

§22. Распределение Максвелла молекул по импульсам

В предыдущей лекции на примере идеального газа мы показали, что знание объема Ω доступной рассматриваемой физической системе области фазового пространства или, как кратко говорят, знание фазового объема системы, позволяет дать статистическое определение энтропии, обладающей всеми свойствами энтропии, введенной в термодинамике. Приведенный пример является частным случаем общего свойства фазового объема физической системы, определяемого в каждом из статистических ансамблей с учетом того, какие именно термодинамические параметры системы считаются фиксированными. В каждом ансамбле с фазовым объемом системы будет связана своя функция состояния. Если в микроканоническом ансамбле таковой является энтропия, то в каноническом ансамбле (ансамбле одинаковых систем, поддерживаемых при одной и той же температуре) это будет свободная энергия системы. О свободной энергии нам пока ничего не известно, но уже из примера с энтропией идеального газа можно заключить, что, зная функцию состояния, определяемую по фазовому объему системы, можно построить всю ее термодинамику.

Роль статистической физики не ограничивается, естественно, получением термодинамических величин и установлением соотношений между ними. Статистическая физика позволяет выявлять законы, действующие на молекулярном уровне строения вещества. Одним из таких законов является закон распределения Максвелла молекул по импульсам. Вид этого распределения можно установить несколькими способами. В курсах общей физики [1, 2] обычно приводится вывод распределения Максвелла на основе представлений о том, какими свойствами оно должно обладать по физическому смыслу. В курсах статистической физики распределение молекул по импульсам получается сразу из канонического распределения Гиббса [6]. Здесь представлен, по-видимому, наиболее сложный вывод распределения Максвелла по импульсам. В его основе лежит, однако, всего одна, достаточно наглядная статистическая гипотеза о вероятности обнаружения равно-

весной системы в данном элементе фазового объема. При ответе на экзамене студенту будет зачтен любой правильно изложенный вывод.

В предыдущей лекции главным объектом был фазовый объем системы Ω и без применения осталось соотношение (20.7) для вероятности dW обнаружения **равновесной** системы в данном элементе фазового объема $d\Omega$. Запишем это соотношение еще раз, подставив в него явное выражение (20.2) для $d\Omega$:

$$dW = \frac{d\Gamma}{\Gamma} = \frac{d\Omega}{\Omega} = \frac{d^3q_1 d^3q_2 \dots d^3q_N d^3p_1 d^3p_2 \dots d^3p_N}{\Omega}. \quad (22.1)$$

Заметим, что, суммируя вероятности dW по всему фазовому объему системы, по определению вероятности мы получим вероятность обнаружить нашу системы где-нибудь в пределах ее фазового объема. Такое событие является достоверным и его вероятность равна единице. Этим свойством, выражаемым формулой

$$\int dW = 1, \quad (22.2)$$

очевидно, обладает вероятность dW из (22.1). Формула (22.2) имеет общепринятое название – условие нормировки. Такому условию должны удовлетворять все распределения вероятностей.

Оказывается что, отправляясь от внешне тривиального равенства (22.1), можно получить закон распределения Максвелла молекул по импульсам. Прежде всего, уточним, что имеется в виду. Искомой будет функция $f(\vec{p})$ импульса молекулы \vec{p} , такая, что величина

$$f(\vec{p})d^3p = f(\vec{p})dp_x dp_y dp_z = dw \quad (22.3)$$

есть вероятность того, что импульс молекулы будет иметь значения соответствующих компонент в интервалах

$$[p_x, p_x + dp_x], [p_y, p_y + dp_y], [p_z, p_z + dp_z]. \quad (22.4)$$

Для самой функции $f(\vec{p})$ существует общепринятый термин – плотность вероятности значений импульса молекулы. Физический смысл вероятности dw можно раскрыть двумя способами, подобными тем, которыми пояснялся смысл вероят-

ности dW в предыдущей лекции. Если в течение длительного времени τ наблюдения за молекулой три компоненты ее импульса имели значения из указанных интервалов в общей сложности на протяжении времени $d\tau$, то отношение времен $d\tau/\tau$ будет стремиться к вероятности dw при увеличении τ . Другой способ предполагает измерение импульсов большого числа молекул M и определение числа молекул dM , три компоненты импульса которых имеют значения из указанных интервалов. К вероятности dw будет стремиться с увеличением M отношение dM/M .

Установим явный вид функции $f(\vec{p})$, отправляясь от общего соотношения (22.1) и для простоты полагая, что рассматриваемая система есть идеальный газ из N молекул с внутренней энергией U в объеме V . Вероятность dw может быть найдена как сумма элементарных вероятностей dW из (22.1), выделенных тем признаком, что одна молекула имеет значения компонент импульса из интервалов (22.4). На этом основании запишем

$$dw = \frac{\bar{\Omega} dp_x dp_y dp_z}{\Omega} \quad (22.5)$$

где

$$\bar{\Omega} = \int d^3 q_1 d^3 q_2 \dots d^3 q_N d^3 p_1 d^3 p_2 \dots d^3 p_{N-1} \quad (22.6)$$

есть объем подпространства фазового пространства исходной системы, отвечающий дополнительному условию, что одна молекула имеет данное значение импульса \vec{p} . Размерность импульсной части этого подпространства есть $3(N-1)$, а его объем $\bar{\Omega}$ соответствует полной энергии \bar{U} , равной

$$\bar{U} = U - \frac{p^2}{2m} \quad (22.7)$$

По аналогии с выражением (21.15) для фазового объема $\bar{\Omega}(\bar{U}, V)$ с учетом (22.7) будем иметь

$$\bar{\Omega}(\bar{U}, V) = V^N \frac{2\pi^{\frac{3(N-1)}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3(N-1)}{2}\right)} \left[2m(U - p^2/2m)\right]^{\frac{3(N-1)-1}{2}} \left[\frac{m}{2(U - p^2/2m)}\right]^{1/2} \delta U. \quad (22.8)$$

Согласно соотношениям (22.3), (22.5) для искомой функции $f(\vec{p})$ справедливо

$$f(\vec{p}) = \frac{\bar{\Omega}(\bar{U}, V)}{\Omega(U, V)}. \quad (22.9)$$

Уже из (22.8), (22.9) видно, что функция $f(\vec{p})$ в действительности зависит только от модуля вектора \vec{p} . Заметим, что при вычислении энтропии многие детали выражения (21.15) для фазового объема $\Omega(U, V)$ оказались «упакованными» в константу S_0 , несущественную для построения термодинамики данного количества вещества. При нахождении же функции $f(\vec{p})$ все детали выражений (21.15) и (21.8) будут востребованы. На основании (22.9), (21.15), (22.8), проведя очевидные сокращения общих множителей, запишем

$$f(\vec{p}) = \frac{\bar{\Omega}(\bar{U}, V)}{\Omega(U, V)} = \frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3(N-1)}{2}\right)} \frac{1}{\left[2\pi m(U - p^2/2m)\right]^{3/2}} \left(1 - \frac{p^2/2m}{U}\right)^{\frac{3N-2}{2}}. \quad (22.10)$$

Выражение (22.10) выглядит пугающе, однако все в нем очень разумно. Разберемся сначала с отношением гамма-функций. Реальные значения числа молекул газа чрезвычайно велики, порядка $10^{16} \div 10^{20}$. Но даже если это число порядка нескольких десятков единиц, для проводимых далее рассуждений оно может считаться большим. Уже при такой величине аргумента гамма-функция хорошо описывается своей асимптотикой – формулой Стирлинга. Приведем эту часто используемую при вычислениях формулу

$$\Gamma(z) = z^z e^{-z} \left(\frac{2\pi}{z}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{1}{12z} + \frac{1}{288z^2} + \dots\right). \quad (22.11)$$

Используя формулу Стирлинга в главном по аргументу гамма-функции порядке для отношения этих функций в (22.10), найдем

$$\frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}-\frac{3}{2}\right)} = \frac{\left(\frac{3N}{2}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{3N}{2}} \left(\frac{3N}{2}-\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}-\frac{3}{2}\right)^{\frac{3N}{2}-\frac{3}{2}} e^{-\frac{3N}{2}+\frac{3}{2}} \left(\frac{3N}{2}\right)}, \quad (22.12)$$

После сокращения общих множителей в числителе и знаменателе в правой части (22.12) получим

$$\frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}-\frac{3}{2}\right)} = \frac{\left(\frac{3N}{2}-\frac{3}{2}\right)^{\frac{3}{2}}}{\left(1-\frac{1}{N}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{3} \left(1-\frac{1}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \cong \left(\frac{3N}{2}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad (22.13)$$

Последний множитель в (22.10) тождественно представим как

$$\left(1-\frac{p^2/2m}{U}\right)^{\frac{3N-2}{2}} = e^{\frac{3N-2}{2} \ln\left(1-\frac{p^2/2m}{U}\right)}. \quad (22.14)$$

Разложим логарифм в показателе экспоненты в (22.14) в ряд Тейлора по отношению кинетической энергии $p^2/2m$ выделенной молекулы к энергии всей системы U :

$$\ln\left(1-\frac{p^2/2m}{U}\right) = -\frac{p^2/2m}{U} - \frac{1}{2}\left(\frac{p^2/2m}{U}\right)^2 + \dots \quad (22.15)$$

Подставим разложение (22.15) в (22.14) и учтем соотношение

$$T = \frac{U}{k_B \frac{3N-2}{2}}, \quad (22.16)$$

связывающее внутреннюю энергию и температуру. В главных по $1/N$ порядках получим

$$\left(1 - \frac{p^2/2m}{U}\right)^{\frac{3N-2}{2}} = e^{-\frac{p^2}{2mk_B T} \left(1 + \frac{p^2/2m}{2U}\right) \dots} \quad (22.17)$$

Произведение отношения гамма-функций и второй дроби в правой части (22.10) при учете (22.13), (22.16) запишем в виде

$$\frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} - \frac{3}{2}\right)} \frac{1}{\left[2\pi m(U - p^2/2m)\right]^{3/2}} \cong \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}}, \quad (22.18)$$

где мы также отбросили малые по $1/N$ поправки.

Объединяя соотношения (22.17) и (22.18), получим согласно (22.10) искомую функцию $f(\vec{p})$ распределения Максвелла молекул по импульсам:

$$f(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T} \left(1 + \frac{p^2/2m}{2U}\right) + \dots} \quad (22.19)$$

В показателе экспоненты мы удержали поправочный множитель, который становится существенным для систем из не слишком большого числа молекул, когда возможна соизмеримость кинетической энергии одной молекулы и энергии всей системы N молекул. Для макроскопических систем данный поправочный множитель не играет никакой роли, и распределение Максвелла обычно записывается в виде

$$f(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} \quad (22.20)$$

Хотя при выводе распределения Максвелла активно использовалось выражение для фазового объема идеального газа, полученный результат справедлив для любых **равновесных** систем. Как в газе, так и в **жидкости** и в **твердом** теле при равновесии распределение молекул по импульсам является максвелловским. Этот

факт в общем виде доказывается статистической физикой и его необходимо за-
ПОМНИТЬ.