

ячеек, т. е.

$$\mathcal{P}(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f \propto e^{-\beta E_r} \frac{dq_1 \dots dp_f}{h_0^f},$$

или

$$\mathcal{P}(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f = C e^{-\beta E_r} dq_1 \dots dp_f, \quad (10)$$

где C — коэффициент пропорциональности (включающий в себя постоянную h_0^f). Значение этого коэффициента определяется из условия нормировки, которое заключается в том, что сумма всех вероятностей (10) по всем доступным значениям координат и импульсов системы A равна единице:

$$\int \mathcal{P}(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f = 1.$$

Здесь интегрирование производится по всей области фазового пространства, доступного системе A . Отсюда непосредственно следует:

$$C^{-1} = \int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f. \quad (11)$$

В следующем параграфе мы применим развитые здесь общие соображения к имеющему большое значение простому случаю одиночной молекулы в трехмерном пространстве.

6.2. Максвелловское распределение скоростей

Рассмотрим идеальный газ, помещенный в сосуд объемом V и находящийся в равновесии при абсолютной температуре T . Этот газ может состоять из молекул различных типов. Допустим, что условия, в которых находится газ, таковы, что классическое рассмотрение возможно. В конце нашего рассмотрения мы выясним, в чем они заключаются, а пока будем рассуждать в терминах классической механики и сосредоточим внимание на одной из газовых молекул. Такую молекулу можно считать малой системой, находящейся в термическом контакте с тепловым резервуаром, который образован остальными молекулами газа и находится при температуре T . К такому случаю можно сразу же применить каноническое распределение. Допустим для начала, что мы имеем дело с одноатомной молекулой. Если пренебречь всеми внешними силами (например, силой тяжести), то вся энергия этой молекулы является кинетической энергией:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m}. \quad (12)$$

Здесь v — скорость, m — масса и $p = mv$ — импульс молекулы. Мы считаем, что газ достаточно разрежен, чтобы его можно было считать идеальным; тогда потенциальной энергией взаимодействия с другими молекулами можно пренебречь. В этих условиях энергия

молекулы не зависит от положения молекулы в сосуде, описываемого вектором \mathbf{r} .

Классическое описание молекулы означает описание с помощью трех координат, x , y и z , определяющих положение молекулы в пространстве, и трех соответствующих составляющих импульса p_x , p_y , p_z . Нас будет интересовать вероятность того, что положение молекулы заключено в интервале от \mathbf{r} до $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ (это означает, что координата x лежит в интервале от x до $x + dx$, координата y — в интервале от y до $y + dy$ и координата z — в интервале от z до $z + dz$) и что одновременно ее импульс лежит в интервале от \mathbf{p} до $\mathbf{p} + dp$ (т. е. что составляющая импульса p_x лежит в интервале от p_x до $p_x + dp_x$, составляющая p_y — в интервале от p_y до $p_y + dp_y$ и составляющая p_z — в интервале от p_z до $p_z + dp_z$). Эта область изменения координат и импульсов соответствует «объему» фазового пространства, равному $(dx dy dz dp_x dp_y dp_z) = d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$. Здесь мы используем обычные сокращения:

$$d^3\mathbf{r} \equiv dx dy dz \quad (13)$$

и

$$d^3\mathbf{p} \equiv dp_x dp_y dp_z$$

для элемента объема реального пространства и для элемента объема пространства импульсов соответственно. Используя каноническое распределение (10), мы немедленно получим интересующую нас вероятность того, что положение молекулы находится в пределах между \mathbf{r} и $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, а ее импульс находится в пределах между \mathbf{p} и $\mathbf{p} + dp$:

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} \propto e^{-\beta(p^2/2m)} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}, \quad (14)$$

где $\beta = (kT)^{-1}$. Мы воспользовались здесь выражением (12) для энергии молекулы, имея в виду, что $p^2 = \mathbf{p}^2$. Полученный результат можно выразить и через скорость молекулы $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$. В этом случае мы получим вероятность того, что положение молекулы заключено в пределах от \mathbf{r} до $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, а ее скорость — в пределах от \mathbf{v} до $\mathbf{v} + dv$.

Имеем

$$\mathcal{J}'(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} \propto e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}, \quad (15)$$

где $d^3\mathbf{v} \equiv dv_x dv_y dv_z$ и $v^2 = \mathbf{v}^2$.

Выражение (15) представляет собой весьма общий результат, в котором заключена подробная информация о положении и скорости любой молекулы газа. Из формулы (15) следует большое количество более частных результатов. Например, с помощью (15) можно узнать, какое количество молекул имеют скорость, лежащую в данном интервале, или, если газ состоит из молекул различного типа (например, из молекул аргона и гелия), какое количество молекул данного типа имеют скорость, лежащую в данном интервале. Рассматривая только молекулы определенного типа, мы можем

вычислить

$f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}$ — среднее число молекул (данного типа) в единице объема, скорость которых заключена между \mathbf{v} и $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$. (16)

Так как N молекул нашего идеального газа движутся независимо, без заметного взаимодействия, то газ представляет собой статистический ансамбль, часть которого, определяемая вероятностью (15), имеет положение, заключенное в интервале от \mathbf{r} до $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$, и скорости, лежащие в интервале от \mathbf{v} до $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$. Среднее число $f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ мы получим, умножив вероятность (15) на полное число N молекул данного типа и разделив ее на элемент объема $dx dy dz$. Имеем

$$f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = \frac{N \mathcal{P}'(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}}{d^3\mathbf{r}},$$

или

$$f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = C e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2} d^3\mathbf{v}, \quad (17)$$

где C — коэффициент пропорциональности и $\beta = (kT)^{-1}$. Этот результат известен как *максвелловское распределение скоростей*. Впервые его получил Максвелл в 1859 г. (на основании соображений менее общего характера).

Заметим, что вероятность \mathcal{P}' [формула (15)] или среднее число f [формула (17)] не зависит от положения \mathbf{r} молекулы. Этот результат подтверждается и соображениями симметрии, так как в отсутствие внешних полей молекула не может иметь преимущественного положения в пространстве. Заметим также, что \mathcal{P}' (или f) зависит только от величины скорости \mathbf{v} , но не от ее направления, т. е.

$$f(\mathbf{v}) = f(v), \quad (18)$$

где $v = |\mathbf{v}|$. Это также следствие симметрии, так как в условиях, когда сосуд как целое поконится (при этом неподвижен и центр масс всего газа), преимущественное направление скорости отсутствует.

Определение постоянной C . Постоянная C может быть получена из условия, что сумма (17) по всем возможным значениям скорости должна дать полное среднее число n молекул (данного типа) в единице объема. Таким образом,

$$C \int e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2} d^3\mathbf{v} = n, \quad (19)$$

или

$$C \iiint e^{-\frac{1}{2} \beta m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = n.$$

Разлагая экспоненту на множители, имеем

$$C \iiint e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_y^2} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_z^2} dv_x dv_y dv_z = n,$$

или

$$C \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_z^2} dv_z = n.$$

Каждый из трех написанных интегралов имеет [см. (М. 23)] одинаковое значение

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x = \left(\frac{\pi}{\frac{1}{2} \beta m} \right)^{1/2} = \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{1/2}.$$

Таким образом,

$$C = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2}, \quad (20)$$

и

$$f(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2} d^3 \mathbf{v}. \quad (21)$$

Применимость полученных результатов для многоатомных молекул. Предположим, что рассматриваемый газ содержит молекулы, которые не являются одноатомными. В условиях, изложенных выше, движение центра масс таких молекул можно рассматривать в классическом приближении, несмотря на то, что внутримолекулярное движение, заключающееся во вращении и колебании около центра масс, обычно требует квантовомеханического рассмотрения. Состояние молекулы может быть теперь описано положением \mathbf{r} и импульсом \mathbf{p} ее центра масс и указанием квантового состояния s , характеризующего внутримолекулярное движение. Энергия молекулы теперь равна

$$\epsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \epsilon_s^{(s)}, \quad (22)$$

где первый член справа обозначает кинетическую энергию движения центра масс, а второй член — внутримолекулярную энергию вращения и колебания в состоянии s . Каноническое распределение позволяет нам немедленно написать выражение для вероятности $\mathcal{P}_s(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p}$ того, что молекула находится в состоянии, когда ее центр масс лежит в интервале от \mathbf{r} до $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, импульс ее центра масс лежит в интервале от \mathbf{p} до $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$, а внутримолекулярное движение характеризуется состоянием s . Имеем

$$\mathcal{P}_s(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p} \propto e^{-\beta \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \epsilon_s^{(s)} \right)} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p} \propto e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p} e^{-\beta \epsilon_s^{(s)}}. \quad (23)$$

Чтобы найти вероятность того, что центр масс и импульс центра масс молекулы лежат в интервалах от \mathbf{r} до $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ и от \mathbf{p} до $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ соответственно, независимо от того, в каком состоянии внутримолекулярного движения находится молекула, мы должны просуммировать выражение (23) по всем возможным внутримолекулярным состояниям s . Но выражение (23) является произведением двух множителей, и суммирование второго множителя по всем возможным состояниям означает умножение первого множителя на некоторый постоянный коэффициент. Тем самым результат (23) сводится к выражению (14), которое теперь относится к центру масс молекулы. Таким образом, (15) и максвелловское распределение (17) являются весьма общим результатом, который остается справедливым также и для описания движения центра масс многоатомной молекулы газа.