( \frac{1}{2\sqrt{W_K}} - \frac{1}{kT} \sqrt{W_K} \right) e^{-\frac{W_K}{kT}} = 0,$$

$$W_{K\text{вер}} = \frac{kT}{2}.$$

### Экспериментальная проверка распределения Максвелла

Первым экспериментальным подтверждением распределения молекул по скоростям можно считать результаты опыта Штерна, описанного выше. Но точность этого опыта была не-



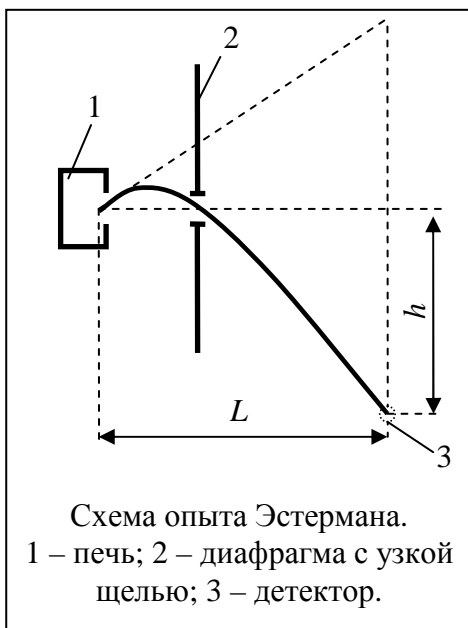
достаточной для установления конкретного вида распределения.

Прямые измерения скорости атомов ртути в пучке были выполнены в 1929 году Ламмертом. Идея опыта заключалась в следующем.

Атомы легкоплавкого металла, разогретого до высокой температуры, вылетали из печи 1, проходили коллиматор (направляющие щели) 2 и по траектории 4 попадали на соосные быстро вращающиеся диски 6, в которых сделаны щели 3, повернутые на угол  $\phi$ , а затем регистрировались детектором 5. (В дисках было сделано несколько щелей для увеличения интенсивности). Вся система находилась в вакуумированной камере.

Атомы могли пролететь щели в дисках, если величина их скорости попадала в определённый интервал  $[v_0 - \Delta v_1, v_0 + \Delta v_2]$ , где скорость  $v_0$ , определялась из равенства

$$\frac{L}{v_0} = \frac{\phi}{\omega}$$



$L$  - расстояние между вращающимися дисками, а величины  $\Delta v_1$ ,  $\Delta v_2$  определялись размерами щелей, геометрией пучка и т.д.

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

Таким способом удалось экспериментально проверить статистический закон распределения молекул по скоростям. Позже, когда при создании ядерного оружия возникла необходимость выделения нейтронов с определенной кинетической энергией, подобная схема была применена в устройстве, названном *нейтронным монохроматором*, позволяющим получать энергетические спектры нейтронов.

Несколько иначе был организован эксперимент по определению распределения по скоростям для атомов цезия, выполненный в 1947 году немецким физиком - экспериментатором Иммануэлем Эстерманом совместно с Симпсоном и Штерном. В эксперименталь-

ной установке пучок атомов цезия вылетал через отверстие в печи 1 с некоторой скоростью  $v$  и под действием силы тяжести начинал двигаться по параболе. Атомы, прошедшие через узкую щель в диафрагме 2, улавливались детектором 3, который можно было располагать на различных высотах  $h$ . Величина отклонения  $h$  пучка в гравитационном поле Земли зависела от скорости атома. В этих опытах отклонение  $h$  составляло величину порядка нескольких долей миллиметра при расстоянии  $L$  от печи до детектора равном 2 метрам. Перемещая датчик и регистрируя количество атомов цезия, попадающих в детектор за единицу времени, можно было построить зависимость интенсивности пучка от величины  $h$ . Последующий пересчет, с учетом известной зависимости высоты  $h$  от скорости атома  $v$ , давал распределение по скоростям атомов цезия.

Все проведенные эксперименты подтвердили справедливость полученного Максвеллом распределения по скоростям для атомных и молекулярных пучков.

### Распределение Максвелла-Больцмана.

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

$$n_f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = n(x, y, z) \cdot f(v_x, v_y, v_z).$$

Эта функция называется распределением Максвелла-Больцмана

$$n_f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = n_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{W_{II} + W_K}{kT}}.$$

*Замечание.* При получении распределения Максвелла-Больцмана предполагалось, что температура газа не зависит от координаты точки. В частности, температура газа на всех высотах над поверхностью Земли при термодинамическом равновесии должна быть одинаковой. С этим утверждением связан парадокс, всесторонне рассмотренный Максвеллом. Дело в том, что при движении вверх молекулы газа должны затрачивать свою кинетическую энергию на преодоление силы тяжести, и поэтому их средняя кинетическая энергия (а, следовательно, и температура) должна уменьшаться. Но этого не происходит вследствие того, что при этом не все молекулы, из-за недостатка их кинетической энергии, смогут преодолеть силу тяжести. Молекулы, имеющие недостаточную кинетическую энергию, не могут подняться высоко, что приведет, в соответствии с распределением Больцмана, к уменьшению их концентрации с высотой. Поэтому температура газа останется неизменной.

Функция распределения в случае, когда кинетическая энергия зависит только от скорости  $\vec{v}$ , а потенциальная - только от радиус-вектора  $\vec{r}$  частицы, имеет вид:

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = \frac{1}{\Theta} \exp\left(-\frac{W_{II}(\vec{r}) + W_K(\vec{v})}{kT}\right), \text{ где } \Theta = \int \int_{V_v} \exp\left(-\frac{W_{II}(\vec{r}) + W_K(\vec{v})}{kT}\right) dV dV_v.$$

Здесь  $V$  - объем, занимаемый системой в координатном пространстве,  $V_v$  - соответствующий объем в пространстве скоростей. Формула позволяет описывать равновесное распределение для достаточно произвольной термодинамической системы.

Полученные выше функции распределения описывают случай, когда полная энергия частицы  $W$  принимает непрерывный ряд значений. При статистическом описании системы, частицы которой могут принимать только некоторый дискретный набор значений энергии  $W_1, W_2, W_3, \dots, W_m$ , необходимо использовать вместо функции распределения вероятность  $P(W_i)$  нахождения частицы в состоянии со значением энергии  $W_i$ : В случае дискретных состояний можно записать следующее выражение для этой вероятности  $P(W_i)$ :

$$P(W_i) = \frac{1}{\Theta} \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right), \text{ где } \Theta = \sum_{i=1}^m \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right).$$



Эта формула называется *распределением Больцмана для дискретных состояний*. Если полное число частиц в системе равно  $N$ , то количество частиц  $N_i$  в состоянии с энергией  $W_i$  определяется по формуле:  $N_i = P(W_i)N$ .

### Равновесные флуктуации.

*Флуктуации* – это случайные отклонения какого-либо параметра термодинамической системы от его среднего значения. Флуктуации возникают из-за хаотического теплового движения частиц термодинамической системы. В любой, даже равновесной системе существуют случайные отклонения от средних значений параметров, которые можно экспериментально наблюдать при долговременных измерениях. Например, флуктуации давления проявляются в броуновском движении малых твёрдых частичек, взвешенных в жидкости.

Если среднее значение некоторого параметра  $x$  равно  $\langle x \rangle$ , то флуктуация этого параметра определяется как отклонение значения от среднего

$$\Delta x = x - \langle x \rangle$$

Очевидно, что среднее значение флуктуации равно нулю  $\langle \Delta x \rangle = \langle x - \langle x \rangle \rangle = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0$ .

Однако средний квадрат уже, вообще говоря, не равен нулю

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2.$$

Аналогично, для некоторой функции параметра  $\varphi(x)$

$$\langle (\Delta \varphi(x))^2 \rangle = \langle (\varphi(x))^2 \rangle - \langle \varphi(x) \rangle^2.$$

Величина  $\sqrt{\langle (\Delta \varphi(x))^2 \rangle}$  называется *средней квадратичной флуктуацией*, а  $\frac{\sqrt{\langle (\Delta \varphi(x))^2 \rangle}}{\langle \varphi(x) \rangle}$  – *средней квадратичной относительной флуктуацией*.

Флуктуациям в равновесном состоянии подвержены и внутренняя энергия, и давление, и температура и т.д. Для всех термодинамических параметров их относительные флуктуации обратно пропорциональны корню из числа частиц в системе:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}}{\langle x \rangle} = \frac{\beta}{\sqrt{N}}.$$

Коэффициент можно принимать за единицу  $\beta=1$  при оценочных расчетах.

**Пример.** Оценить относительные равновесные флуктуации температуры газового термометра, содержащего один моль газа.

**Решение.** Для одного моля  $N = 6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>. Тогда  $\frac{\sqrt{\langle (\Delta T)^2 \rangle}}{\langle T \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \approx 1,29 \cdot 10^{-12}$ . Очевидно, это очень малая величина.

### Статистическое обоснование второго начала термодинамики.

Для равновесных систем вероятность возникновения флуктуации обратно пропорциональна её величине – чем больше величина отклонения, тем меньше вероятность её возникновения. Например, вероятность того, что все молекулы газа соберутся в одной части сосуда очень мала, т.е. процесс самопроизвольного перехода в неравновесное состояние маловероятен, что согласуется со вторым началом термодинамики. Всякий самопроизвольный необратимый процесс переводящий систему из неравновесного состояния в равновесное с гораздо большей вероятностью протекает в природе, чем обратный ему процесс. Необратимыми являются те процессы, вероятность протекания которых в прямом направлении выше, чем в обратном. Это

приводит к возникновению в природе преимущественного направления протекания термодинамических процессов. Термодинамической величиной, характеризующей направление протекания процесса, является энтропия.

Пусть в сосуде, объем которого  $V_0$  находится одна молекула. Тогда вероятность того, что она будет находиться в части сосуда, объём которой  $V$ , равна  $p(V) = \frac{V}{V_0}$ . Если молекул две,

то  $p(V) = \left(\frac{V}{V_0}\right)^2$ , а если их число равно  $N$ , то  $p(V) = \left(\frac{V}{V_0}\right)^N$ . Поэтому отношение вероятностей

для разных объёмов равно  $\frac{p(V_2)}{p(V_1)} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$ .

С другой стороны, рассмотрим изотермическое расширение идеального газа от объёма  $V_1$  до объёма  $V_2$ . В этом случае  $dU=0$ , поэтому  $\delta Q = \delta A = \nu RT \cdot dV$ . Следовательно,

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} = \nu R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right).$$

Однако,  $\nu R = \frac{N}{N_A} R = Nk$ , поэтому  $S_2 - S_1 = k \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^N = k \ln \left( \frac{p(V_2)}{p(V_1)} \right)$ .

Из этой формулы следует, что энтропия состояния пропорциональна вероятности того, что система придет в это состояние.

*Статистическим весом*  $G$  макроскопического состояния называется величина, численно равная количеству равновесных микросостояний, с помощью которых может быть реализовано рассматриваемое макросостояние. Статистический вес пропорционален вероятности  $G \sim p$ . Если система состоит из  $N$  частиц, каждая из которых может находиться в одном из  $K$  дискретных состояниях, то статистический вес системы равен  $G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_k!}$ , а соответствующая веро-

ятность  $p = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_k!} K^{-N}$ , где  $N_i$  – число частиц в состоянии с номером  $i$ , и  $\sum_{i=1}^K N_i = N$ .

Данное рассуждение может служить обоснованием для *формулы Больцмана*, связывающей энтропию со статистическим весом

$$S = k \ln G.$$

*Замечание.* Для статистической энтропии также выполняется закон аддитивности - если систему разбить на две не взаимодействующие между собой части, то  $G = G_1 \cdot G_2$  и

$$S = k \ln G = k \ln G_1 + k \ln G_2 = S_1 + S_2.$$

*Замечание.* С законом возрастания энтропии связана «тепловая смерть» Вселенной, т.е. состояние с максимальной энтропией и максимальным статистическим весом. Но в такой системе должны происходить флуктуации. Современное состояние Вселенной является такой флуктуацией.