

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ГИДРОДИНАМИКА

Курс лекций для ФМШ

СТАТИСТИКА

А. П. Ершов

19 апреля 2010 г.

Глава 7

СТАТИСТИКА

В этой главе обсуждается распределение молекул в пространстве при наличии внешних сил, в частности, силы тяжести. Кроме того, рассматривается вопрос о распределении молекул идеального газа по скоростям. Мы увидим, что в обоих случаях количества молекул в данном состоянии определяются в основном их энергиями.

7.1 Равновесие атмосферы. Распределение Больцмана

До сих пор мы обходились средними характеристиками, вроде среднеквадратичной скорости молекул. Но бывает нужна более детальная информация, например, какая доля молекул имеет такую-то энергию. Из-за молекулярного движения такие закономерности будут статистическими.

Рассмотрим столб воздуха, опирающийся на площадку S , и пусть у него заданная температура T . Вырезаем из него плоский слой толщиной dh , который должен находиться в равновесии (рисунок 7.1):

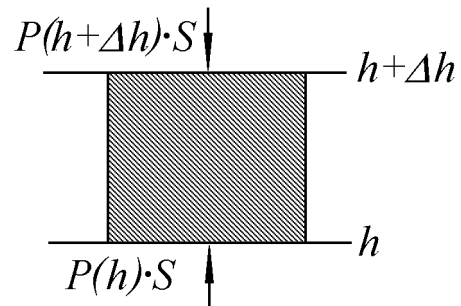


Рис. 7.1.

$$mngSdh = S\Delta P = -SkT\Delta n.$$

Знак $-$ появился, так как с высотой n падает. Получаем уравнение

$$\frac{dn}{n} = \frac{mg}{kT}dh, \quad \Rightarrow \quad n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right). \quad (7.1)$$

Для давления отсюда следует **барометрическая формула**:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right).$$

Показатель экспоненты можно написать как $\mu gh/R T$, или h/H , где $H = kT/mg = RT/\mu g$ – так называемая высота атмосферы. Для земной атмосферы $H = 8 \cdot 300 / (0,030 \cdot 10) = 8 \cdot 10^3$ м = 8 км. Разумеется, это не значит, что на горе высоты 8 км можно высунуть голову в пустоту: плотность и давление меняются постепенно, и на такой высоте должны падать в e раз. Высота H гораздо меньше радиуса Земли, почему мы и не учитывали кривизны земной поверхности. Над площадкой S находится полное число молекул

$$N = S \int_0^{\infty} n dh = S n_0 \int_0^{\infty} \exp(-mgh/kT) dh = S \frac{kT}{mg} n_0 = SH n_0.$$

Имей атмосфера однородную плотность n_0 , она заполняла бы слой толщиной H . Геометрическая иллюстрация: площадь под экспонентой равна площади прямоугольника (рис. 7.2). Формально атмосфера простирается до бесконечности, но из-за быстрого спада экспоненты на высотах порядка десятков H присутствие воздуха, согласно (7.1), должно быть несущественным. Реально атмосфера не изотермическая, верхние слои сильно нагреты, что эквивалентно увеличению H . Поэтому некоторые следы воздуха замечаются на высотах в сотни км, тормозя спутники Земли, и т.п.

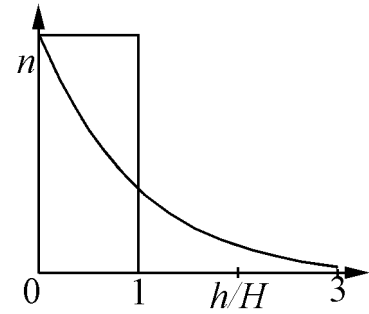


Рис. 7.2.

Мы получили распределение молекул газа по высоте. Теперь применим его на практике и заодно узнаем, зачем оно нужно. Рассчитаем среднюю потенциальную энергию молекулы воздуха. Это будет (энергия всех молекул)/(их количество):

$$\langle U \rangle = \int_0^{\infty} mgh n_0 \exp(-mgh/kT) dh \Big/ \int_0^{\infty} n_0 \exp(-mgh/kT) dh.$$

Разумно обозначить $mgh/kT = x$; $dh = (kT/mg)dx$. Тогда

$$\langle U \rangle = kT \int_0^{\infty} x \exp(-x) dx \Big/ \int_0^{\infty} \exp(-x) dx = kT,$$

так как оба интеграла равны 1. Как и следовало ожидать, средняя потенциальная энергия молекулы порядка тепловой. Теперь полезно дать еще одно толкование теплоемкости при постоянном давлении C_P (напомним, что это $C_V + R$). Когда мы греем небольшой объем газа при $P = \text{const}$, тепло идет на внутреннюю энергию и еще на работу расширения, производимую над остальной атмосферой. Но если греть всю атмосферу, то работать вроде не над чем – над атмосферой вакуум. Теперь ясно, что приходится увеличивать потенциальную энергию воздуха, как раз на моль надо будет дополнительно $R\Delta T$ по сравнению с нагревом при $V = \text{const}$. Атмосфера при нагреве разбухает.

Если молекулы могут иметь потенциальную энергию U (не обязательно в поле тяжести), то

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right),$$

где n_0 – концентрация молекул в состоянии с $U = 0$. Это обобщение барометрической формулы и называется **распределением Больцмана**.

Возможен другой подход к выводу этого распределения. Плотность молекул спадает с высотой. Это вызывает диффузионный поток молекул снизу вверх. В равновесии он компенсируется падением молекул в поле тяжести. За время τ между соударениями молекула набирает скорость $g\tau$, а после удара об этом забывает, и приходится набирать направленную скорость снова. Из равенства потоков

$$ng\tau = ng\frac{\lambda}{v_T} = -D\frac{dn}{dh} = -\frac{\lambda v_T}{3}\frac{dn}{dh},$$

получаем

$$\frac{dn}{n} = -\frac{3g}{v_T^2}dh = -\frac{mg}{kT}dh,$$

что даст опять барометрическую формулу. Правда, эти рассуждения допускают численные коэффициенты порядка 1, но сравнение с распределением Больцмана позволяет установить соответствие.

Теперь можно распространить распределение Больцмана на более широкий класс «молекул» – броуновские частицы. Коэффициент диффузии частицы оценим также из условия равенства потоков

$$nu = \frac{nmg}{\beta} = -D\frac{dn}{dh},$$

где u – направленная скорость частицы, β – коэффициент трения (сила = β ·скорость). Подставляя распределение Больцмана, $n = n_0 \exp(-mgh/kT)$, получим $D = kT/\beta$. Это равенство называется **соотношением Эйнштейна**. При стоксовом режиме трения $\beta = 6\pi\eta r$. Например, для микронных частиц в воде $D = kT/(6\pi\eta r) = 2 \cdot 10^{-9}$ см²/с. Для таких же частиц «высота» распределения Больцмана будет $kT/mg = 10^{-5}$ см, то есть 1/10 радиуса.

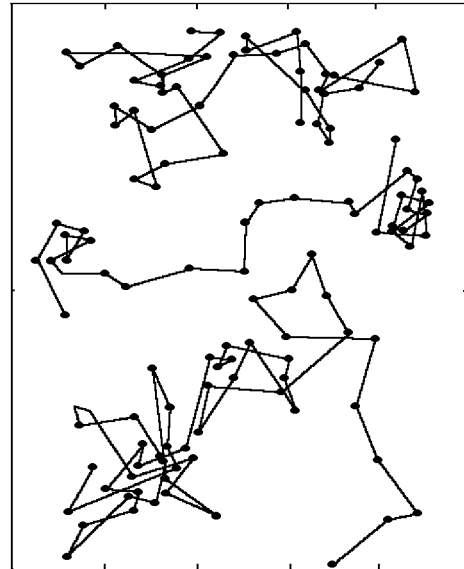


Рис. 7.3.

В начале XX века Ж.Перрен (1870–1942) проделал такие эксперименты, наблюдая количество частиц, взвешенных в воде, в поле зрения микроскопа с малой глубиной резкости в зависимости от высоты, и определил постоянную Больцмана k . Видно, что опыты были не такие простые. Заметно уменьшить частицы нельзя, иначе их не будет

видно в микроскоп (длина волны света – десятые доли микрона). Несколько облегчает дело плавучесть (можно подобрать материал частиц немного плотнее воды, что равносильно уменьшению массы, скажем, на порядок). Частицы должны быть точно одинаковыми, и есть еще ряд других трудностей.

Кроме того, Перрен исследовал диффузионное перемещение таких частиц. За 30 с смещение частицы должно быть порядка $\sqrt{Dt} \sim 2 \cdot 10^{-4}$ см. Из наблюдений можно получить величину D и, значит, постоянную Больцмана. Одновременно определяется число Авогадро ($N_A = R/k$). Оба подхода дали близкие результаты. После опытов Перрена реальность молекул стала считаться доказанной. В качестве частиц использовались шарики из смолы гуммигута или мастики. Этот выбор определялся, в частности, близостью плотностей материала и воды. В этих опытах в широких пределах изменялись размеры частиц (от $2,12 \cdot 10^{-5}$ до $55 \cdot 10^{-5}$ см), вязкость жидкости (в 125 раз), температура. На рисунке 7.3 изображены последовательно измеренные Перреном через $t = 30$ с положения трех броуновских частиц радиуса 0,52 мкм. Ширина поля зрения 68 мкм.

7.2 Распределение Максвелла. Установление равновесия. Скорость химической реакции

Молекулы явно имеют неодинаковые скорости. Уместен вопрос об их распределении по скоростям, а именно, какая доля молекул имеет некоторую скорость. Видимо, искать молекулу с точно заданной скоростью, скажем, по оси X , бесполезно, и разумнее говорить о попадании в некоторый интервал скоростей. Если полное число молекул N , то интересующая нас доля пропорциональна интервалу:

$$\frac{dN}{N} = f(v_x)dv_x.$$

То, что осталось неизвестным, и есть интересующая нас функция распределения по скоростям $f(v_x)$. Это попросту вероятность молекуле иметь скорость в единичном интервале возле v_x . Размерность функции распределения по скоростям [с/см], и ее характерная величина должна быть порядка обратной тепловой скорости молекул.

Попробуем связать распределение по скоростям с известным уже нам распределением Больцмана. Пусть некоторый объем разделен границей, слева от которой молекулы не имеют потенциальной энергии, а справа имеют U , причем $U > 0$. Всегда можно подобрать такую скорость V , что $mV^2/2 = U$. Согласно распределению Больцмана, молекул справа меньше:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right).$$

Разумеется, в равновесии температуры в обеих частях сосуда одинаковы. Должны быть

равны и потоки молекул слева направо и справа налево:

$$n_0 \int_V^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = n \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x.$$

Каждая группа со скоростью v_x дает вклад в поток, пропорциональный своей скорости. В левой части интегрирование проводится от минимальной скорости V , которой как раз хватит для преодоления потенциального барьера. Справа же пролетит любая молекула, лишь бы она летела в нужную сторону. Вообще-то правый интеграл правильнее писать от $-\infty$ до 0 , но из симметрии он такой же, как от 0 до ∞ . Оба интеграла имеют размерность скорости, причем правый – это просто некоторая средняя скорость молекул, порядка тепловой. Левый же зависит еще от перепада потенциальной энергии через предел интегрирования $V = \sqrt{2U/m}$.

Продифференцируем обе части равенства потоков по граничной скорости V . Слева получится подинтегральная функция с минусом (нижний предел), справа от V зависит только плотность n :

$$-n_0 V f(V) = n_0 \frac{d}{dV} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = -n_0 V \cdot \frac{m}{kT} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x.$$

Получаем

$$f(V) = A \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right),$$

где коэффициент A зависит от температуры, а по величине он порядка обратной тепловой скорости. Окончательно имеем распределение по скорости v_x :

$$\frac{dN}{N} = A \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x.$$

Здесь написано еще и значение A с некоторым опережением событий. Можно было просто написать это распределение по аналогии с больцмановским; только кинетическая энергия заменяет потенциальную. Мы получили один из вариантов **распределения Максвелла**.

График одномерного распределения Максвелла (рис. 7.4) – колоколообразная кривая, ее называют **кривой Гаусса**. Симметрия кривой показывает, что оба направления скорости равновероятны. Наиболее вероятны скорости v_x вблизи нуля. Найдем совести коэффициент A из условия

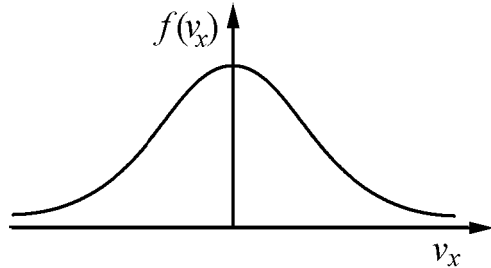


Рис. 7.4.

$$\frac{1}{N} \int_N dN = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = 1,$$

что попросту означает, что какую-то скорость имеет любая молекула.

В интеграле для упрощения обозначаем $mv_x^2/(2kT) = x^2$ (x – безразмерная переменная интегрирования; $dv_x = \sqrt{2kT/m} \cdot dx$). Получаем

$$A\sqrt{2kT/m} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = 1.$$

Последний интеграл – это площадь под вполне определенной кривой, ни от чего не зависящая, т.е. просто какое-то число порядка 1. Его можно найти численно, но можно и аналитически, «на руках». Обозначаем его J . Тогда

$$J^2 = \int \exp(-x^2) dx \cdot \int \exp(-y^2) dy = \int \int \exp(-(x^2 + y^2)) dx dy,$$

потому что произведение сумм – это сумма всевозможных произведений. Интеграл берется по всей плоскости XY , $dx dy$ – это элементарная площадка. Удобнее порезать плоскость на тонкие кольца:

$$J^2 = \int_0^{\infty} \exp(-r^2) \cdot 2\pi r dr = \pi \int_0^{\infty} \exp(-z) dz = \pi.$$

Видим, что $J = \sqrt{\pi}$ и окончательно $A = \sqrt{m/(2\pi kT)}$.

С этим распределением уже возможны кое-какие вычисления. Найдем для начала поток молекул через единичную площадку (число ударов о стенку):

$$j = n \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x.$$

Этот интеграл проще, так как можно внести v_x под дифференциал. Обозначаем $mv_x^2/(2kT) = x$, тогда

$$j = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{kT}{m} \int_0^{\infty} \exp(-x) dx = n \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = n \sqrt{\frac{3kT}{m}} \frac{1}{\sqrt{6\pi}}.$$

До сих пор мы оценивали поток как $nv_T/6$; теперь видно, что правильный коэффициент $1/\sqrt{6\pi} = 0,2303$ вместо $1/6 = 0,1667$: отличие в 1,382 раза. Обычно поток пишут в виде $n\langle v \rangle/4$, где $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m}$ – так называемый средний модуль скорости = $0,9213v_T$.

Найдем средний квадрат скорости

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_0^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x / \int_0^{\infty} f(v_x) dv_x = \int_0^{\infty} v_x^2 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x / \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x.$$

Можно брать интервал $(0 \div \infty)$ из симметрии. Обозначаем $m/2kT = \beta$. Тогда

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_0^{\infty} v_x^2 \exp(-\beta v_x^2) dv_x / \int_0^{\infty} \exp(-\beta v_x^2) dv_x = -\frac{d}{d\beta} \ln \left(\int_0^{\infty} \exp(-\beta v_x^2) dv_x \right).$$

В интеграле умножаем и делим v_x на $\sqrt{\beta}$; $v_x\sqrt{\beta} = u$:

$$\langle v_x^2 \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln \left(\frac{1}{\sqrt{\beta}} \int_0^\infty \exp(-u^2) du \right) = -\frac{d}{d\beta} \ln \left(\frac{1}{\sqrt{\beta}} \right) = \frac{1}{2\beta} = \frac{kT}{m}.$$

Средняя кинетическая энергия будет $mv_x^2/2 = kT/2$. Не видно, что мы получили что-то новое: работы проделано много, а результат мы знали заранее. На самом же деле только что доказана теорема **о равнораспределении** энергии по степеням свободы: если энергия пропорциональна квадрату координат или скоростей, такие же выкладки дадут $kT/2$ на любую степень свободы при классической (Максвелла – Больцмана) статистике.

Если рассматривать три компоненты скорости, то они равноправны:

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp \left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT} \right) dv_x dv_y dv_z. \quad (7.2)$$

Если еще направление скорости не важно, удобнее пользоваться не параллелепипедом в пространстве скоростей, а шаровым слоем:

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) 4\pi v^2 dv.$$

Ситуация, в которой распределение по скоростям жизненно важно – это химические реакции. Например, смесь водорода и кислорода при комнатной температуре сохраняется годами, а при поджигании взрывается. Для реакции часто молекулы должны преодолеть потенциальный барьер, то есть иметь энергию в системе центра масс не менее энергии активации E_A . Доля таких молекул пропорциональна $\exp(-E_A/kT)$, что и объясняет кажущуюся стабильность неравновесной смеси $H_2 + O_2$. При низких температурах показатель экспоненты велик, и скорость реакции просто очень мала. При нагреве же скорость возрастает, и при какой-то температуре выделение тепла от реакции превысит теплоотвод. Начнется саморазогрев, и смесь взорвется. Энергии активации того же порядка, что и тепло реакции (электронвольт/молекулу); например, чтобы получить воду, надо сначала, грубо говоря, разорвать молекулу кислорода.

Наконец, обсудим вопрос об установлении равновесия. Допустим, половина молекул летит точно вправо, другая половина – точно влево, причем все скорости одинаковы. Эта ситуация – явное нарушение изотропного распределения Максвелла (7.2). В плоскостях внутри объема, расположенных на расстоянии примерно в длину свободного пробега λ , эти потоки встречаются и упруго отражаются друг от друга; соударения лобовые. Сколько может продолжаться эта явно неравновесная ситуация?

Из-за неизбежных малых воздействий снаружи молекулы будут слегка отклоняться от прямого пути. Пусть одна молекула отклонилась за время между ударами на поперечное расстояние δ , тогда возникает малый угол $\theta = \delta/R$, где R – размер молекулы.

После соударения молекула отлетит уже под углом порядка $2\delta/R$ и на пути до следующего удара наберет $\delta' = \delta \cdot (2\lambda/R)$. Отклонение возросло во много раз (для нормальных условий в ~ 1000). На следующий раз опять будет такое же увеличение, и т.д. Пусть нам удалось скомпенсировать все помехи, кроме одного-единственного атома водорода, находящегося на границе Вселенной ($L \sim 10^9$ св. лет = 10^{25} м). Он произведет смещение

$$\frac{Gm}{L^2} \cdot \left(\frac{\lambda}{v_T}\right)^2 = \frac{6,7 \cdot 10^{-11} \cdot 1,6 \cdot 10^{-27}}{10^{50}} \cdot \left(\frac{10^{-7}}{3 \cdot 10^2}\right)^2 \simeq 10^{-106} \text{ м} = 10^{-104} \text{ см.}$$

Если каждый раз это смещение возрастает на три порядка, то примерно через $104/3 \approx 34$ соударения получился бы 1 см, а размер атома – через $\approx 30\text{--}31$ цикл, по времени это одно и то же – примерно 10^{-8} с. Через это время молекулы разлетятся под углами порядка 1, т.е. у нас будут две молекулы, летающие уже как придется. Они начнут сталкиваться с другими и нарушать первоначальный порядок. При каждом ударе число «неправильных» молекул удваивается. Опять через несколько десятков соударений в газе воцарится полный беспорядок, который мы и называем равновесием.

Если теперь мы обратим скорости молекул, то система не вернется в исходное неравновесное состояние. К нему ведет один путь, а к равновесным, более вероятным – не просто много путей, а подавляюще много. Опять молекулы собьются с курса и останутся в равновесии с точностью до флуктуаций. Больцман это чувствовал и так и говорил оппонентам: попробуйте, поверните их! Но убедить не смог, тогда не очень понимали, что такое неустойчивое движение.

Мы уже видели примеры динамического хаоса даже в простых системах. Один моль газа – это очень сложная система, и в ней хаос тем более торжествует. Сейчас есть мнение, что направление хода времени как раз задается макроскопическими процессами, приближающими большие системы к равновесию («энтропийная стрела времени»).