2. Найти число ударов молекул газа об единицу поверхности стенки в единицу времени, при которых абсолютная величина скорости лежит между v и $v+dv$.

Решение.

$$d\nu_v=\frac{N}{V}\pi\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}e^{-mv^2/2T}v^3\,dv.$$

3. Найти полную кинетическую энергию $E_{\text{уд}}$ молекул газа, ударяющихся об единицу поверхности стенки в единицу времени.

Решение.

$$E_{\text{уд}}=\frac{N}{V}\sqrt{\frac{2T^3}{m\pi}}=P\sqrt{\frac{2T}{m\pi}}.$$

4. Найти число столкновений одной молекулы с остальными в единицу времени. При этом молекулы считаются твердыми шарами радиуса r.

Решение. Сечение столкновений молекул друг с другом будет теперь $\sigma=\pi(2r)^2=4\pi r^2$ (так как столкновение происходит всякий раз, когда молекулы проходят друг мимо друга на расстоянии, меньшем $2r$). Подставляя это в (39,5), находим

$$\nu=16r^2\sqrt{\frac{\pi T}{m}}\frac{N}{V}=16r^2\sqrt{\frac{\pi}{mT}}P.$$

§ 40. Неравновесный идеальный газ

Распределение Больцмана может быть выведено еще и совсем иным способом, непосредственно из условия максимальности энтропии газа в целом, рассматриваемого как замкнутая система. Этот вывод представляет существенный самостоятельный интерес, поскольку он основан на методе, дающем возможность вычислить энтропию газа, находящегося в произвольном неравновесном макроскопическом состоянии.

Всякое макроскопическое состояние идеального газа можно характеризовать следующим образом. Распределим все квантовые состояния отдельной частицы газа по группам, каждая из которых содержит близкие состояния (обладающие, в частности, близкими энергиями), причем как число состояний в каждой группе, так и число находящихся в них частиц все же очень велики. Перенумеруем эти группы состояний номерами $j=1, 2, \ldots$, и пусть G_j есть число состояний в j-й группе, а N_j — число частиц в этих состояниях. Тогда набор чисел N_j будет полностью характеризовать макроскопическое состояние газа.

Задача о вычислении энтропии газа сводится к задаче об определении статистического веса $\Delta\Gamma$ данного макроскопического состояния, т. е. числа микроскопических способов, которыми это состояние может быть осуществлено. Рассматривая каждую группу из N_j частиц как независимую систему и обозначая посредством $\Delta\Gamma_j$ ее статистический вес, можем написать:

$$\Delta\Gamma=\prod_j\Delta\Gamma_j. \tag{40,1}$$

Таким образом, задача сводится к вычислению $\Delta\Gamma_j$.

В статистике Больцмана средние числа заполнения всех квантовых состояний малы по сравнению с единицей. Это значит, что числа N_j частиц должны быть малы по сравнению с числами G_j состояний ($N_j \ll G_j$), но, конечно, сами по себе все же очень велики. Как было объяснено в § 37, малость средних чисел заполнения позволяет считать, что все частицы распределяются по различным состояниям совершенно независимо друг от друга. Помещая каждую из N_j частиц в одно из G_j состояний, получим всего $G_j^{N_j}$ возможных распределений, среди которых, однако, есть тождественные, отличающиеся лишь перестановкой частиц (частицы все одинаковы). Число перестановок N_j частиц есть $N_j!$, и таким образом, статистический вес распределения N_j частиц по G_j состояниям равен

$$\Delta\Gamma_j = G_j^{N_j}/N_j!. \tag{40,2}$$

Энтропия газа вычисляется как логарифм статистического веса

$$S = \ln \Delta\Gamma = \sum \ln \Delta\Gamma_j.$$

Подставив (40,2), имеем

$$S = \sum_j (N_j \ln G_j - \ln N_j!).$$

Имея в виду, что числа N_j велики, воспользуемся для $\ln N_j!$ приближенной формулой[1])

$$\ln N! \approx N \ln (N/e) \tag{40,3}$$

и получим

$$S = \sum_j N_j \ln \frac{eG_j}{N_j}. \tag{40,4}$$

Эта формула решает поставленную задачу, определяя энтропию идеального газа, находящегося в произвольном макроскопическом состоянии, определяющемся набором чисел N_j. Перепишем ее, введя средние числа $\bar{n}_j$ частиц в каждом из квантовых состояний j-й группы: $\bar{n}_j = N_j/G_j$. Тогда

$$S = \sum_j G_j \bar{n}_j \ln \frac{e}{\bar{n}_j}. \tag{40,5}$$

Если движение частиц квазиклассично, то в этой формуле можно перейти к распределению частиц по фазовому простран-

---

[1]) При большом N можно приближенно заменить сумму $\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \ldots + \ln N$ интегралом $\int_0^N \ln x \cdot dx$, откуда и получается (40,3).

ству. Разделим фазовое пространство частицы на участки $\Delta p^{(j)}\Delta q^{(j)}$, каждый из которых мал, но содержит все же большое число частиц. Числа квантовых состояний, приходящихся на эти участки, равны

$$G_j = \frac{\Delta p^{(j)}\Delta q^{(j)}}{(2\pi\hbar)^r} = \Delta\tau^{(j)} \tag{40,6}$$

(r — число степеней свободы частицы), а числа частиц в этих состояниях напишем в виде $N_j = n(p, q)\Delta\tau^{(j)}$, где $n(p, q)$ — плотность распределения частиц в фазовом пространстве. Подставляем эти выражения в (40,5), после чего, имея в виду, что участки $\Delta\tau^{(j)}$ малы, а их число велико, заменяем суммирование по j интегрированием по всему фазовому пространству частицы:

$$S = \int n \ln \frac{e}{n}\, d\tau. \tag{40,7}$$

В состоянии равновесия энтропия должна иметь максимальное значение (в применении к идеальному газу это утверждение иногда называют *Н-теоремой Больцмана*). Покажем, каким образом из этого требования можно найти функцию распределения частиц газа в состоянии статистического равновесия. Задача заключается в нахождении таких $\bar{n}_j$, при которых сумма (40,5) имеет максимальное значение, возможное при дополнительных условиях

$$\sum_j N_j = \sum_j G_j\bar{n}_j = N,$$

$$\sum_j \varepsilon_j N_j = \sum_j \varepsilon_j G_j \bar{n}_j = E,$$

выражающих постоянство полного числа частиц N и полной энергии E газа. Следуя известному методу неопределенных множителей Лагранжа, надо приравнять нулю производные

$$\frac{\partial}{\partial\bar{n}_j}(S + \alpha N + \beta E) = 0, \tag{40,8}$$

где α, β — некоторые постоянные. Произведя дифференцирование, найдем

$$G_j(-\ln\bar{n}_j + \alpha + \beta\varepsilon_j) = 0,$$

откуда $\ln\bar{n}_j = \alpha + \beta\varepsilon_j$, или

$$\bar{n}_j = \exp(\alpha + \beta\varepsilon_j).$$

Это — не что иное, как известное уже нам распределение Больцмана, причем постоянные α и β связаны с T и μ посредством $\alpha = \mu/T$, $\beta = -1/T$[1]).