

при получении урана, обогащенного изотопом U^{235} . Этот изотоп легко делится тепловыми нейтронами и имеет поэтому большое значение для работы ядерных реакторов (и для изготовления ядерного оружия). Естественный уран содержит главным образом изотоп U^{238} . Для разделения изотопов урана используют шестифтористый уран (UF_6) — химическое соединение, представляющее собой при комнатной температуре газ. При эфузии этого газа можно отделить несколько более легкие молекулы U^{235} от значительно более распространенных и немного более тяжелых молекул U^{238} . Так как различие в массах этих молекул очень невелико, то, чтобы получить заметную концентрацию изотопа U^{235} , процесс эфузии нужно многократно повторять.

6.5. Теорема о равномерном распределении

В своей классической форме (10) каноническое распределение зависит от координат и импульсов, которые являются непрерывными переменными. Поэтому вычисление любых средних величин сводится к вычислению интегралов, а не сумм. При некоторых условиях вычисление средней энергии системы может быть выполнено особенно просто.

Рассмотрим любую систему, описываемую классически с помощью f координат q_1, \dots, q_f и соответствующих импульсов p_1, \dots, p_f . Энергия системы E зависит от этих переменных, т. е. $E = E(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)$. Эта зависимость часто имеет следующий вид:

$$E = \varepsilon_i(p_i) + E'(q_1, \dots, p_f). \quad (43)$$

Здесь ε_i зависит только от данного импульса p_i , а E' может зависеть от всех координат и импульсов, кроме импульса p_i . [Зависимость типа (43) может возникнуть, например, в том случае, если кинетическая энергия частицы зависит только от составляющих ее импульса, а потенциальная энергия зависит только от координат.] Допустим, что рассматриваемая система находится в термическом равновесии с тепловым резервуаром при абсолютной температуре T . Каково среднее значение вклада в энергию от члена ε_i в формуле (43)?

Вероятность того, что координаты и импульсы системы находятся вблизи значений $(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)$, определяется каноническим распределением (10). Постоянная C этого распределения дается формулой (11). По определению, мы найдем среднее значение, если вычислим соответствующую сумму (или интеграл) по всем возможным состояниям системы, т. е.

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \varepsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f}, \quad (44)$$

где интеграл берется по всем возможным значениям всех координат q_1, \dots, q_f и импульсов p_1, \dots, p_f . С помощью (43) выражение (44)

принимает такой вид:

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int e^{-\beta(\epsilon_i + E')} \epsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta(\epsilon_i + E')} dq_1 \dots dp_f} = \frac{\int e^{-\beta\epsilon_i} \epsilon_i dp_i \int' e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta\epsilon_i} dp_i \int' e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f}.$$

Здесь мы использовали мультипликативные свойства экспоненциальной функции. Штрих над последним интегралом указывает на то, что интегрирование производится по всем координатам q и импульсам p , за исключением импульса p_i . Штрихованные интегралы в числителе и знаменателе одинаковы, поэтому, сокращая на них, получаем следующий простой результат:

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int e^{-\beta\epsilon_i} \epsilon_i dp_i}{\int e^{-\beta\epsilon_i} dp_i}, \quad (45)$$

который означает, что если ϵ_i зависит от p_i , то при вычислении среднего все другие переменные не играют роли.

Вычисление (45) можно упростить, выразив интеграл в знаменателе через числитель. Тогда

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\int e^{-\beta\epsilon_i} dp_i \right)}{\int e^{-\beta\epsilon_i} dp_i},$$

или

$$\epsilon_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i \right). \quad (46)$$

Указанные пределы интегрирования означают, что импульс p_i может принимать все возможные значения между $-\infty$ и $+\infty$.

Рассмотрим теперь специальный случай, когда ϵ_i является квадратичной функцией p_i , как это и должно быть, если ϵ_i соответствует кинетической энергии.

Допустим, что ϵ_i имеет вид

$$\epsilon_i = bp_i^2, \quad (47)$$

где b — некоторая постоянная. Тогда интеграл в (46) принимает вид

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b p_i^2} dp_i = \beta^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy,$$

где мы ввели переменную $y = \sqrt{\beta} p_i$. Теперь мы можем написать:

$$\ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i \right) = -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy \right).$$

Но интеграл, стоящий справа, вообще не зависит от β , и дифференцируя (46), мы получаем

$$\bar{e}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta}$$

или

$$\boxed{\bar{e}_i = \frac{1}{2} kT.} \quad (48)$$

Отметим, что хотя в начале вычислений мы имели дело с многочленным интегралом, окончательный результат получен вообще без всякого интегрирования.

Если в функциях (43) и (47) импульс p_i заменить на координату q_i , все предыдущие рассуждения не изменятся, и мы опять получим результат (48). Таким образом, мы пришли к выводу, известному под названием *теоремы о равномерном распределении* энергии.

Если описываемая классической статистической механикой система находится в равновесии при абсолютной температуре T , то каждому независимому квадратичному члену в выражении для энергии соответствует среднее значение, равное $\frac{1}{2} kT$.

(48a)

6.6. Приложения теоремы о равномерном распределении

Удельная теплоемкость одноатомного идеального газа. Полная энергия молекулы такого газа просто равна кинетической энергии:

$$e = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (49)$$

Из теоремы о равномерном распределении следует, что среднее значение каждого из трех членов (49) равно $\frac{1}{2} kT$. Отсюда следует, что

$$\bar{e} = \frac{3}{2} kT. \quad (50)$$

Так как моль газа содержит N_a молекул, то средняя энергия газа равна

$$\bar{E} = N_a \left(\frac{3}{2} kT \right) = \frac{3}{2} RT, \quad (51)$$

где $R = N_a k$ — газовая постоянная. На основании (5.23) мы получаем следующее значение удельной теплоемкости c_v при постоянном объеме:

$$c_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R. \quad (52)$$