ЛЕКЦИЯ 8

Распределение Больцмана. Каноническое распределение Гиббса

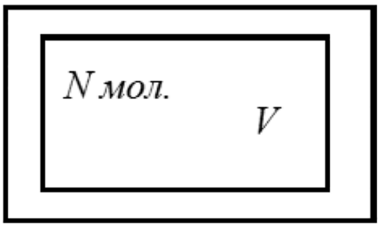

Рис. 8.1.

В сосуде N молекул почти идеального газа — молекулам придали какой-то небольшой размер.

1. $dN_{v_x,v_y,v_z} = N \cdot f(v) dv_x\, dv_y\, dv_z, \quad f(\bar{v}) = (\frac{m}{2\pi KT})^{3/2} \exp(-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2KT}),$
2. $dN_v = NF(v)dv, \quad F(v) = 4\pi v^2 (\frac{m}{2\pi KT})^{3/2} \exp(-\frac{mv^2}{2KT}).$

В первом случае объемом является кубик, а во втором случае объемом является сферический слой, который покрывает сферу радиусом v.

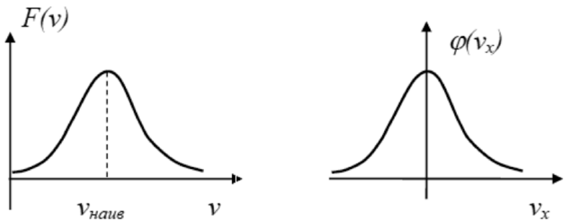

Рис. 8.2.

$v_{\text{наив}} = \sqrt{\frac{2KT}{m}}$ — соответствует максимуму распределения.

$\bar{v} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}}$, $\overline{v^2} = \frac{3KT}{m}$ — лежит в основе вывода распределения Максвелла.

Упражнение 8.1. Найти, сколько молекул падает ежесекундно на см^2 стенки или среднее число ударов на см^2 в сек.

$$\bar{\nu}\left[\frac{\text{удар}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}\right] = \frac{n\bar{v}}{4} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mKT}}, \; p = nKT, \qquad \text{(Задача 7.19)}$$

Упражнение 8.2. Есть сосуд с маленьким отверстием, через которое могут вылетать молекулы (одноатомный газ). Средняя энергия вылетающих молекул:

$$\bar{E}_{\text{вылет.}} = 2KT, \qquad \text{(Задача 7.24)}$$

Отверстие является «фильтром», отбирающим молекулы, летящие вправо ($3KT$ — двухатомные молекулы, $3,5KT$ — многоатомные молекулы).

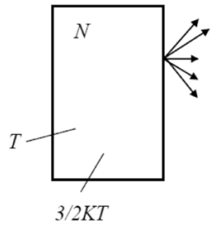

Рис. 8.3.

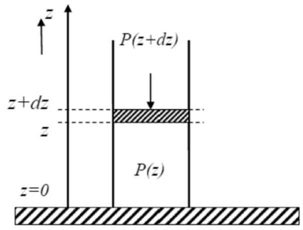

Рис. 8.4.

8.1. Распределение Больцмана (барометрическая формула)

Внутри находится 1 моль молекул идеального газа и $T = \text{const}$.

$$p = nKT, \quad p(z), \rho(z), n(z) - ?$$

$$S\,[p(z+dz) - p(z)] = -dm \cdot g = -\rho dz S g, \quad \Rightarrow \quad dp = -\rho g\, dz,$$

dm — масса на этой высоте.

Из **уравнения состояния** ($P\mu = \rho RT$):

$$dp = \frac{RT}{\mu} d\rho, \qquad \frac{RT}{\mu} d\rho = -\rho g dz, \quad \Rightarrow \quad \frac{d\rho}{\rho} = -\frac{\mu g}{RT} dz, \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{\mu g z}{RT}\right), \quad n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{u(z)}{KT}\right)},$$

где потенциальная энергия $u = u(z)$ и

$$\boxed{p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{mgz}{KT}\right)}.$$

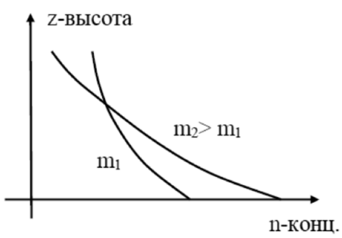

Рис. 8.5.

Эти три формулы для изотермической атмосферы. Если $T = T(z)$, то

$$\boxed{p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{mg}{K} \int\limits_0^\infty \frac{dz}{T(z)}\right)}$$

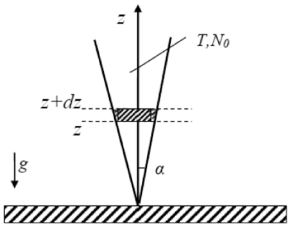

Рис. 8.6.

8.2. Распределение молекул в зависимости от формы сосуда

Исследуем это явление.

$$dV = \pi r^2(z)dz = \pi tg^2\alpha z^2 dz, \quad \text{появляется зависимость от } z^2.$$

$$dN = A\exp\left(-\frac{mgz}{KT}\right)\pi tg^2\alpha z^2 dz.$$

Нормировка: в коническом сосуде должно быть N_0 молекул.

$$N_0 = A\pi tg^2\alpha\int\limits_0^\infty e^{-mgz/KT}z^2dz = A\pi tg^2\alpha\left(\frac{KT}{mg}\right)^3\int\limits_0^\infty e^{-x}x^2dx$$

$$\Rightarrow \qquad A = \frac{N_0}{2\pi tg^2\alpha}\left(\frac{mg}{KT}\right)^3.$$

Функция распределения:

$$dN(z) = \frac{N_0}{2}\left(\frac{mg}{KT}\right)^3\exp\left(-\frac{mgz}{KT}\right)z^2dz$$

— так зависит концентрация молекул от z в случае конического сосуда.

8.3. Чему равна теплоемкость C?

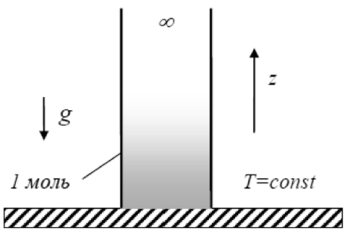

Рис. 8.7.

(теплоемкость будет больше, чем в сосуде, где мы не учитываем гравитационное поле, так как при нагревании центр тяжести сместится вверх ⇒ больше работа ⇒ больше теплота).

$$C = \frac{dE_{\text{полн}}}{dT} = \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\partial \Pi}{\partial T},$$

$$\Pi(T) = \int dm\, gz = \int\limits_0^\infty \rho\, S\, dz\, g\, z = \rho_0 Sg\int\limits_0^\infty e^{-\mu gz/RT}z\, dz$$

$$\int\limits_0^\infty ze^{-\beta z}dz = \frac{1}{\beta^2}. \tag{8.1}$$

Рассмотрим интеграл (у нас 1 моль газа):

$$\int\limits_0^\infty \rho S dz = \mu = \rho_0 S e^{-\mu g z/RT} dz = \rho_0 S \frac{RT}{\mu g} = \mu, \tag{8.2}$$

Следовательно, учитывая (8.1) и (8.2):

$$\Pi(T) = \rho_0 S g \left(\frac{RT}{\mu g}\right)^2 = \frac{\mu RT}{\mu} = RT,$$

$$\Rightarrow \qquad C = C_V + R = C_P \qquad \left(\text{т.к. } \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V\right).$$

8.4. Распределение Максвелла – Больцмана

$$(x, x+dx)(y, y+dy)(z, z+dz)(v_x, v_x+dv_x)(v_y, v_y+dv_y)(v_z, v_z+dv_z)$$

— шестимерное фазовое пространство. Вероятность найти здесь частицу:

$$\omega = \frac{e^{-\varepsilon/KT} dx\, dy\, dz\, dv_x\, dv_y\, dv_z}{\int e^{-\varepsilon/KT} dx\, dy\, dz\, dv_x\, dv_y\, dv_z},$$

где $\varepsilon = mv^2/2 + \Pi(x, y, z)$.

8.5. Фазовое пространство. Микро и макросостояние. Распределение Гиббса

Пусть есть сосуд объема V, содержащий N молекул. Тогда это состояние системы характеризуется полностью $6N$ числами ($3N$ координат, $3N$ импульсов). Будем рассматривать шестимерное пространство. Разобьем шестимерный фазовый объем V на m ячеек $V_1, V_2, \ldots, V_m$. Мы пронумеровали все молекулы и распределили по этим ячейкам.

Микросостояние — сколько и в какой ячейке фазового объема находится **конкретных** молекул. Рассмотрим ячейки фазового пространства. Вероятность каждой конкретной молекулы попасть в соответствующую ячейку:

$$P_i = \frac{V_i}{V},$$

— математическая вероятность, V — весь фазовый объем. Все P_i независимые (идеальный газ). Если в i-ой ячейке содержится N_i молекул, то

$$P_i = \left(\frac{V_i}{V}\right)^{N_i}.$$

Все микросостояние: $P_1^{N_1} \cdot P_2^{N_2} \cdot P_3^{N_3} \ldots P_m^{N_m}$— вероятность всего микросостояния будет выражатся как произведение отдельных микросостояний. Если $V_i = v$ (для $i = \overline{1,m}$), тогда вероятность всего микросостояния: $\left(\frac{v}{V}\right)^N$.

В нашей системе все частицы тождественны. При таких частицах нет разницы между $A, B, C, D \ldots$. Тогда используем следующее понятие — сколькими способами можно реализовать данное микросостояние $\rightleftharpoons$ статистический фактор G (статистический вес).

$$\begin{pmatrix} \text{ячейки:} & 1,\, 2, \ldots, m \\ \text{число частиц:} & N_1, N_2, \ldots, N_m \end{pmatrix}$$

$$G = \frac{N!}{N_1! \ldots N_m!}.$$

Статистический вес — число равновероятных микросостояний, каждое из которых реализует данное макросостояние. Термодинамическая вероятность данного распределения:

$$\boxed{P = \frac{N!}{N_1!\, N_2! \ldots N_m!} \cdot P_1^{N_1} \cdot P_2^{N_2} \ldots P_m^{N_m}}$$

Если ячейки одинаковые: $P = G\left(\frac{v}{V}\right)^N$, $\left(\frac{v}{V}\right)^N = \text{const} \Rightarrow$ термодинамическая вероятность с точностью до константы равна статистическому весу $P = G = \frac{N!}{N_1! \ldots N_m!}$.

8.6. Распределение Гиббса

Распределение Гиббса — наиболее вероятное распределение, если в сосуде объемом V_i находится N молекул при температуре T. Соотношение неопределенностей:

$$\delta x \cdot \delta p_x \geq \hbar, \quad \text{где} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054 \cdot 10^{-27}\,\text{эрг}\cdot\text{с},$$

следовательно, естественное ограничение по объему для ячейки в шестимерном пространстве: $\hbar^3$. Таким образом, все наше шестимерное пространство структурировано квантовой механикой.

Разобьем наши ячейки исходя из следующего принципа: $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \cdots < \varepsilon_m$ — в каждой ячейке своя энергия. $N1, N_2, N_3, \ldots N_m$ — количество частиц в каждой ячейке.

1. $N_1 + N_2 + N_3 + \cdots + N_m = N = \text{const}$.
2. $N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 + \cdots + N_m\varepsilon_m = E$

— полная энергия системы.

Упражнение 8.3. Найти наиболее вероятное распределение частиц по энергиям. $P = \frac{N!}{N_1!\, N_2! \ldots N_m!}$ — поиск максимума статистического веса при условиях 1) и 2).

$\overline{N_i} = N_0 \cdot e^{-\varepsilon_i/KT}$ — распределение Гиббса. $\overline{N_i}$ — среднее число частиц, соответствующее максимуму этого распределения. N_0 находим из условия нормировки:

$$N_0 = \frac{N}{\sum\limits_{i=1}^{m} e^{-\varepsilon_i/KT}}.$$

Это распределение получено для невзаимодействующих частиц (слабовзаимодействующих, взаимодействием которых можно пренебречь).

8.7. Статистическая сумма.

Средняя энергия системы

$$\overline{E} = \sum_i E_i \omega_i = \frac{\sum \varepsilon_i \, e^{-\varepsilon_i/KT}}{\sum \mathrm{e}^{-\varepsilon_i/KT}} = \frac{1}{Z} \sum \varepsilon_i \, \mathrm{e}^{-\lambda \varepsilon_i},$$

где $Z = \sum e^{-\varepsilon_i/KT}$, а

$$\lambda = \frac{1}{KT}, \qquad d\lambda = -\frac{1}{KT^2} dT \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial \lambda} = -KT^2 \frac{\partial}{\partial T}.$$