2.5. Распределение Больцмана.

2.5.1. Распределение Максвелла-Больцмана

В § 2.1 настоящей главы мы писали для классической подсистемы (см (2.1.15) – (2.1.17)): $E = K + U$, и поскольку кинетическая энергия есть функция скоростей, а потенциальная энергия - функция координат, то вероятность для подсистемы иметь энергию E:

$$dP(E) = dP(K)dP(U) \tag{2.5.1}$$

Для одной частицы имеем *распределение Максвелла-Больцмана*:

$$dP(E) = A\,exp\left\{-\frac{\frac{p^2}{2m} + U(x,y,z)}{T}\right\}dp_x dp_y dp_z dxdydz \tag{2.5.2}$$

2.5.2. Распределение Больцмана.

В силу независимости событий (произведение вероятностей) иметь определенные значения кинетической и потенциальной энергий можно рассматривать отдельно распределение частиц во внешнем поле $U(x,y,z)$:

$$dP(U) = Be^{-\frac{U(x,y,z)}{T}}dxdydz, \tag{2.5.3}$$

что дает вероятность того, что частица находится в объеме $dV = dxdydz$ вблизи точки с координатами (x,y,z). Так как $dP(U) = dP(x,y,z) = \frac{dN}{N}$, то число молекул в объеме dV определяется формулой:

$$dN_{x,y,z} = N \cdot B\,exp\left\{-\frac{U(x,y,z)}{T}\right\}dxdydz \tag{2.5.4}$$

Смысл множителя NB легко понять, если рассмотреть число частиц в единице объема, т.е. плотность (концентрацию) числа частиц:

$$\frac{dN_{x,y,z}}{dxdydz} = n(x,y,z) = N \cdot Be^{-\frac{U(x,y,z)}{T}} \tag{2.5.5}$$

Но тогда очевидно, что произведение NB равно плотности числа частиц, где $U = 0$, т.е. n_0:

$$n(x,y,z) = n_0 e^{-\frac{U(x,y,z)}{T}} \tag{2.5.6}$$

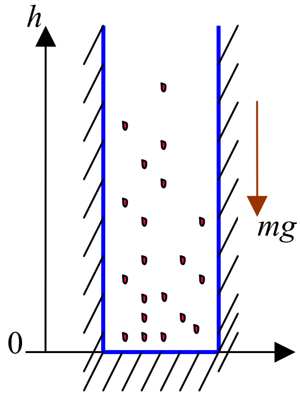
Эта формула носит название *распределения Больцмана*.

Примечание 1: Если отсчет идет от точки, где $U = U_0$, тогда распределение Больцмана имеет вид:

$$n(x,y,z) = n_0\,exp\left\{-\frac{U(x,y,z) - U_0}{T}\right\} \tag{2.5.7}$$

2.5.3. Примеры применения распределения Больцмана.

1). *Распределение частиц в сосуде по высоте в однородном поле тяжести* ($g = const, T = const$). Для Земли поле тяжести однородно для небольших высот $h << R_З$ ($R_З$ - радиус Земли):



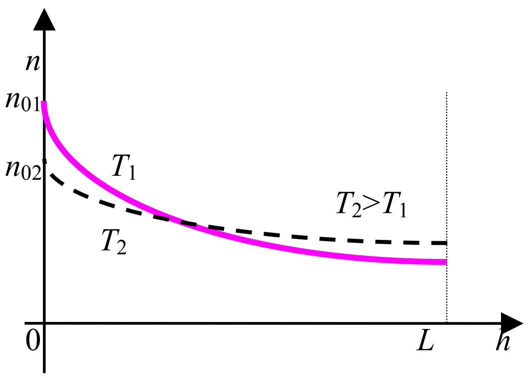
$$U(r) = -\gamma\frac{Mm}{r} = -\gamma\frac{Mm}{R+h} \approx -\gamma\frac{Mm}{R} + \gamma\frac{Mm}{R^2}h$$

$$U(h) - U(0) = \gamma\frac{Mm}{R^2}h = mgh \tag{2.5.8}$$

Тогда получаем известную *барометрическую формулу Больцмана*:

$$n(h) = n(0)exp\left\{-\frac{mgh}{T}\right\} = n(0)exp\left\{-\frac{mgh}{kT_k}\right\} = n(0)exp\left\{-\frac{\mu gh}{RT_k}\right\} \qquad (2.5.9)$$

Здесь μ - молярная масса газа, R - универсальная газовая постоянная. Воспользовавшись связью между концентрацией и давлением, получаем барометрическую формулу Больцмана:



$$p = p_0\, exp\left\{-\frac{mgh}{kT_k}\right\} \qquad (2.5.10)$$

Концентрация частиц убывает с высотой, причем концентрация более тяжелых частиц убывает с высотой быстрее. Это создает подъемную силу (для более легких объектов - воздушные шары).

Для более высоких температур распределение высотой становится более равномерным (см рисунок). При этом полное число частиц сосуде N постоянно:

$$\Delta S\int_0^L n_0\, exp\left\{-\frac{mgh}{kT_k}\right\}dh = N\,. \qquad (2.5.11)$$

Здесь ΔS площадь сечения сосуда, а L его полная высота.

2). *О распределении молекул в атмосфере планет*. Потенциальная энергия молекул в гравитационном поле планеты равна: $U(h) = -\gamma\dfrac{Mm}{R_n + h}$, где M и R_n масса и радиус планеты, соответственно. В равновесном состоянии получаем следующее распределение:

$$n = n_0\, exp\left\{-\frac{1}{T}\left(-\gamma\frac{Mm}{R_n+h} + \gamma\frac{Mm}{R_n}\right)\right\}. \qquad (2.5.12)$$

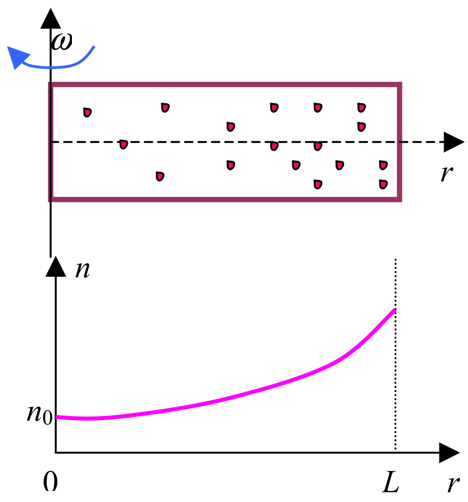
Однако если бы это распределение было справедливо на всех расстояниях от планеты, то при $h \to \infty$ мы бы получили

$$n(\infty) = n_0\, exp\left\{-\gamma\frac{Mm}{R_n}\right\}. \qquad (2.5.13)$$

Т.е. получаем конечное значение для концентрации на бесконечности, что невозможно, т.к. объем вокруг планеты бесконечен и следовательно число частиц должно быть равно бесконечности.. Однако, общее число молекул в атмосфере конечно и следовательно равновесие может быть лишь при $n(\infty) = 0$ или из (2.5.13) при $n_0 = 0$. Т.е. атмосферы не должно быть в равновесии.

Отсюда следует важный вывод: невозможность существования равновесного состояния планетной атмосферы. Это связано с тем, что разность потенциальной энергии молекулы в поле тяготения планеты на поверхности и на бесконечности остается конечной.

3). *Распределение частиц во вращающемся сосуде*. Имеем сосуд длины L, который вращается с угловой скоростью ω вокруг одного из его оснований. Сила инерции, действующая на молекулу, находящуюся на расстоянии r от основания, равна $F = m\omega^2 r$ и потенциальная энергия молекулы равна $U(r) = -\dfrac{m\omega^2 r^2}{2}$. Тогда распределение частиц имеет вид:



$$n(r) = n_0\, exp\left\{\frac{m\omega^2 r^2}{2kT_k}\right\} \qquad (2.5.14)$$

Таким образом, получаем, что концентрация молекул растет с радиусом и достигает максимального значения у противоположного основания, т.е. на расстоянии L. Ясно также, что чем выше температура, тем распределение становится более равномерным, т.е. n_0 также зависит от температуры как в примере 1.

2.5.4. Средняя энергия, приходящаяся на колебательную степень свободы.

Распределение Максвелла-Больцмана позволяет получить среднюю энергию, приходящуюся на колебательную степень свободы. Этим мы подтвердим теорему о равнораспределении энергии по степеням свободы, а с другой стороны, получим далее теплоемкость твердых тел при высоких температурах T (при которых применимо классическое описание).

Равновесное состояние кристалла - периодическое расположение атомов в пространстве. Однако, атомы не находятся в покое, они совершают малые тепловые колебания относительно положений равновесия. Пусть колебания совершаются вдоль оси $0x$, тогда энергия такого осциллятора равна:

$$E = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2} \tag{2.5.15}$$

где m масса атома, κ упругая постоянная. Статистическое описание атомов с энергией E можно вести с помощью распределения Максвелла-Больцмана, которое для одного осциллятора имеет вид:

$$d\mathrm{P} = A\,exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right)exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2T}\right)dv_x dx \tag{2.5.16}$$

Здесь A нормировочная постоянная, она состоит из произведения 2-х постоянных: $A = A_1A_2$, которые равны соответственно:

$$A_1 = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2}, \quad A_2 = \left(\frac{\kappa}{2\pi T}\right)^{1/2}. \tag{2.5.17}$$

Найдем среднюю энергию тела, колеблющегося по оси x, по стандартным формулам:

$$\langle E_x \rangle = A_1A_2\int\left(\frac{mv_x^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2}\right)\cdot exp\left(-\frac{mv_x^2 + \kappa x^2}{2T}\right)dv_x dx =$$

$$= A_1A_2\frac{m}{2}\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2\, exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right)dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2T}\right)dx + A_1A_2\frac{\kappa}{2}\int_{-\infty}^{\infty} exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right)dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} x^2\, exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2T}\right)dx$$

Второй интеграл в первом слагаемом есть по сути нормировочный интеграл и равен $(A_2)^{-1}$. То же относится к первому интегралу во втором слагаемом, который равен $(A_1)^{-1}$. Другие интегралы вычисляются по известным формулам из Приложения 1 §2.2. Они равны:

$$\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2\, exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right)dv_x = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{2T}{m}\right)^{3/2}, \qquad \int_{-\infty}^{\infty} x^2\, exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2T}\right)dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{2T}{\kappa}\right)^{3/2} \tag{2.5.18}$$

Далее, подставляя все это в выражение для средней энергии, получаем:

$$\langle E_x \rangle = \frac{m}{2}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{2T}{m}\right)^{3/2} + \frac{\kappa}{2}\left(\frac{\kappa}{2\pi T}\right)^{1/2}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{2T}{\kappa}\right)^{3/2} = \frac{1}{2}T + \frac{1}{2}T = T = kT_k \tag{2.5.19}$$

Итак, на 1 колебательную степень свободы приходится энергия, равная $T = kT_k$.. Из расчета видно, что $T/2$ возникла из-за усреднения кинетической энергии колебательного движения, а $T/2$ - из-за потенциальной энергии колебательного движения.

Здесь мы окончательно доказали теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Согласно этой теореме на каждую колебательную степень свободы приходится энергия, равная T (ранее показали, что на поступательную или вращательную энергии приходилось $T/2$).