$$\overline{L} \sim N, \ \overline{\Delta L^2} \sim N,$$

и, следовательно,

$$\eta_L \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{1.8}$$

Итак, отклонения аддитивных величин от средних значений тем менее существенны, чем из большего числа независимых частей состоит система.

## § 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО СКОРОСТЯМ

### 2.1*. Вывод распределения Максвелла

Основным понятием статистической физики является распределение вероятностей для различных состояний отдельных частиц или всей системы в целом. Для ознакомления с таким способом изучения систем, состоящих из большого числа частиц, воспользуемся максвелловской теорией идеального газа.

Пусть каждая молекула представляет собой материальную точку массой $m$. Изменение скорости ее движения происходит вследствие упругих соударений с другими частицами. Поставим целью найти распределение вероятностей для скоростей частиц.

Предположим, что все направления движения молекулы в пространстве являются равновероятными. Это утверждение вытекает из представлений о полной неупорядоченности движения частиц в равновесном состоянии газа. Допустим также, что все три проекции скорости $v_x$, $v_y$ и $v_z$ представляют собой независимые друг от друга случайные величины.

Запишем распределение вероятностей для $v_x$, $v_y$ и $v_z$:

$$dW(v_x) = f(v_x^2)\, dv_x, \tag{2.1}$$

$$dW(v_y) = f(v_y^2)\, dv_y, \tag{2.2}$$

$$dW(v_z) = f(v_z^2)\, dv_z. \tag{2.3}$$

Отметим две характерные детали в этих формулах. Во-первых, плотность вероятности для всех проекций выражается одной и той же функцией $f$ в силу их полного равноправия. Во-вторых, распределение вероятностей может зависеть лишь от модуля проекции, но не от ее знака. Молекулы со значением проекции $v_x = 100$ м/с должны встречаться столь же часто, как и со значением проекции $v_x = -100$ м/с. Поэтому аргументом функции $f$ во всех трех формулах служит квадрат проекции.

Вероятность того, что молекула будет двигаться с некоторой скоростью $\vec{v}$, равна вероятности того, что три проекции скорости примут соответствующие значения $v_x$, $v_y$ и $v_z$.

$$dW(\vec{v}) = dW(v_x, v_y, v_z).$$

Запишем распределение в виде

$$dW(\vec{v}) = F(v_x,\ v_y,\ v_z)\, dv_x dv_y dv_z. \qquad (2.4)$$

Вследствие равновероятности всех направлений движения функция $F$ может зависеть непосредственно только от $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, но не от $v_x$, $v_y$ и $v_z$ в отдельности. (При иной, не симметричной зависимости от проекций формула (2.4) давала бы преимущество каким-то направлениям в пространстве.)

Поскольку проекции $v_x$, $v_y$ и $v_z$ являются независимыми случайными величинами, по теореме умножения вероятностей

$$dW(v_x,\ v_y,\ v_z) = dW(v_x)\, dW(v_y)\, dW(v_z)$$

и, следовательно,

$$F(v^2) = f(v_x^2)\, f(v_y^2)\, f(v_z^2). \qquad (2.5)$$

Чтобы найти вид функций $F$ и $f$, сначала прологарифмируем равенство (2.5):

$$\ln F(v^2) = \ln f(v_x^2) + \ln f(v_y^2) + \ln f(v_z^2),$$

полученный результат продифференцируем по $v_x^2$:

$$\frac{\partial}{\partial\left(v_x^2\right)} \ln F(v^2) = \frac{1}{F}\frac{dF}{d(v^2)}\frac{\partial(v^2)}{\partial\left(v_x^2\right)} = \frac{1}{F}\frac{dF}{d(v^2)}.$$

Проекции скорости являются независимыми переменными, поэтому получаем

$$\frac{1}{F}\frac{dF}{d(v^2)} = \frac{1}{f}\frac{df}{d\left(v_x^2\right)}.$$

Равенство двух функций различных независимых переменных имеет место тогда и только тогда, когда они равны одной и той же постоянной. Полагая

$$\frac{1}{F}\frac{dF}{d(v^2)} = -\beta,\quad \frac{1}{f}\frac{df}{d\left(v_x^2\right)} = -\beta,$$

из решения полученных уравнений находим

$$F(v) = Be^{-\beta v^2};\ f(v_x) = Ae^{-\beta v_x^2}.$$

Очевидно, что $\beta > 0$, иначе, чем больше скорость, тем больше была бы ее вероятность. Постоянные $A$ и $B$ определяются из условия нормировки, причем из (2.5) следует, что $B = A^3$.

$$\int_{-\infty}^{\infty} Ae^{-\beta v_x^2} dv_x = 1.$$

Используя (П. 6)[1], находим

[1] См. «Приложение».

$$A = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2}.$$

Тогда распределение (2.4) для скоростей примет вид

$$dW(v_x,\ v_y,\ v_z) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v^2} dv_x dv_y dv_z, \tag{2.6}$$

а распределения для проекций — вид

$$dW(v_x) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta v_x^2} dv_x, \tag{2.7}$$

$$dW(v_y) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta v_y^2} dv_y, \tag{2.8}$$

$$dW(v_z) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right) e^{-\beta v_z^2} dv_z. \tag{2.9}$$

Для полученных формул характерно наличие постоянного параметра $\beta$, который определяет число молекул с различными скоростями. Это специфическая характеристика состояния газовой системы. Ее появление связано с особенностями статистического метода исследования. Для выяснения физического смысла параметра распределения вычислим давление газа.

## 2.2*. Вычисление давления газа на стенку сосуда. Физический смысл параметра $\beta$

Рассмотрим упругое соударение молекулы со стенкой. При столкновении нормальная проекция скорости меняет знак, а касательная сохраняет свое значение. Если ось $Oz$ перпендикулярна стенке (рис. 1), то

$$v_{2z} = -v_{1z};\ v_{2x} = v_{1x};\ v_{2y} = v_{1y},$$

$\vec{v}_1$ и $\vec{v}_2$ есть скорость частицы до и после удара. Соответствующее изменение импульса

$$\Delta\vec{p} = 2mv_{2z}\vec{k}, \tag{2.10}$$

где $\vec{k}$ — единичный вектор по оси $Oz$.

При каждом соударении стенка получает равное по модулю, но противоположное по направлению приращение импульса. Пусть $\Delta\vec{\Pi}$ — импульс, полученный стенкой площадью $S$ за время $\Delta t$. Учитывая законы механики, имеем $\Delta\vec{\Pi} = \vec{F}\Delta t$,

где $\vec{F}$ — средняя сила давления со стороны молекул на стенку. По определению отношение $\frac{F}{S}$ есть давление.

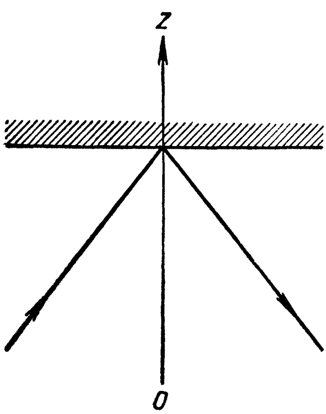


Рис. 1

Основная трудность расчета давления заключается в том, что молекулы имеют разные скорости. Если бы у всех молекул была одна и та же проекция скорости $v_z$, то можно было бы рассуждать так: за время $\Delta t$ все частицы в слое толщиной $v_z\Delta t$ дошли бы до стенки. Их среднее число равнялось бы объему этого прилегающего к стенке слоя $v_z\Delta tS$, умноженному на плотность газа $n$, т. е.

$$nv_z\Delta tS.$$

(Время $\Delta t$ возьмем настолько малым, что произведение $v_z\Delta t$ будет меньше длины свободного пробега. Тогда столкновениями молекул друг с другом можно пренебречь.)

На самом деле только часть молекул имеет заданное значение $v_z$. В единице объема число таких частиц согласно распределению (2.9) будет равно

$$dn(v_z) = ndW(v_z) = n\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta v_z^2}\, dv_z.$$

Отсюда среднее число частиц, имевших скорость $v_z$ и ударившихся за время $\Delta t$ о стенку, равно

$$dn(v_z)\, v_zS\Delta t = n\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta v_z^2}\, v_zS\Delta t dv_z.$$

Частицы передадут стенке импульс, равный

$$2nm\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta v_z^2} v_z^2 dv_z S dt.$$

Проинтегрировав это выражение по $v_z$ в пределах от 0 до $\infty$ (молекулы, двигающиеся от стенки и имеющие $v_z < 0$, не учитываются) и разделив результат на $S\Delta t$, получим:

$$P = 2mn\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} \int\limits_0^\infty v_z^2 e^{-\beta v_z^2}\, dv_z.$$

С помощью формулы (П.8) находим давление газа на стенку сосуда:

$$P = \frac{mn}{2\beta} = \frac{mN}{2\beta V}.$$

Сравнивая это соотношение с уравнением Менделеева — Клапейрона

$$PV = \frac{m}{\mu}RT = kNT,$$

устанавливаем, что

$$\beta = \frac{m}{2kT}. \qquad (2.11)$$

С помощью формулы (2.11) раскрывается физический смысл параметра $\beta$, входящего в закон распределения молекул по скоростям, а также выявляется статистический характер одной из основных термодинами-

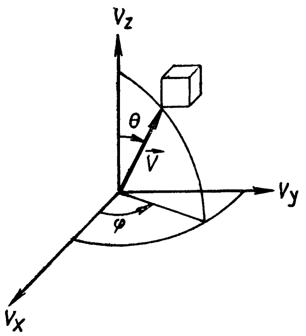


Рис. 2

ческих величин — температуры. Из сказанного следует, что температура есть особая мера интенсивности внутреннего движения: от температуры зависит, какая часть из всех молекул имеет те или иные скорости, а следовательно, и энергии.

## 2.3. Распределение Максвелла для модуля скорости. Энергия идеального газа

Распределение вероятностей для скоростей (2.6) допускает геометрическое истолкование: оно определяет вероятность попадания конца вектора скорости в элемент объема условного пространства скоростей, где по осям декартовых координат откладываются $v_x$, $v_y$ и $v_z$ (рис. 2). Перейдем к сферическим координатам $v$, $\theta$ и $\varphi$.

$$v_x = v \sin\theta \cos\varphi; \quad v_y = v \sin\theta \sin\varphi; \quad v_z = v \cos\theta;$$

$$\frac{\partial (v_x, v_y, v_z)}{\partial (v, \theta, \varphi)} = v^2 \sin\theta$$

(мы воспользовались здесь формулой (П.1)). Распределение Максвелла по скоростям в новых переменных примет вид

$$dW(v, \theta, \varphi) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v^2} v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi. \tag{2.12}$$

Если выражение (2.12) проинтегрировать по $\theta$ и $\varphi$ во всем интервале изменения этих переменных, то получим распределение вероятностей для модуля скорости:

$$dW(v) = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v^2} v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi.$$

По $\theta$ и $\varphi$ можно интегрировать независимо от переменной $v$:

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta d\varphi = 4\pi.$$

В результате получаем распределение

$$dW(v) = 4\pi \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v^2} v^2 dv, \tag{2.13}$$

которое называется распределением Максвелла для модуля скорости.

Геометрическое истолкование этого соотношения заключается в следующем: формула (2.13) определяет вероятность того, что в условном пространстве скоростей конец вектора скорости попадает в элемент объема в виде шарового слоя между двумя сферами с радиусами $v$ и $v + dv$. Этот элементарный объем равен $4\pi v^2 dv$, и он зависит от скорости. Это объясняет появление множителя $v^2$ в формуле (2.13).

С помощью распределения (2.13) найдем среднюю энергию частицы:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\overline{mv^2}}{2} = 4\pi \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \frac{m}{2} \int_0^\infty v^4 e^{-\beta v^2} dv.$$

Применяя формулу (П.8), получаем:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3m}{4\beta} = \frac{3}{2} kT.$$

Энергия газа в целом равна числу частиц, умноженному на среднюю энергию одной частицы

$$U = N\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} NkT.$$

Заметим, что энергия и давление связаны соотношением

$$PV = \frac{2}{3} U.$$

### 2.4. Свойства максвелловского распределения по скоростям

Пусть в сосуде имеется $N$ частиц идеального газа. Произведение $NdW(v)$ есть число молекул $dN(v)$, скорость которых заключена в интервале от $v$ до $v + dv$. Согласно (2.11) и (2.13)

$$dN(v) = \rho(v)\, dv,$$

где

$$\rho(v) = 4\pi N \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v^2} v^2,$$

а

$$\beta = \frac{m}{2kT}.$$

Функция $\rho(v)$ называется функцией статистического распределения молекул по скоростям. Отношение

$$\frac{\rho(v)}{N} = \frac{1}{N} \frac{dN(v)}{dv}$$

определяет концентрацию молекул с тем или иным значением скорости. Она равна плотности вероятности для модуля скорости.

Аналогичные характеристики могут быть введены для каждой из проекций и для полной скорости частицы.

На рисунках 3, *а* и 3, *б* даны графики плотности вероятности для модуля скорости и проекции. На первом из них кривая имеет максимум. Это объясняется тем, что функция $\rho(v)$ состоит из двух сомножителей, один из которых растет, а другой убывает с ростом скорости $v$.

Дифференцируя $\rho(v)$ по $v$ и приравнивая производную нулю, находим точку максимума — наиболее вероятное значение скорости молекулы:

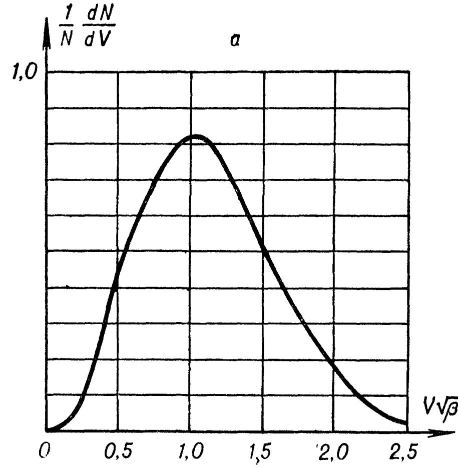


Рис. 3, *а* Максвелловское распределение для модуля скорости

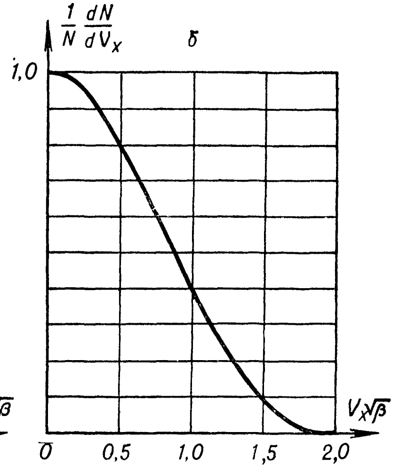


Рис. 3, *б* Максвелловское распределение для проекции скорости

$$\frac{d}{dv}\left(e^{-\beta v^2}v^2\right) = 0.$$

Отсюда

$$v_{\text{н.в}} = \frac{1}{\sqrt{\beta}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \tag{2.14}$$

(Тем самым разъясняется, почему по оси абсцисс (рис. 3, *а*) откладывается переменная $v\sqrt{\beta}$. Она равна отношению $\frac{v}{v_{\text{н.в}}}$.)

С помощью формул (П.5) и (П.8) находим среднее значение скорости и средний квадрат скорости:

$$\bar{v} = \int\limits_0^\infty v\,dW(v) = \frac{2}{\sqrt{\pi\beta}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \tag{2.15}$$

$$\overline{v^2} = \int\limits_0^\infty v^2\,dW(v) = \frac{3}{2\beta} = \frac{3kT}{m}. \tag{2.16}$$

Эти данные позволяют найти $\delta_v$. Согласно (2.15), (2.16) и (1.2)

$$\delta_v \approx \frac{1}{2}v_{\text{н.в}}.$$

Отсюда видно, что максимум не является острым, поэтому график функции статистического распределения по скоростям плавно спадает по обе стороны от точки $v = v_{\text{н.в}}$, причем медленнее в сторону больших скоростей. Эта асимметрия кривой приводит к тому, что $v_{\text{н.в}} \neq \bar{v}$.

Численные оценки показывают, что примерно 57% молекул имеют скорости, большие $v_{\text{н.в}}$. В то же время для 87% молекул скорость принимает значения от $\frac{1}{2} v_{н.в}$ до $2v_{н.в}$. Заметим, что при любых температурах имеется некоторое число очень быстрых или очень медленных частиц.

С ростом температуры график распределения становится более пологим (рис. 4), возрастает относительное число быстрых частиц, поэтому высота максимума снижается и он смещается вправо, в сторону больших скоростей, однако площадь под кривой сохраняет свое значение (она равна 1).

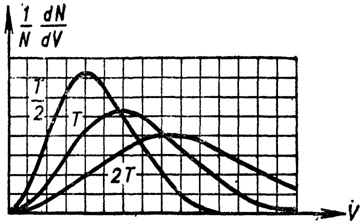


Рис. 4 Максвелловское распределение при разных температурах

График распределения для проекции скорости изображен на рисунке 3, *б*. Кривая построена только для положительных значений $v_x$. Ветвь при отрицательных значениях проекции скорости симметрична указанной на рисунке. Как легко видеть, $\overline{v_x} = 0$. Этот результат есть следствие того, что оба направления движения являются равновероятными.

Распределение Максвелла неоднократно и очень тщательно проверялось экспериментально. Опыт подтверждает правильность изложенных выше положений молекулярно-кинетической теории. Таким образом, метод исследования, рассмотренный в данном параграфе, оказался весьма эффективным. Однако он пригоден для изучения только идеального газа. В истории развития науки вслед за молекулярно-кинетической теорией были выработаны методы статистической физики, пригодные для изучения любых макроскопических систем. Основы этих методов были заложены в работах Дж. Гиббса.

### *Задачи к главе I*

1.1. Все значения величины $x$ в интервале от $a$ до $b$ являются равновероятными. Записать выражение для плотности вероятности и найти $\overline{x}$, $\overline{x^2}$, $\delta_x$.

1.2. Найти вероятность выпадения 10 очков при одновременном бросании двух игральных костей.

О т в е т: 1/12.

1.3. Воспользовавшись формулами из «Приложения», нормировать гауссовское распределение вероятностей (1.4) и вычислить $\delta_x$.

1.4. Материальная точка совершает гармонические колебания, которые описываются уравнением $x = a \cos \omega t$. Найти вероятность ее обнаружения на отрезке от $x$ до $x + dx$.

Р е ш е н и е.

Вероятность $dW(x)$ обнаружения точки на бесконечно малом отрезке $dx$ оси $Ox$ определяется отношением времени ее пребывания на этом отрезке $dt$ к полупериоду колебаний как интервалу времени, за которое она проходит хотя бы раз все возможные положения:

$$dW(x) = \frac{dt}{T/2}.$$

Как известно,