

Н.А.Смирнова

Методы статистической термодинамики
в физической химии

(избранные главы)

Глава 4

<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/smirnova/welcome.html>

Москва
«Высшая школа»
1982

IV. КЛАССИЧЕСКАЯ СТАТИСТИКА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

§ 1. МОДЕЛЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА. ПЛОТНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕРОЯТНОСТЕЙ СОСТОЯНИЙ В μ -ПРОСТРАНСТВЕ

Идеальный газ определим как совокупность частиц, взаимодействие между которыми пренебрежимо мало. Это следует понимать в том смысле, что энергия взаимодействия между частицами пренебрежимо мала по сравнению с полной энергией газа. Функция Гамильтона для идеального газа, состоящего из N частиц, может быть записана в виде суммы N функций $H_i(p_{(i)}, q_{(i)})$, относящихся к отдельным частицам:

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N H_i(p_{(i)}, q_{(i)}), \quad (\text{IV.1})$$

где $p_{(i)}$ и $q_{(i)}$ — совокупности обобщенных импульсов и координат i -й частицы; H_i — функция Гамильтона i -й частицы ($i = 1, \dots, N$). Существенно, что каждое слагаемое в сумме (IV.1) зависит от координат и импульсов только одной частицы и не зависит от координат и импульсов других частиц, что и представляет аналитическую запись условия независимости частиц.

Отметим, однако, что, поскольку газ представляет статистическую систему, слабое взаимодействие между частицами должно иметь место. Действительно, в отсутствие взаимодействия система не размещается, для нее не осуществляется многообразие микросостояний. Для системы с полным отсутствием взаимодействия между частицами недостижимо равновесное состояние, и такая система вообще не может быть объектом рассмотрения статистической термодинамики (как не является статистической совокупность невзаимодействующих частиц, движущихся в пустоте по параллельным траекториям). Поэтому в качестве модели идеального газа мы не можем принять совокупность точечных частиц, между которыми полностью отсутствуют силы отталкивания. Следует допустить наличие некоторого взаимодействия и говорить об идеальном газе как о совокупности квазинезависимых частиц. Таким требованиям удовлетворяет, например, система твердых шариков, взаимодействующих только при соударениях, при очень малой плотности системы, когда собственный объем шариков пренебрежимо мал по сравнению с объемом, в котором они движутся (строго говоря, надо сделать предельный переход к нулевой плотности). Отдельная частица за время t лишь исчезающе малое время Δt находится в состоянии взаимодействия (соударения) с другой частицей. Число ΔN взаимодействующих в данный момент времени частиц (число соударений) пренебрежимо мало по сравнению с общим числом частиц газа. В промежутках между соударениями частицы, по предположению, движутся прямолинейно и равномерно.

Модель идеального газа с хорошей степенью точности описывает свойства реальных разреженных газов, в которых средние расстояния между частицами много больше диаметра молекулы. Поскольку силы межмолекулярного взаимодействия быстро убывают с увеличением

расстояния между частицами, при больших средних расстояниях между ближайшими частицами энергия межмолекулярного взаимодействия для газа в среднем очень мала. В разреженном газе частица подавляющую долю времени движется практически свободно, длина ее свободного пробега велика.

Так как в идеальном газе отдельные молекулы можно рассматривать как квазинезависимые системы, имеются основания назвать идеальный газ ансамблем частиц и ввести плотность распределения вероятностей состояний для отдельной частицы (плотность распределения в μ -пространстве). При таком подходе системой является одна частица, а все окружающие частицы составляют для нее термостат, с которым данная частица обменивается энергией. Совокупность молекул образует канонический ансамбль. Обозначим через

$$d\omega_i(p_{(i)}, q_{(i)}) = \rho_i(p_{(i)}, q_{(i)}) dp_{(i)} dq_{(i)} \quad (IV.2)$$

вероятность того, что i -я молекула находится в состоянии, характеризуемом определенными значениями координат и импульсов. Иначе говоря, это вероятность того, что фазовая точка i -й молекулы в μ -пространстве находится в элементе объема $d\gamma_i = dp_{(i)}, dq_{(i)}$ около точки с координатами $p_{(i)}$ и $q_{(i)}$. При этом координаты и импульсы остальных молекул могут быть любыми. Функцию $\rho_i(p_{(i)}, q_{(i)})$ найдем, применив общую формулу канонического распределения (III.101) к рассматриваемой системе из одной частицы ($N = 1$):

$$\rho_i(p_{(i)}, q_{(i)}) = A_i e^{-\frac{H_i(p_{(i)}, q_{(i)})}{kT}}. \quad (IV.3)$$

Зависимость (IV.3) непосредственно вытекает также из вида функции $\rho(p, q)$ для идеального газа в целом. В силу соотношений (III.101) и (IV.1)*

$$\begin{aligned} \rho(p, q) &= \frac{1}{N!} A e^{-\frac{H(p, q)}{kT}} = \frac{1}{N!} A e^{-\frac{\sum_{i=1}^N H_i(p_{(i)}, q_{(i)})}{kT}} = \\ &= \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N A_i e^{-\frac{H_i(p_{(i)}, q_{(i)})}{kT}}, \end{aligned} \quad (IV.4)$$

*В формуле (III.101) для функции ρ множители $1/h^{Nf}$ и $A = e^{F/kT}$ (где F — свободная энергия Гельмгольца) разделены, что было сделано в связи с задачей определения термодинамических функций. Так как в настоящей главе выражения для термодинамических функций рассматриваться не будут, выделять множитель $1/h^{Nf}$ нет необходимости. Будем считать, что этот множитель включен в величину A и $A = e^{F/kT}/h^{Nf} = 1/Zh^{Nf}$, где Z — статистический интеграл газа.

где p и q означают совокупность импульсов и координат всех частиц $(p_{(1)}, \dots, p_{(N)}, q_{(1)}, \dots, q_{(N)})$. Таким образом,

$$\rho(p, q) = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \rho_i(p_{(i)}, q_{(i)}), \quad (IV.5)$$

где функция $\rho_i(p_{(i)}, q_{(i)})$ определяется зависимостью (IV.3). Плотность распределения вероятностей для газа в целом представляет произведение величин ρ_i , каждая из которых зависит от координат и импульсов только одной частицы. Такой результат есть следствие исходного соотношения (IV.1), согласно которому функция Гамильтона представляет сумму независимых слагаемых, относящихся к отдельным частицам. Выражение (IV.5) — запись теоремы умножения вероятностей для системы из независимых частиц, но с поправкой на неразличимость частиц. Через функцию $\rho(p, q)$ определяется вероятность состояния газа в целом, когда заданы координаты и импульсы всех частиц; $dw(p, q) = \rho(p, q) dpdq$. Величина $dw_i(p_{(i)}, q_{(i)})$ [см. (IV.2)] характеризует вероятность определенного состояния i -й частицы, причем координаты и импульсы всех других частиц могут быть любыми. Эту величину можно найти как результат интегрирования выражения $dw(p, q) = \rho(p, q) dpdq$ по координатам и импульсам всех частиц, кроме i -й. Легко видеть, что, приняв для $\rho(p, q)$ выражение (IV.4), после интегрирования получим зависимость (IV.3).

Итак, для идеального газа можно пользоваться статистическим распределением в μ -пространстве — фазовом пространстве одной молекулы. В настоящей главе речь будет идти исключительно о распределении в μ -пространстве и будут рассматриваться вероятности различных состояний одной частицы. Индекс частицы при микропараметрах и при обозначении вероятностей в дальнейшем будем опускать. Через p и q в настоящей главе будем обозначать координаты и импульсы частицы. Состояние газа из N частиц представится в μ -пространстве роem точек. Плотность фазовых точек $n(p, q)$ в заданном элементе объема, по определению, есть

$$n(p, q) = \frac{dN(p, q)}{d\gamma}, \quad (IV.6)$$

где $dN(p, q)$ — число фазовых точек в элементе объема $d\gamma = dpdq$ около точки с координатами p и q . Вероятность, что произвольно выбранная частица находится в состоянии с заданными значениями p и q , приравнивается доле частиц, находящихся в этом состоянии:

$$dw(p, q) = \frac{dN(p, q)}{N} = \rho(p, q) d\gamma. \quad (IV.7)$$

Из выражений (IV.6) и (IV.7) следует, что

$$n(p, q) = N\rho(p, q). \quad (IV.8)$$

Равенства (IV.6)—(IV.8) можно рассматривать как запись общих соотношений для ансамбля систем в случае, когда системой является отдельная частица, число систем ансамбля равно числу частиц N .

Через ε обозначим энергию частицы:

$$H(p, q) = \varepsilon. \quad (IV.9)$$

Вместо (IV.3) запишем

$$\rho = A e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (IV.10)$$

Определив постоянную A из условия нормировки, получим

$$\rho = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\gamma}. \quad (IV.11)$$

Распределение (IV.10) для молекул идеального газа называют *распределением Больцмана*. Позднее, в § 8 этой главы, мы рассмотрим метод вывода формулы (IV.10), который был предложен Больцманом (метод ячеек).

Среднее статистическое значение функции $M(p, q)$ динамических переменных p и q молекулы может быть вычислено по формуле

$$\bar{M} = \frac{\int M e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\gamma}{\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\gamma}. \quad (IV.12)$$

В частности,

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\gamma}{\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\gamma}. \quad (IV.13)$$

Средняя энергия газа в целом есть

$$\bar{E} = N\bar{\varepsilon}. \quad (IV.14)$$

§ 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПО ИМПУЛЬСАМ И СКОРОСТЯМ

За нуль отсчета энергии молекулы примем энергию покоящейся молекулы, на которую не действуют никакие внешние силы и которая находится в равновесной конфигурации (расположение ядер отвечает минимуму энергии молекулы)*. Энергия молекулы идеального газа, отсчитываемая от этого нулевого значения, может быть представлена как сумма энергии поступательного движения молекулы и энергии внутренних движений (вращения молекулы как целого, колебаний ядер, возбужденных электронных состояний, — подробнее см. гл. IX, а также § 5 настоящей главы). Изучать электронные состояния можно

*Придерживаемся классического способа описания движения. Согласно квантовой теории колебаний двух- и многоатомные молекулы в основном состоянии не находятся в покое, а колеблются, так что расстояния между ядрами постоянно изменяются.

только на базе квантовой теории (см. гл. IX, § 4). При невысоких температурах вклад возбужденных электронных состояний в среднее значение энергии обычно незначителен. В настоящей главе, которая посвящена классической теории идеального газа, мы ограничимся рассмотрением поступательного движения молекул, вращения молекул как целого и внутримолекулярных колебаний и запишем:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вр}} + \varepsilon_{\text{кол}}. \quad (\text{IV.15})$$

В случае одноатомного газа примем, что

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}}. \quad (\text{IV.16})$$

Если газ находится во внешнем силовом поле, то следует к правой части выражения (IV.15) или (IV.16) добавить слагаемое, определяющее потенциальную энергию молекулы в этом поле.

Кинетическая энергия

$$\varepsilon_{\text{пост}} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} \quad (\text{IV.17})$$

(p_x, p_y, p_z — составляющие импульса молекулы; p — модуль импульса) всегда входит в энергию молекулы ε как независимое слагаемое; члены $\varepsilon_{\text{вр}}$ и $\varepsilon_{\text{кол}}$ в выражении (IV.15) от переменных p_x, p_y, p_z не зависят. Заметим, что даже в выражении для полной энергии системы взаимодействующих частиц энергия поступательного движения молекул представляет сумму независимых слагаемых

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2}{2m_i} + H'(p', q), \quad (\text{IV.18})$$

где p' не зависит от составляющих импульса молекул p_{xi}, p_{yi}, p_{zi} ($i = 1, \dots, N$).

Рассмотрим далее распределение молекул по импульсам и скоростям. Распределение по скоростям было впервые выведено Максвеллом (1860) на основании молекулярно-кинетического подхода. Здесь мы выведем распределение Максвелла из формул (IV.10), (IV.15), (IV.17). Энергию молекулы идеального газа можем представить в виде суммы

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \varepsilon', \quad (\text{IV.19})$$

где $\varepsilon' = \varepsilon'(p', q)$ не зависит от p_x, p_y, p_z (p' — набор обобщенных импульсов, исключая p_x, p_y, p_z). Переменные p_x, p_y, p_z, p', q полностью определяют положение и движение молекулы.

Из формул (IV.10) и (IV.19) вытекает следующее выражение для вероятности заданного состояния молекулы:

$$d\omega(p_x, p_y, p_z, p', q) = A e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} \frac{e^{-\varepsilon'(p', q)}}{e^{kT}} dp_x dp_y dp_z dp' dq. \quad (\text{IV.20})$$

Плотность распределения вероятностей $\rho(p_x, p_y, p_z, p', q)$, как мы видим, распадается на произведение двух независимых множителей, один из которых определяется составляющими импульса молекулы

p_x, p_y, p_z , другой — остальными обобщенными импульсами и координатами. Такой вид функции ρ является следствием разделения соответствующих переменных в выражении для энергии (IV.19), которое представляет сумму двух независимых слагаемых. Приходим к выводу, что распределение по импульсам p_x, p_y, p_z и распределение по другим переменным независимы, причем

$$\rho(p_x, p_y, p_z) = Be^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} \quad (IV.21)$$

где B не есть функция импульсов.

Вероятность заданных значений p_x, p_y, p_z не зависит от того, каковы значения других переменных, и определяется выражением

$$d\omega(p_x, p_y, p_z) = Be^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z. \quad (IV.22)$$

Значения импульсов задаем в интервалах: от p_x до $p_x + dp_x$ для составляющей по оси x , от p_y до $p_y + dp_y$ для составляющей по оси y , от p_z до $p_z + dp_z$ для составляющей по оси z ; значения других переменных при этом могут быть любые. Результат (IV.22) соответствует интегрированию выражения (IV.20) по всем возможным значениям p' и q .

Определим постоянную B из условия нормировки и будем при этом считать, что составляющие импульса могут меняться в пределах от $-\infty$ до ∞ , хотя, строго говоря, они не могут быть бесконечно большими. Однако расширение пределов интегрирования до $\pm\infty$ не скажется на величине интеграла, поскольку величина $\exp(-p_\alpha^2/2mkT)$ ($\alpha = x, y, z$) быстро убывает с ростом абсолютного значения p_α и при больших p_α практически равна нулю; большие значения p_α не дают ощутимого вклада в величину интеграла $\int \exp(-p_\alpha^2/2mkT) dp_\alpha$. Таким образом,

$$\begin{aligned} \frac{1}{B} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z = \\ &= \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \right)^3 = (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

[см. (П.1)]. После подстановки значения B в выражения (IV.21) и (IV.22) найдем

$$\rho(p_x, p_y, p_z) = (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}}; \quad (IV.23)$$

$$d\omega(p_x, p_y, p_z) = (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z, \quad (IV.24)$$

т. е. окончательные формулы распределения по составляющим импульса молекул.

Заметим, что выражение для плотности распределения вероятностей ρ (p_x, p_y, p_z) является произведением трех сомножителей, каждый из которых зависит лишь от одной составляющей импульса:

$$\rho(p_x, p_y, p_z) = \rho(p_x) \rho(p_y) \rho(p_z), \quad (IV.25)$$

где

$$\rho(p_\alpha) = (2\pi mkT)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{p_\alpha^2}{2mkT}} \quad (\alpha = x, y, z). \quad (IV.26)$$

Это говорит о том, что распределения по составляющим импульса p_x, p_y, p_z независимы. Вероятность $d\omega(p_x)$ того, что составляющая импульса по оси x имеет значение в интервале от p_x до $p_x + dp_x$, не зависит от значений других составляющих и определяется выражением

$$d\omega(p_x) = (2\pi mkT)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x. \quad (IV.27)$$

Из распределения (IV.24) по импульсам можно получить распределение по скоростям, если сделать замену переменных $p_\alpha = mv_\alpha$ ($\alpha = x, y, z$):

$$d\omega(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z. \quad (IV.28)$$

Функция распределения по составляющим скорости имеет вид

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} \quad (IV.29)$$

Формула (IV.29) представляет запись распределения Максвелла.

Вероятность $d\omega(v_x)$ того, что составляющая скорости молекулы вдоль оси x имеет значение в интервале от v_x до $v_x + dv_x$, есть

$$d\omega(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x. \quad (IV.30)$$

Аналогичные выражения можно записать для составляющих v_y и v_z .

Весьма существенно, что в любой реальной системе (газ, жидкость, поверхностный слой вещества) распределение по скоростям центров инерции молекул представляет собой распределение Максвелла. Такой результат объясняется тем, что в функции Гамильтона системы всегда выделяются слагаемые вида $p_{\alpha i}^2/2m_i$ (i — индекс частицы; $\alpha = x, y, z$) и функция Гамильтона может быть представлена в форме (IV.18).

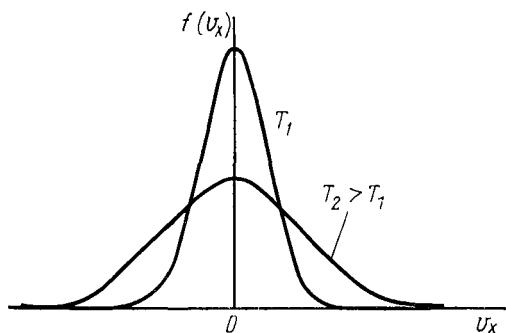
Распределение по составляющим скорости имеет вид нормального распределения:

$$f(v_\alpha) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_\alpha^2}{2kT}}, \quad (\alpha=x, y, z). \quad (IV.31)$$

Функция $f(v_\alpha)$ четная: $f(v_\alpha) = f(-v_\alpha)$. Она имеет максимум при $v_\alpha = 0$, причем

$$f(0) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}}; \quad (IV.32)$$

с повышением температуры высота максимума понижается. При $v_\alpha \rightarrow \pm \infty$ кривая $f(v_\alpha)$ асимптотически приближается к нулю. Площадь, ограниченная кривой $f(v_\alpha)$ и осью v_α , равна единице согласно условию нормировки:



$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_\alpha) dv_\alpha = 1$. С повышением температуры кривая становится более полой (рис. 16), т. е. увеличивается вероятность состояний с большими значениями $|v_\alpha|$.

Определим вероятность того, что модуль скорости молекулы $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ имеет значение в интервале от v до $v + dv$. При этом направление вектора скорости может быть любым. Иначе говоря,

Рис. 16. Распределение по составляющей скорости v_x

мы должны определить вероятность того, что конец вектора \mathbf{v} в пространстве скоростей v_x, v_y, v_z лежит в шаровом слое радиуса v и толщины dv . Перейдем к сферическим координатам в рассматриваемом пространстве:

$$dv_x dv_y dv_z = \frac{\partial(v_x, v_y, v_z)}{\partial(v, \theta, \varphi)} dv d\theta d\varphi = v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi. \quad (IV.33)$$

Согласно (IV.28) и (IV.33)

$$dw(v, \theta, \varphi) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi, \quad (IV.34)$$

где $dw(v, \theta, \varphi)$ — вероятность того, что вектор скорости имеет модуль в интервале от v до $v + dv$ и заданное направление (углы в интервале от θ до $\theta + d\theta$ и от φ до $\varphi + d\varphi$)*. Для определения $dw(v)$ — вероят-

*Выражение (IV.34) свидетельствует о том, что распределения молекул по модулю скорости v и направлению вектора скорости независимы. Так как энергия поступательного движения молекулы не зависит от направления вектора скорости, все направления вектора скорости являются равновероятными, распределение по составляющим θ и φ вектора скорости беспорядочное.

ности заданного значения модуля скорости независимо от направления вектора скорости следует выражение (IV.34) проинтегрировать по всем возможным значениям θ и φ :

$$\begin{aligned} d^3w(v) &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta = \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv. \end{aligned} \quad (\text{IV.35})$$

Результат (IV.35) мы могли бы получить просто умножением функции распределения (IV.29) на объем сферического слоя $4\pi v^2 dv$, поскольку все состояния с заданным модулем скорости имеют одну и ту же энер-

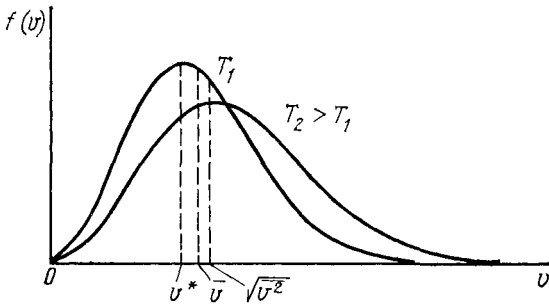


Рис. 17. Распределение по модулю скорости

гию $\epsilon_{\text{пост}}$ и равновероятны (изображающие точки частицы в пространстве v_x, v_y, v_z расположены на сфере). Функция распределения по модулю скорости дается выражением

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \quad (\text{IV.36})$$

Возможные значения модуля скорости определены интервалом $(0, \infty)$, причем $f(0) = f(\infty) = 0$. Кривая $f(v)$ асимметричная, с максимумом (рис. 17). Значение v^* , отвечающее максимуму функции $f(v)$ (наиболее вероятное значение модуля скорости), находим из условия $\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v^*} = 0$. Дифференцируя выражение (IV.36), получим

$$4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(2v^* - \frac{mv^*}{kT} v^{*2}\right) = 0, \text{ откуда } v^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (\text{IV.37})$$

Величина v^* зависит от массы молекулы m и температуры системы T . При повышении температуры наиболее вероятное значение модуля скорости возрастает. Наиболее вероятные значения v^* двух раз-

ных молекул при заданной температуре относятся друг к другу как

$$\frac{v_1^*}{v_2^*} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}, \quad (\text{IV.38})$$

где m_1 и m_2 — массы молекул.

Если в правую часть (IV.35) подставить значение v^* , определяемое равенством (IV.37), то выражение для вероятности принимает более компактную форму:

$$dw(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{v^{*3}} e^{-\frac{v^2}{v^{*2}}} v^2 dv. \quad (\text{IV.39})$$

Из распределения (IV.35) по модулю скорости легко получить распределение по энергии поступательного движения молекул. Произведем в выражении (IV.35) замену переменных согласно соотношениям

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2}; \quad v = \left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{\frac{1}{2}}; \quad dv = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon. \quad (\text{IV.40})$$

Получим

$$dw(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{1}{\varepsilon^{\frac{1}{2}}} d\varepsilon; \quad (\text{IV.41})$$

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{1}{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}. \quad (\text{IV.42})$$

§ 3. СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИЙ СКОРОСТИ ПОСТУПАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦЫ

Средние будем определять согласно общим формулам (I.32) и (I.33)

$$\bar{x} = \int x f(x) dx; \quad \bar{A} = \int A(x) f(x) dx,$$

где $f(x)$ — плотность распределения вероятностей для величины x ; $A(x)$ — некоторая однозначная функция от x .

Найдем среднее значение компоненты скорости в положительном направлении оси x . Воспользовавшись распределением (IV.30) и учтя только значения $v_x > 0$, получим

$$\bar{v}_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{kT}{m} \int_0^{\infty} e^{-t} dt = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Величина \bar{v}_x характеризует среднее расстояние, которое проходит молекула за единицу времени в положительном направлении оси x . Такое же расстояние она проходит в отрицательном направлении оси. При усреднении по обоим направлениям получим $\bar{v}_x = 0$.

Среднее значение модуля скорости молекулы вычислим, учтя распределение (IV.39):

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi} v^{*3}} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{v^2}{v^{*2}}} dv,$$

где $v^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$. Интеграл в правой части выражения представляет интеграл Пуассона типа

$$I_3 = \int_0^{\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2}$$

(см. П.1), где $\alpha = 1/v^{*2}$. Следовательно*,

$$\bar{v} = \frac{4}{\sqrt{\pi} v^{*3}} \cdot \frac{1}{2} v^{*4} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v^* \simeq 1,13v^*. \quad (IV.43)$$

Среднее значение квадрата составляющей скорости \bar{v}_x^2 находим, используя распределение (IV.30):

$$\bar{v}_x^2 = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x.$$

Заметив, что интеграл в правой части $I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$ при

$\alpha = \frac{m}{2kT}$, получим $\bar{v}_x^2 = \frac{kT}{m}$. Очевидно,

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{kT}{m}. \quad (IV.44)$$

Среднее значение квадрата модуля скорости составляет

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 = \frac{3kT}{m}. \quad (IV.45)$$

Средняя квадратичная скорость

$$V_{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3}{2}} v^*. \quad (IV.46)$$

Относительное положение величин v^* , \bar{v} и $V_{\bar{v}^2}$ показано на рис. 17.

*Интегралы типа $\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx$ удобно вычислять так же с помощью формул для Г-функции (см. П. II). Так,

$$\int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{v^2}{v^{*2}}} dv = v^{*4} \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-t} t dt = \frac{v^{*4}}{2} \Gamma(2) = \frac{v^{*4}}{2}.$$

Вычислим среднее значение кинетической энергии поступательного движения частицы:

$$\bar{\epsilon}_{\text{пост}} = \frac{m}{2} (\overline{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}) = \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (\text{IV.47})$$

Величину $\epsilon_{\text{пост}}$ можно рассчитать и другими способами, например следующим:

$$\bar{\epsilon}_{\text{пост}} = \frac{m}{2} \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv,$$

где функция $f(v)$ дается выражением (IV.36), или же согласно формуле

$$\bar{\epsilon}_{\text{пост}} = \int_0^{\infty} \epsilon f(\epsilon) d\epsilon,$$

где $f(\epsilon)$ — функция, определяемая равенством (IV.42).

Значение энергии, приходящейся в среднем на одну степень свободы поступательного движения частицы, равно

$$\bar{\epsilon}_{\text{пост } \alpha} = \frac{kT}{2} \quad (\alpha = x, y, z). \quad (\text{IV.48})$$

Таким образом, энергия в среднем равномерно распределяется по степеням свободы поступательного движения, и на каждую степень свободы приходится средняя энергия $kT/2$. Вклад поступательного движения в среднюю энергию моля газа составляет

$$\bar{E}_{\text{пост}} = N_0 \bar{\epsilon}_{\text{пост}} = \frac{3}{2} RT, \quad (\text{IV.49})$$

где N_0 — постоянная Авогадро; R — газовая постоянная. Вклад в мольную теплоемкость определится величиной

$$\tilde{c}_{v \text{ пост}} = \frac{d\bar{E}_{\text{пост}}}{dT} = \frac{3}{2} R. \quad (\text{IV.50})$$

§ 4. ЧИСЛО УДАРОВ МОЛЕКУЛ О ЕДИНИЦУ ПОВЕРХНОСТИ. ДАВЛЕНИЕ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Найдем число молекул, ударяющихся за единицу времени о единицу поверхности. Обозначим эту величину (величину потока) через W . Допустим, что площадка dS расположена перпендикулярно оси x , и молекулы налетают на эту площадку слева. Выделим сначала молекулы, которые имеют составляющую скорости вдоль оси x в интервале от v_x до $v_x + dv_x$. Число таких молекул в единице объема определяется как

$$dn(v_x) = \frac{N}{V} dw(v_x) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x, \quad (\text{IV.51})$$

где N — общее число частиц в объеме V ; для вероятности $dW(v_x)$ использовано выражение (IV.30). За единицу времени до площадки dS долетят все молекулы с заданным значением v_x , расположенные в объеме $v_x dS$, т. е. $dn(v_x) v_x dS$ молекул*. Следовательно, число ударов молекул с заданным значением составляющей v_x о единицу поверхности в единицу времени есть

$$dW(v_x) = v_x dn(v_x) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x. \quad (\text{IV.52})$$

Полное число ударов молекул о единицу поверхности за единицу времени получим, проинтегрировав выражение (IV.52) по всем положительным значениям v_x (отрицательные значения составляющей отвечают движению молекул не к площадке, а от нее):

$$\begin{aligned} W &= \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{2kT}{m} \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-t} dt = \\ &= \frac{N}{V} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (\text{IV.53})$$

С помощью выражения (IV.52) легко рассчитать давление идеального газа. Сила, с которой идеальный газ действует на стенку сосуда, определяется исключительно упругими ударами молекул газа о стенку, и эту силу можно приравнять изменению количества движения частиц в единицу времени (сила \times время = изменение количества движения). Молекула, имеющая составляющую скорости v_x (полагаем, что стенка перпендикулярна оси x), при упругом ударе о стенку меняет знак этой составляющей на обратный и отдает стенке количество движения $2mv_x$. Сила, действующая на единицу поверхности стенки (давление), равна изменению количества движения стенки в единицу времени, отнесенному к единице поверхности. Число ударов с заданным значением составляющей v_x за единицу времени о единицу поверхности определяется формулой (IV.52), так что

$$\begin{aligned} p &= \int_0^{\infty} 2mv_x dW(v_x) = 2m \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \\ &= 2m \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{4} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{N}{V} kT. \end{aligned}$$

*Неравенство нулю составляющих скорости v_y и v_z можно не принимать во внимание: так как значения v_y и $-v_y$, v_z и $-v_z$ равновероятны, столько же молекул будет в среднем входить в выделенный объем $v_x dS$ через боковые стенки, сколько и выходить из него. Число ударов о поверхность определяется лишь составляющей скорости v_x , перпендикулярной к поверхности.

Мы вывели термическое уравнение состояния идеального газа

$$pV = NkT. \quad (\text{IV.54})$$

Учитывая (IV.49), можем записать

$$pV = \frac{2}{3} \bar{E}_{\text{пост.}} \quad (\text{IV.55})$$

§ 5. СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ ВРАЩАТЕЛЬНОГО И КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Рассмотрим вначале случай двухатомной молекулы. В качестве обобщенных координат выбираем декартовы координаты центра инерции молекулы x, y, z , углы θ и φ , характеризующие ориентацию оси молекулы в неподвижной системе координат, и расстояние r между атомами (см. рис. 4).

Кинетическую энергию молекулы представим в следующей форме:

$$E_K = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{\mu r^2}{2} (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2) + \frac{1}{2} \mu r^2 \dot{\cdot} \quad (\text{IV.56})$$

где $m = m_1 + m_2$ — масса молекулы, равная сумме масс атомов m_1 и m_2 ; $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ — приведенная масса*. Первое слагаемое — энергия поступательного движения частицы с массой m , второе слагаемое — энергия вращения ротора** с моментом инерции $I(r) = \mu r^2$, третье слагаемое — кинетическая энергия одномерного осциллятора.

В согласии с зависимостью $p_i = \partial E_K / \partial \dot{q}_i$ находим импульсы, соответствующие определенным выше обобщенным координатам:

$$p_x = m\dot{x}; \quad p_y = m\dot{y}; \quad p_z = m\dot{z}; \quad p_\theta = I\dot{\theta}; \quad p_\varphi = I \sin^2 \theta \dot{\varphi}; \quad p_r = m\dot{r}. \quad (\text{IV.57})$$

Произведя замену переменных в выражении (IV.56), получим кинетическую энергию молекулы как функцию обобщенных импульсов:

$$E_K = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I(r)} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) + \frac{1}{2\mu} p_r^2. \quad (\text{IV.58})$$

*Выражение (IV.56) можно получить путем замены переменных в формуле

$$E_K = \frac{m_1}{2} (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) + \frac{m_2}{2} (\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 + \dot{z}_2^2),$$

где $\dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i$ — декартовы составляющие скорости i -го атома ($i = 1, 2$). Величина $\dot{\theta}$ — скорость изменения угла между осью молекулы и осью z ; величина $\dot{\varphi}$ — угловая скорость вращения (вокруг оси z) плоскости, проходящей через ось z и ось молекулы.

**Ротатором называют систему, положение которой полностью определяется углами θ и φ . Ротатором является материальная точка, движущаяся по поверхности сферы (допустим, материальная точка, соединенная с неподвижным центром невесомым жестким стержнем). Момент инерции ротора в таком случае равен $m r^2$, где m — масса материальной точки, r — расстояние до центра. Ротатором будет также система из двух или более расположенных на одной прямой материальных точек, которая вращается вокруг неподвижной точки на этой прямой.

Если расстояние r между атомами постоянно (молекула жесткая), то $\dot{r} = 0$, и последний член в выражениях (IV.56). и (IV.58) исчезает. В случае нежесткой молекулы функция Гамильтона включает помимо кинетической энергии E_k также потенциальную энергию молекулы $u(r)$ в ее зависимости от расстояния между ядрами. Удобно вместо переменной r использовать переменную $\xi = r - r_0$, определяющую отклонение атомов от положения равновесия (r_0 — расстояние между атомами, которое отвечает минимуму потенциальной энергии молекулы: $\left. \frac{\partial u}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 0$); полагаем, что $u(\xi = 0) = 0$. Очевидно, $\dot{\xi} = \dot{r}$ и $p_\xi = p_r$. Если колебания атомов около положения равновесия являются гармоническими, то $u(\xi) = \frac{1}{2}\mu\omega^2\xi^2$, где ω — циклическая частота колебаний.

Функция Гамильтона двухатомной молекулы в приближении гармонического колебания ядер представляет следующую сумму:

$$H = \varepsilon_{\text{пост}}(p_x, p_y, p_z) + \varepsilon_{\text{вр}}(p_\theta, p_\varphi, \theta, \xi) + \varepsilon_{\text{кол}}(p_\xi, \xi), \quad (\text{IV.59})$$

где

$$\varepsilon_{\text{пост}} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \quad (\text{IV.60})$$

$$\varepsilon_{\text{вр}} = \frac{1}{2I(\xi)} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right), \quad (\text{IV.61})$$

$$\varepsilon_{\text{кол}} = \frac{p_\xi^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2 \xi^2}{2}. \quad (\text{IV.62})$$

Вероятность заданного механического состояния двухатомной молекулы определится выражением

$$\begin{aligned} d\omega(x, y, z, \theta, \varphi, \xi, p_x, p_y, p_z, p_\theta, p_\varphi, p_\xi) = \\ = C e^{-\frac{H}{kT}} dx dy dz d\theta d\varphi d\xi dp_x dp_y dp_z dp_\theta dp_\varphi dp_\xi, \end{aligned} \quad (\text{IV.63})$$

где функция H имеет форму (IV.59).

Из формул (IV.59)—(IV.63) вытекает известный уже результат о независимости распределения по составляющим импульса поступательного движения молекулы p_x, p_y, p_z от распределения по другим переменным (в выражении для вероятности выделяется множитель, зависящий только от этих переменных). Независимым является распределение по координатам центра инерции молекулы x, y, z ; в отсутствие внешнего поля распределение по координатам является равномерным, так как функция H , а следовательно, и плотность распределения вероятностей от переменных x, y, z не зависят*.

Вращательное и колебательное движения молекулы, вообще говоря, не являются независимыми, поскольку момент инерции молекулы

*При равномерном распределении по координатам $d\omega(x, y, z) = dx dy dz / V$; для молекулы вероятность попасть в некоторый элемент объема прямо пропорциональна его величине. Плотность распределения вероятностей равна $1/V$ и не зависит от координат.

зависит от расстояния между ядрами (от ξ). Однако в случае малых колебаний этой зависимостью в первом приближении можно пренебречь и считать момент инерции постоянной величиной $I = I_0 = \mu r_0^2/2$. Тогда вращение двухатомной молекулы описывается как движение жесткого ротатора. Считая, кроме того, колебания ядер гармоническими, получаем модель «жесткий ротатор — гармонический осциллятор». Дальнейшие выводы будут относиться к этой модели. Можем записать:

$$dw(\theta, \varphi, p_\theta, p_\varphi) = A \exp\left(-\frac{p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2}{2IkT}\right) d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi; \quad (IV.64)$$

$$d\omega(\xi, p_\xi) = B \exp\left[-\frac{1}{kT} \left(\frac{p_\xi^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2 \xi^2}{2}\right)\right] d\xi dp_\xi. \quad (IV.65)$$

Распределение по переменным, описывающим вращательное движение двухатомной молекулы. Рассматривая вращение молекулы, считаем ее центр инерции неподвижным. Вращение будем описывать как движение жесткого ротатора. Мгновенная ось вращения проходит через центр инерции молекулы и перпендикулярна линии центров (прямой, соединяющей атомы). Вектор угловой скорости ω всегда направлен по оси вращения, следовательно, лежит в плоскости, перпендикулярной линии центров. То же направление имеет вектор момента количества движения ротатора $M = I\omega$. Энергия ротатора выражается через величины ω и M следующим образом:

$$\varepsilon_{вр} = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{M^2}{2I}. \quad (IV.66)$$

Вращение ротатора, на который не действуют какие-либо внешние силы, называют свободным. Момент количества движения, как известно, при свободном вращении сохраняется. В случае жесткого ротатора постоянна также угловая скорость, так что свободное вращение ротатора — это равномерное вращение в одной плоскости при фиксированной оси вращения. Молекулы двухатомного идеального газа, строго говоря, не являются свободными, поскольку имеются, хотя и слабые, взаимодействия между ними (допустим, в форме соударений). Вследствие соударений вращательные состояния молекул изменяются, система ротаторов «размешивается», и при равновесии устанавливается некоторое распределение по скоростям (импульсам) вращательного движения. Это распределение отражается формулой (IV.64), где величина $(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2)/2I$ в экспоненте есть энергия вращательного движения, выраженная через обобщенные импульсы p_θ и p_φ ; та же величина может быть записана в форме (IV.66):

Преобразуем выражение (IV.64), перейдя от распределения по переменным p_θ и p_φ к распределению по ортогональным составляющим M_1 и M_2 вектора M в плоскости, перпендикулярной оси молекулы. Очевидно,

$$M^2 = M_1^2 + M_2^2. \quad (IV.67)$$

Направление одной из составляющих в указанной плоскости может быть выбрано произвольно. Положим, что $M_1 = p_\theta$, где $p_\theta = i\theta$ [см. (IV.57)]; данная составляющая момента количества движения перпендикулярна плоскости угла θ , т. е. перпендикулярна неподвижной оси z и оси ротатора. Учитывая выражения (IV.61), (IV.66) и (IV.67), находим $M_2 = p_\varphi / \sin \theta$. После соответствующей подстановки из выражения (IV.64) получим

$$dw(\theta, \varphi, M_1, M_2) = Ae^{-\frac{M_1^2 + M_2^2}{2IkT}} \sin \theta d\theta d\varphi dM_1 dM_2. \quad (\text{IV.68})$$

Выражение (IV.68) справедливо для любых взаимно перпендикулярных составляющих M_1 и M_2 вектора \mathbf{M} в плоскости, перпендикулярной оси молекулы, так как поворот осей в данной плоскости представляет ортогональное преобразование, в результате которого величины M (модуль вектора \mathbf{M}) и $dM_1 dM_2$ не изменяются*. Величины M_1 и M_2 можно назвать составляющими момента количества движения вдоль главных осей инерции молекулы, так как две главные оси инерции молекулы, взаимно перпендикулярные, могут быть произвольно расположены в плоскости, перпендикулярной оси молекулы.

Выражение (IV.68) определяет вероятность того, что составляющие момента количества движения, перпендикулярные друг другу и оси молекулы, имеют значения в интервалах от M_1 до $M_1 + dM_1$ и от M_2 до $M_2 + dM_2$, а ориентация молекулы задана величинами углов в интервалах от θ до $\theta + d\theta$ и от φ до $\varphi + d\varphi$. Мы видим, что распределение по составляющим M_1 и M_2 момента количества движения не зависит от ориентации молекулы. Из выражения (IV.68) находим

$$dw(M_1, M_2) = Be^{-\frac{M_1^2 + M_2^2}{2IkT}} dM_1 dM_2; \quad (\text{IV.69})$$

$$dw(M_1) = Ce^{-\frac{M_1^2}{2IkT}} dM_1. \quad (\text{IV.70})$$

По условию нормировки,

$$\frac{1}{C} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{M_1^2}{2IkT}} dM_1 = (2\pi IkT)^{1/2}.$$

Следовательно,

$$dw(M_1) = (2\pi IkT)^{-1/2} e^{-\frac{M_1^2}{2IkT}} dM_1; \quad (\text{IV.71})$$

$$dw(M_1, M_2) = (2\pi IkT)^{-1} e^{-\frac{M_1^2 + M_2^2}{2IkT}} dM_1 dM_2. \quad (\text{IV.72})$$

*При повороте декартовых осей x и y в плоскости xy вокруг начала координат на некоторый угол α составляющие радиуса-вектора произвольной точки в данной плоскости изменяются согласно соотношениям: $x' = x \cos \alpha + y \sin \alpha$; $y' = -x \sin \alpha + y \cos \alpha$, где x и y — координаты в старой системе; x' и y' — координаты в новой системе. Легко убедиться, что $x'^2 + y'^2 = x^2 + y^2$ и

$$dx' dy' = \frac{\partial(x', y')}{\partial(x, y)} dx dy = \begin{vmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{vmatrix} dx dy = dx dy.$$

От распределения по составляющим момента количества движения (IV.72) легко перейти к распределению по составляющим угловой скорости ω_1 и ω_2 , если произвести замену $M_1 = I\omega_1$, $M_2 = I\omega_2$ (ω_1 и ω_2 — составляющие вектора угловой скорости ω в плоскости, перпендикулярной оси молекулы). Получим

$$d\omega(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{2\pi kT} e^{-\frac{I(\omega_1^2 + \omega_2^2)}{2kT}} d\omega_1 d\omega_2. \quad (\text{IV.73})$$

Среднюю энергию вращения двухатомной молекулы рассчитаем, используя соотношение

$$\bar{\epsilon}_{\text{вр}} = \frac{\overline{M_1^2}}{2I} + \frac{\overline{M_2^2}}{2I}. \quad (\text{IV.74})$$

Согласно распределению (IV.71)

$$\overline{M_1^2} = (2\pi I kT) \int_{-\infty}^{\infty} M_1^2 e^{-\frac{M_1^2}{2IkT}} dM_1 = IkT.$$

Аналогичное выражение справедливо для $\overline{M_2^2}$, так что

$$\bar{\epsilon}_{\text{вр}} = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} = kT. \quad (\text{IV.75})$$

Вклад в среднюю энергию вращательного движения для одной степени свободы равен $kT/2$.

Распределение по ориентациям двухатомных молекул получим, проинтегрировав выражение (IV.64) по всем значениям ρ_θ и ρ_φ или выражение (IV.68) — по всем значениям M_1 и M_2 (от $-\infty$ до ∞). Нормированная вероятность заданной ориентации молекулы определится формулой

$$d\omega(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi} \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (\text{IV.76})$$

что отвечает беспорядочному распределению. Такой результат является естественным, поскольку энергия вращения (IV.66) от ориентации молекулы не зависит.

Распределение по переменным, описывающим колебательное движение двухатомной молекулы. Колебательное движение ядер двухатомной молекулы описываем как движение одномерного гармонического осциллятора. Определим среднюю энергию этого движения:

$$\bar{\epsilon}_{\text{кол}} = \frac{\overline{p_\xi^2}}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2 \overline{\xi^2}}{2} \quad (\text{IV.77})$$

(ω — циклическая частота колебаний). Согласно выражению (IV.65) $d\omega(p_\xi, \xi) = dp_\xi d\xi$, где

$$d\omega(p_\xi) = C e^{-\frac{p_\xi^2}{2\mu kT}} dp_\xi; \quad d\omega(\xi) = D e^{-\frac{\mu\omega^2 \xi^2}{2kT}} d\xi. \quad (\text{IV.78})$$

Средние значения $\overline{p_{\xi}^2}$ и $\overline{\xi^2}$ найдем без вычисления соответствующих интегралов, приняв во внимание, что распределения (IV.78) имеют вид нормального распределения $dw(x) = Ae^{-\alpha x^2} dx$, где $\alpha = 1/2\overline{x^2}$ [см. (I.55)]. Следовательно,

$$\overline{p_{\xi}^2} = \mu kT; \quad \overline{\xi^2} = \frac{kT}{\mu\omega^2}. \quad (\text{IV.79})$$

После подстановки найденных средних в выражение (IV.77) для энергии получим

$$\overline{e}_{\text{кол}} = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} = kT. \quad (\text{IV.80})$$

Таким образом, на каждую степень свободы колебательного движения молекулы приходится в среднем энергия kT , вдвое большая, чем на одну степень свободы поступательного и вращательного движений. Это объясняется тем, что энергия осциллятора есть сумма кинетической и потенциальной энергий, и каждое из слагаемых имеет вид квадратичной функции αx^2 ($x = \xi, p_{\xi}$). Усреднение каждого из слагаемых дает $kT/2$.

Многоатомные молекулы. Многоатомная молекула имеет 3 степени свободы поступательного движения, 3 или 2 (если молекула линейная) степени свободы вращательного движения и $3n - 6$ или для линейной молекулы $3n - 5$ степеней свободы колебательного движения, где n — число атомов в молекуле. О движении многоатомных молекул см. гл. IX, § 11. Здесь мы приведем лишь формулу распределения по составляющим момента количества движения для жесткой молекулы, вращение которой уподобляется вращению твердого тела. Вероятность того, что составляющие момента количества движения вдоль трех главных центральных осей инерции нелинейной молекулы имеют значения в интервалах от M_1 до $M_1 + dM_1$, от M_2 до $M_2 + dM_2$ и от M_3 до $M_3 + dM_3$, определяется выражением

$$dw(M_1, M_2, M_3) = \\ = (2\pi kT)^{-\frac{3}{2}} (I_1 I_2 I_3)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{kT} \left(\frac{M_1^2}{2I_1} + \frac{M_2^2}{2I_2} + \frac{M_3^2}{2I_3} \right)} dM_1 dM_2 dM_3, \quad (\text{IV.81})$$

где I_1, I_2 и I_3 — главные центральные моменты инерции. Средняя энергия вращательного движения нелинейной молекулы равна

$$\overline{e}_{\text{вр}} = 3kT/2; \quad (\text{IV.82})$$

на каждую степень свободы вращательного движения приходится средняя энергия $kT/2$. Для линейной многоатомной молекулы справедливы формулы (IV.69)—(IV.75).

На каждую степень свободы колебательного движения при его классическом описании должна приходиться в среднем энергия kT .

§ 6. ЗАКОН РАВНОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Результаты, полученные в § 3 и 5, позволяют сделать следующий вывод. Если движение молекул подчиняется законам классической механики, то средняя энергия распределяется по степеням свободы молекулы следующим образом: на каждую степень свободы поступательного и вращательного движений приходится в среднем энергия $kT/2$, на каждую степень свободы колебательного движения — средняя энергия kT . Средняя энергия молекулы идеального газа, состоящего из n атомов, должна быть

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_{\text{пост}} + \bar{\epsilon}_{\text{вр}} + \bar{\epsilon}_{\text{кол}} = \frac{3kT}{2} + \frac{3kT}{2} + (3n - 6)kT \quad (\text{IV.83})$$

для нелинейной молекулы и

$$\bar{\epsilon} = \frac{3kT}{2} + kT + (3n - 5)kT \quad (\text{IV.84})$$

для линейной молекулы. Можем записать

$$\bar{\epsilon} = (f + f_{\text{кол}}) \frac{kT}{2}, \quad (\text{IV.85})$$

где $f = 3n$ — общее число степеней свободы молекулы, $f_{\text{кол}}$ — число колебательных степеней свободы, равное $3n - 6$ для нелинейной молекулы и $3n - 5$ для линейной. Выражения (IV.83)—(IV.85) представляют собой запись закона равнораспределения энергии. Если формула (IV.85) справедлива, то средняя энергия моля идеального газа равна

$$\bar{E} = N_0 \bar{\epsilon} = \frac{RT}{2} (f + f_{\text{кол}}); \quad (\text{IV.86})$$

молярная теплоемкость

$$\tilde{C}_V = \frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{R}{2} (f + f_{\text{кол}}). \quad (\text{IV.87})$$

Согласно закону равнораспределения вклад в молярную теплоемкость для одной степени свободы поступательного и вращательного движений равен $R/2$, вклад для одной степени свободы колебательного движения R ; теплоемкость от температуры не зависит. Такой вывод находится в противоречии с данными опыта, которые показывают, что теплоемкость газа меняется с изменением температуры. Вклад колебательного движения в теплоемкость газа при низких температурах практически равен нулю. С ростом температуры величина вклада возрастает и все же при средних температурах порядка нескольких сот кельвинов колебательный вклад в молярную теплоемкость значительно меньше, чем $Rf_{\text{кол}}$. Теплоемкость при температурах порядка комнатной определяется главным образом вкладами поступательного ($C_{V\text{пост}} = 3R/2$) и вращательного движений ($\tilde{C}_{V\text{вр}} = 3R/2$ для нелинейных молекул и $\tilde{C}_{V\text{вр}} = R$ для линейных). Так, для двухатомного идеального газа при комнатной температуре $\tilde{C}_V \simeq 5R/2$. Однако при понижении температуры до нескольких десятков кельвинов вырожденным

оказывается также вращательное движение. Вклад вращательного движения в теплоемкость газа становится меньше, чем этого требует закон равнораспределения энергии. О неприменимости закона вблизи абсолютного нуля говорит третье начало термодинамики, согласно которому $\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$. Таким образом, закон распределения приближен-

но справедлив лишь при не очень низких температурах и то лишь в отношении поступательного и вращательного движений. Закон, однако, строго вытекает из классического распределения Больцмана для частиц идеального газа при описании движения молекул уравнениями классической механики. Как мы увидим позднее, ограниченная применимость закона равнораспределения — прежде всего результат того, что классическое описание движения молекул далеко не всегда допустимо (в особенности это относится к колебаниям ядер), и необходимо учитывать квантовые закономерности (правда, поступательное движение может быть описано классическим образом практически во всех случаях). Кроме того, оказывается, что классическая статистика Больцмана является лишь приближением, которое выполняется не для всякого идеального газа. Например, к электронному газу в металле даже при обычных условиях статистика Больцмана неприменима (см. гл. VIII о квантовых статистиках идеального газа).

§ 7. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

Найдем пространственное распределение молекул идеального газа при наличии внешнего силового поля. Ограничимся рассмотрением таких полей, в которых потенциальная энергия молекулы зависит только от координат центра инерции молекулы. Функцию Гамильтона молекулы представим в форме

$$H = H'(p, q') + u(x, y, z), \quad (IV.88)$$

где x, y, z — координаты центра инерции молекулы; $u(x, y, z)$ — потенциальная энергия молекулы во внешнем поле; $H'(p, q')$ — слагаемое, не зависящее от координат центра инерции (в это слагаемое включена и энергия поступательного движения).

Вероятность заданного состояния молекулы, в согласии с выражениями (IV.10) и (IV.88), есть

$$dw(p, q', x, y, z) = Ae^{-\frac{H'(p, q')}{kT}} e^{-\frac{u(x, y, z)}{kT}} dpdq' dx dy dz. \quad (IV.89)$$

Как видно из формулы, распределение молекул идеального газа по координатам центра инерции не зависит от распределения по другим координатам и по импульсам. Вероятность того, что координаты центра инерции произвольно выбранной молекулы газа имеют значения в интервалах $x, x + dx; y, y + dy; z, z + dz$, определяется выражением

$$dw(x, y, z) = Be^{-\frac{u(x, y, z)}{kT}} dx dy dz. \quad (IV.90)$$

При этом допускаем, что другие характеристики молекулы (величины p и q') могут быть любыми.

Зная вероятность для произвольно выбранной молекулы газа находиться в элементе $dV = dx dy dz$ реального физического объема около точки с координатами x, y, z , найдем среднее число молекул в этом элементе объема:

$$dN(x, y, z) = N dw(x, y, z) = C e^{-\frac{u(x, y, z)}{kT}} dx dy dz. \quad (IV.91)$$

Плотность молекул (число молекул в единице объема) в данной точке будет

$$n(x, y, z) = \frac{dN(x, y, z)}{dV} = C e^{-\frac{u(x, y, z)}{kT}} \quad (IV.92)$$

Обозначим через n_0 плотность в отсутствие поля, т. е. при $u(x, y, z) = 0$. Очевидно, $C = n_0$, и выражение (IV.92) можем переписать в следующей форме:

$$n(x, y, z) = n_0 e^{-\frac{u(x, y, z)}{kT}} \quad (IV.93)$$

Формула (IV.93) есть *распределение Больцмана для молекул идеального газа, находящегося во внешнем силовом поле**.

Применим распределение Больцмана к газу, находящемуся в поле земного тяготения. Приравняв нулю потенциальную энергию молекулы на уровне моря, найдем энергию $u(h)$ молекулы на высоте h над уровнем моря:

$$u(h) = mgh, \quad (IV.94)$$

где m — масса молекулы; g — ускорение свободного падения. Потенциальная энергия молекулы зависит только от высоты, и на поверхности $h = \text{const}$ молекулы распределяются равномерно. Если принять, что температура газа не меняется с высотой, то изменение плотности в зависимости от h определится формулой Больцмана (IV.93). Подставив вместо u выражение (IV.94), получим

$$n(h) = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}, \quad (IV.95)$$

где $n_0 = n(h=0)$ — плотность (число молекул в единице объема) на уровне моря.

Формула (IV.95) показывает, что плотность газа в поле тяжести убывает по экспоненциальному закону. Скорость убывания зависит от мас-

*Следует подчеркнуть, что формула (IV.93) справедлива только для идеального газа. Вывод ее основан на допущении, что потенциальная энергия U системы в целом аддитивно складывается из потенциальных энергий отдельных

молекул: $U = \sum_{i=1}^N u_i(x_i, y_i, z_i)$, причем каждое слагаемое зависит только от координат одной молекулы. Величина U для реальных систем включает также потенциальную энергию взаимодействия частиц, которая определяется расстояниями между частицами. Функциональная зависимость энергии U от координат частиц в этом случае такова, что выделить слагаемые, относящиеся к отдельным молекулам, нельзя.

сы молекулы. Поскольку для тяжелых молекул уменьшение плотности с высотой происходит быстрее, верхние слои атмосферы должны быть обогащены легкими частицами, что и наблюдается на опыте.

Из формулы (IV.95) можем вывести соотношение, определяющее зависимость давления газа от высоты. Так как $p = nkT$, то

$$p(h) = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} \quad (\text{IV.96})$$

где $p(h)$ — давление газа на высоте h ; p_0 — давление на уровне моря. Выражение (IV.96) носит название *барометрической формулы Лапласа*. Для уточнения заметим, что формула (IV.96) [как и формула (IV.95)] относится к чистому идеальному газу или к компоненту идеальной газовой смеси. В последнем случае под n следует понимать плотность частиц данного сорта, а под p — парциальное давление данного компонента.

Формулы (IV.95) и (IV.96), однако, лишь качественно описывают те изменения, которые происходят в земной атмосфере с изменением высоты h . Наблюдаемое изменение состава атмосферы в зависимости от h менее резко, чем это следует из формулы (IV.95). Основная причина расхождений в том, что состояние атмосферы далеко от равновесного. В частности, нет термического равновесия; температура с изменением h значительно изменяется. Поэтому формулы (IV.95) и (IV.96) могут быть использованы лишь как некоторое приближение.

§ 8. МЕТОД ЯЧЕЕК БОЛЬЦМАНА

В § 1 настоящей главы был дан вывод распределения Больцмана (IV.10) для молекул идеального газа на основании общей формулы канонического распределения для макроскопической системы (газа в целом); в эту формулу было введено условие квазинеzáвисимости частиц $H = \sum_{i=1}^N H_i$. Здесь мы рассмотрим метод вывода формулы (IV.10), предложенный Больцманом и называемый методом ячеек. Больцман разработал метод только в применении к идеальному газу, с самого начала введя предположение о квазинеzáвисимости частиц.

Рассматривается идеальный газ, содержащий N частиц в объеме V . Энергия газа постоянна:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \text{const.} \quad (\text{IV.97})$$

Таким образом, газ в целом представляет изолированную систему с заданными значениями E , V , N . Предполагается, что все микросостояния такой системы равновероятны. Согласно классическим представлениям, которыми пользовался Больцман, все частицы газа являются различимыми и их можно пронумеровать. Микросостояние газа в целом определяется заданием координат и импульсов всех пронумерованных частиц. Для определения состояния каждой частицы вы-

берем интервал $\Delta\gamma_0 = \Delta p_0 \Delta q_0$ и разделим фазовое μ -пространство на ячейки, каждая объемом $\Delta\gamma_0$. Так как возможные значения координат и импульсов частицы ограничены (значения координат ограничены размерами сосуда, значения импульсов — условием, что энергия частицы не превышает E — энергии газа в целом), то общее число ячеек конечно. Общее число ячеек обозначим K , каждой ячейке припишем определенный номер. Состояние i -й частицы можем задать, указав ту ячейку в которой находится ее изображающая точка в μ -пространстве. Микросостояние газа в целом зададим, определив, в какой ячейке находится каждая из N пронумерованных частиц. Для иллюстрации в табл. 1 приведены возможные микросостояния в одном из простейших случаев: две частицы и три ячейки ($N = 2, K = 3$). При интервале состояний $\Delta\gamma_0$ для каждой из частиц Γ -пространство разделится на ячейки объема $\Delta\Gamma_0 = \Delta\gamma_0^N$. Задавая распределение пронумерованных молекул по ячейкам μ -пространства, мы тем самым фиксируем в Γ -пространстве ячейку объема $\Delta\Gamma_0$, в которой находится представляющая точка системы в целом.

Макросостояние газа определим заданием чисел частиц N_1, \dots, N_K в ячейках μ -пространства ($\sum_{i=1}^K N_i = N$). При этом не фиксируется, какие именно частицы входят в ячейку, каков их номер (табл. 1). Число способов (число микросостояний), которыми может быть реализовано данное макросостояние, обозначим Ω . Очевидно,

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_{i=1}^K N_i!} \quad (\text{IV.98})$$

Общее число способов, которыми N пронумерованных частиц можно распределить по K ячейкам, равно K^N [см. формулу (П.39) Приложения VI]. Для рассматриваемого примера $\Omega_{\text{общ}} = 3^2 = 9$.

Так как все микросостояния изолированной системы имеют равную вероятность, то вероятность заданного набора чисел N_1, \dots, N_K прямо

Таблица 1

Числа заполнения ячеек			Число способов	Микросостояния								
N_1	N_2	N_3										
2	0	0	1	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>1,2</td><td> </td><td> </td></tr></table>	1,2							
1,2												
0	2	0	1	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td> </td><td>1,2</td><td> </td></tr></table>		1,2						
	1,2											
0	0	2	1	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td> </td><td> </td><td>1,2</td></tr></table>			1,2					
		1,2										
1	1	0	2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>1</td><td> </td><td>2</td><td> </td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>2</td><td> </td><td>1</td><td> </td></tr></table>	1		2		2		1	
1		2										
2		1										
1	0	1	2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>1</td><td> </td><td> </td><td>2</td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>2</td><td> </td><td> </td><td>1</td></tr></table>	1			2	2			1
1			2									
2			1									
0	1	1	2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td> </td><td>1</td><td> </td><td>2</td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td> </td><td>2</td><td> </td><td>1</td></tr></table>		1		2		2		1
	1		2									
	2		1									

пропорциональна числу способов, которыми реализуется данное макросостояние, т. е. прямо пропорциональна величине Ω . Величину Ω можно назвать статистическим весом данного макросостояния.

Принцип Больцмана для рассматриваемой системы формулируется в виде

$$S = k \ln \Omega, \quad (IV.99)$$

где величина Ω дана выражением (IV.98). Формула (IV.99) определяет энтропию с точностью до постоянного слагаемого, поскольку объем ячейки $\Delta\gamma_0$ может быть выбран по-разному, а следовательно, нет однозначности в задании числа ячеек K и наборов чисел N_1, \dots, N_K . Это особенность чисто классического определения энтропии. Кроме того, очевидно, в определении (IV.99) не учтена неразличимость тождественных частиц. Сопоставим выражение (IV.99) и квазиклассическое определение энтропии (III.64). Учтем, что при рассматриваемом способе описания каждому микросостоянию газа отвечает одна ячейка $\Delta\Gamma_0 = \Delta\gamma_0^N$ в Γ -пространстве. Заданному макросостоянию отвечаю Ω ячеек в Γ -пространстве, т. е. объем

$$\Delta\Gamma = \Omega\Delta\Gamma_0. \quad (IV.100)$$

Таким образом, определения энтропии (IV.99) и (III.64) совпадают с точностью до слагаемого $k \ln (\Delta\Gamma_0/h^N N!)$.

Найдем наиболее вероятные значения чисел N_1, \dots, N_K , т. е. значения N_i , которые будут характерны для газа в состоянии равновесия. Задача сводится к нахождению максимума функции $\Omega(N_1, \dots, N_K)$ при условиях:

$$\sum_{i=1}^K N_i = N = \text{const}; \quad \sum_{i=1}^K \varepsilon_i N_i = E = \text{const}, \quad (IV.101)$$

где ε_i — энергия частицы, фазовая точка которой находится в i -й ячейке μ -пространства. Результат не изменится, если мы будем искать величины N_1, \dots, N_K , отвечающие максимуму функции

$$\ln \Omega = \ln N! - \sum_i \ln N_i! \quad (IV.102)$$

Вывод Больцмана основан на предположении о том, что число частиц в каждой ячейке велико и выражение $\ln N_i!$ при всех значениях $i = 1, \dots, K$ можно преобразовать, используя формулу Стирлинга для факториалов больших чисел. К обсуждению этого допущения, которое справедливо, если $N_i \gg 1$, мы вернемся в конце параграфа. Преобразованное с помощью формулы Стирлинга выражение (IV.102) имеет вид

$$\ln \Omega = N \ln N - N - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i. \quad (IV.103)$$

Вариация величины $\ln \Omega$ есть

$$\delta \ln \Omega = - \sum_i \delta N_i (\ln N_i + 1) = - \sum_i \ln N_i \delta N_i,$$

так что в точке условного максимума функции $\Omega(N_1, \dots, N_K)$ должны выполняться равенства (учитываем условия (IV.101)):

$$\sum_i \ln N_i \delta N_i = 0; \quad \sum_i \delta N_i = 0; \quad \sum_i \varepsilon_i \delta N_i = 0. \quad (\text{IV.104})$$

Нахождение условного экстремума функции методом неопределенных множителей Лагранжа приводит к равенствам:

$$\sum_i (\ln N_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) \delta N_i = 0; \\ \ln N_i + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0, \quad (\text{IV.105})$$

где α и β — некоторые параметры, относящиеся к газу в целом и не зависящие от микропараметров отдельных частиц. Согласно (IV.105) наиболее вероятное число частиц в i -й ячейке дается выражением

$$N_i = e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i)} = A e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}, \quad (\text{IV.106})$$

где $A = e^{-\alpha}$; $1/\theta = \beta$. Числа N_i определяются только энергией частицы в заданном состоянии, причем зависимость экспоненциальная.

Поскольку $\sum_i N_i = N$, то

$$A \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} = N \quad \text{и} \quad N_i = \frac{N e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}}. \quad (\text{IV.107})$$

Вероятность того, что фазовая точка наугад выбранной частицы будет находиться в i -й ячейке, равна

$$w_i = \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}} = B e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \quad (\text{IV.108})$$

Вероятность того, что фазовая точка частицы попадет в некоторый элемент объема $\Delta\gamma$, пропорциональна величине этого объема и определяется выражением

$$\Delta w = B e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \frac{\Delta\gamma}{\Delta\gamma_0} = C e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Delta\gamma$$

(полагаем, что объем $\Delta\gamma$ мал, так что энергия частицы ε для всей области $\Delta\gamma$ практически постоянна; искомая вероятность равна вероятности w_i попадания фазовой точки в одну ячейку, умноженной на число ячеек $\Delta\gamma/\Delta\gamma_0$ в объеме $\Delta\gamma$). Считая, что объем элементарной ячейки

$\Delta\gamma_0$ — очень малая величина, можем практически перейти к непрерывному распределению и записать:

$$dw = C e^{-\varepsilon/\theta} d\gamma; \quad \rho = C e^{-\varepsilon/\theta},$$

что является распределением Больцмана в форме (IV.10).

Рассмотренный вывод распределения Больцмана вызывает, однако, возражения следующего характера. Одно из них принципиальное и состоит в том, что квантовомеханический принцип неразличимости частиц отрицает основу рассмотрения Больцмана — возможность нумерации частиц. Обмен тождественных, но по предположению, с разными номерами частиц между ячейками в действительности не может дать нового микросостояния безусловно, данное возражение относится к любому классическому рассмотрению, в частности к выводу распределения (IV.10) в § 11. Второе возражение возникает в связи с формальной стороной вывода и касается возможности применения формулы Стирлинга для факториалов больших чисел к выражению $\ln N_i$, что предполагает выполнение условия $N_i \gg 1$ при всех i . Данное требование, однако, не выполняется, если объем ячеек очень мал и, следовательно, число их очень велико (напомним, что число частиц N — конечная заданная величина). Тем не менее при выводе объем $\Delta\gamma_0$ устремляется к бесконечно малой величине.

Метод ячеек Больцмана является, однако, весьма поучительным в том отношении, что дает наглядную оценку вероятности макросостояния системы на основе классического определения вероятности (I.3) и показывает, как, исходя из принципа равной вероятности микросостояний с заданной энергией, найти наиболее вероятное макросостояние системы. Метод ячеек, если в него внести некоторые поправки, оказывается полезным при решении ряда задач статистической механики.

Несмотря на погрешности вывода, результат (IV.10) в основном правильно описывает поведение идеального газа, за исключением некоторых особых случаев. Впоследствии покажем, что распределение Больцмана может быть получено как предельное выражение, вытекающее из квантовой статистики.