Лекция 8
Энергия и температура

Распределение Максвелла-Больцмана

• Идеальный одноатомный газ представляет собой набор N точечных одинаковых частиц массой m, помещенных во внешнее поле с потенциальной энергией П. Гамильтониан такой системы равен

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \Pi(\mathbf{r}_i), \text{ где } \mathbf{r}_i \text{ — координаты, а } \mathbf{p}_i = m\mathbf{v}_i \text{ — импульс } i\text{-й частицы.}$$

• Каноническое распределение Гиббса в этом случае легко факторизуется:

$$w(\mathbf{r}..., \mathbf{p}...) = \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^{N} \underbrace{\exp\left(-\frac{\beta|\mathbf{p}_i^2|}{2m}\right)}_{\sim w(\mathbf{p}_i)} \underbrace{\exp\left(-\beta\Pi(\mathbf{r}_i)\right)}_{\sim w(\mathbf{r}_i)}$$

да, $\beta \equiv \dfrac{1}{kT}$, но это чуть позже

1) все $\mathbf{p}_i$ распределены одинаково и независимо

$$w(\mathbf{p}_i) = \frac{1}{Z_K} \exp\left(-\frac{\beta|\mathbf{p}_i|^2}{2m}\right) \quad \text{(Максвелла)}$$

2) все $\mathbf{r}_i$ распределены одинаково и независимо

$$w(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{Z_\Pi} \exp\left(-\beta\Pi(\mathbf{r}_i)\right) \quad \text{(Больцмана)}$$

Распределение Максвелла-Больцмана

• Идеальный одноатомный газ представляет собой набор N точечных одинаковых частиц массой m, помещенных во внешнее поле с потенциальной энергией Π. Гамильтониан такой системы равен

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \Pi(\mathbf{r}_i), \text{ где } \mathbf{r}_i \text{ — координаты, а } \mathbf{p}_i = m\mathbf{v}_i \text{ — импульс } i\text{-й частицы.}$$

• Каноническое распределение Гиббса в этом случае легко факторизуется:

$$w(\mathbf{r}..., \mathbf{p}...) = \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^{N} \underbrace{\exp\left(-\frac{\beta|\mathbf{p}_i^2|}{2m}\right)}_{\sim w(\mathbf{p}_i)} \underbrace{\exp\left(-\beta\Pi(\mathbf{r}_i)\right)}_{\sim w(\mathbf{r}_i)}$$

да, $\beta \equiv \frac{1}{kT}$, но это чуть позже

1) все $\mathbf{p}_i$ распределены одинаково и независимо

$$w(\mathbf{p}_i) = \frac{1}{Z_K} \exp\left(-\frac{\beta|\mathbf{p}_i|^2}{2m}\right) \quad \text{(Максвелла)}$$

2) все $\mathbf{r}_i$ распределены одинаково и независимо

$$w(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{Z_\Pi} \exp\left(-\beta\Pi(\mathbf{r}_i)\right) \quad \text{(Больцмана)}$$

Все выглядит красиво. Но за красотой скрывается подвох. Частицы не взаимодействуют между собой. Если $\Pi = 0$, то $d\mathbf{p}_i/dt = 0$. Как тогда выполнится нулевое начало? Как установится равновесное распределение?

Достигнем ли равновесия?

Приготовим состояние X_0, в котором все частицы летят в одну сторону с одной скоростью. Что с ним будет?

a) Абсолютно свободные частицы: $\mathcal{H}_a = \sum_i |\mathbf{p}_i|^2/2m$

Частицы так и будут лететь, и распределения Гиббса не установятся.

b) Частицы в сосуде с абсолютно жесткими стенками: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_a + \sum_i \Pi(\mathbf{r}_i)$

Такие стенки описываются потенциальной энергией $\Pi(\mathbf{r})$, равной 0 внутри сосуда и $+\infty$ вне его (барьер). Соударения с ними не меняют модули $|\mathbf{p}_i|$. То есть направления скоростей «размажутся», а их величины — нет. Это тоже далеко от распределения Гиббса.

c) Межчастичное столкновительное упругое взаимодействие: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_b + \sum_{\{ij\}} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$.

Частицы не взаимодействуют на расстоянии, но не могут приблизиться друг к другу больше, чем на d. Это описывается потенциальной энергией взаимодействия:

$$\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \begin{cases} 0, |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > d \\ +\infty, |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \le d \end{cases}$$

При столкновении энергии частиц изменяются. В итоге не сохраняются величины их скоростей и распределения Гиббса могут быть достигнуты.

Достигнем ли равновесия?

Приготовим состояние X_0, в котором все частицы летят в одну сторону с одной скоростью. Что с ним будет?

так что там с факторизацией?

модель абсолютно упругих шариков

$$\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \begin{cases} 0, |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > d \\ +\infty, |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \le d \end{cases}$$

просто ограничивает возможные $\mathbf{r}_i$,
но не влияет на значение гамильтониана

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \Pi(\mathbf{r}_i)$$

факторизация $w(\mathcal{H}(X))$ допустима,
если «занятый» объем $V' \sim Nd^3 \ll V$

a) Абсолютно

Частицы

b) Частицы в

Такие ст три сосуда и $+\infty$
вне его (барьер вления скоростей
«размажутся», бса.

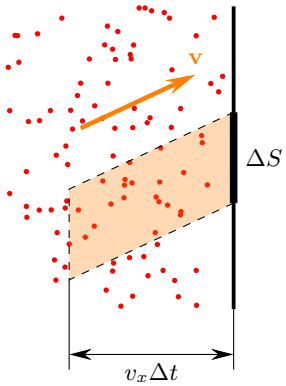
c) Межчастичн $(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$.

Частицы ься друг к другу
больше, чем на

$$\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \begin{cases} 0, |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > d \\ +\infty, |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \le d \end{cases}$$

При столкновении энергии частиц изменяются.
В итоге не сохраняются величины их скоростей
и распределения Гиббса могут быть достигнуты.

Давление идеального газа



Рассмотрим площадку ΔS на стенке сосуда с газом внутри.
Рассмотрим молекулы со скоростью $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$.
Из них за время Δt до стенки долетят молекулы,
находящиеся в подсвеченном объеме $\Delta V = v_x \Delta t \Delta S$

Их число $dN_{\mathbf{v}} = n\Delta V w(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z$, где n — концентрация.
все молекулы × доля со скоростью $\mathbf{v}$

При столкновении x-импульс меняется с mv_x на $-mv_x$.
Импульс, переданный этими молекулами, равен $2mv_x \cdot dN_{\mathbf{v}}$:

$$dp_{x,\mathbf{v}} = 2nm\Delta S \Delta t \cdot v_x^2 w(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z$$

Полный переданный импульс найдем, проинтегрировав
по v_y и v_z от $-\infty$ до ∞ и по v_x от 0 до ∞.

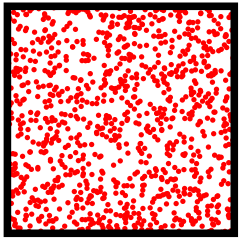
Поскольку $w(\mathbf{v}) = w(v_x)w(v_y)w(v_z)$, интеграл распадается на произведение трех, причем интегралы по v_y и v_z дают 1 (нормировка). В итоге, учитывая четность $w(v_x)$

$$\Delta p_x = 2nm\Delta S \Delta t \int_0^\infty v_x^2 w(v_x) dv_x = nm\Delta S \Delta t \left\langle v_x^2 \right\rangle \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mathrm{p} = \frac{\Delta p_x}{\Delta t \Delta S} = nm \left\langle v_x^2 \right\rangle = n/\beta}$$

уравнение состояния идеального газа?

Максвелл в замкнутом сосуде

В теплоизолированном сосуде находятся N точечных частиц с массой m. Все столкновения упруги. Какое распределение установится?



Микроканоническое! Все разрешенные состояния с энергией E_0 равновероятны: расстояние между частицами больше d и

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{m|\mathbf{v}_i|^2}{2} = E_0, \text{ и все наборы } (\mathbf{v}_1, ..., \mathbf{v}_N) \text{ равновероятны.}$$

Хорошо. А как распределена какая-нибудь проекция какой-нибудь скорости? Например, чему равно $w(v_{1x})$?

- У нас есть $3N$ случайных величин со связью $v_{1x}^2 + v_{1y}^2 + v_{1z}^2 + ... = 2E_0/m \equiv \mathcal{V}^2$.
- Совокупная PDF всех проекций всех скоростей

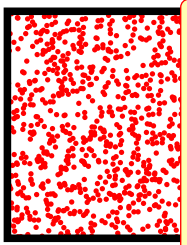
$$w(\mathbf{v}_1, ...\mathbf{v}_N) = \frac{1}{\mathcal{V}^{3N-1} S_{3N}}, \text{ где } S_{3N} \text{ — «площадь» единичной гиперсферы в } 3N\text{-D}.$$

- Маргинальная PDF вычисляется стандартно (через гиперсферические координаты):

$$w(v_{1x}) = \frac{1}{\mathcal{V}^{3N-1} S_{3N}} \int\limits_{\text{гсф}} dv_{1y} dv_{1z} ... = \frac{\Gamma(3N/2)}{\mathcal{V}\sqrt{\pi}\,\Gamma((3N-1)/2)} \left(1 - \frac{v_{1x}^2}{\mathcal{V}^2}\right)^{\frac{3}{2}(N-1)}$$

Максвелл в замкнутом сосуде

В теплоизолированном сосуде находятся N точечных частиц с массой m.
Все столкновения упруги. Какое распределение установится?



при $N \to \infty$

$$\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) : \Gamma\left(\frac{3N}{2} - \frac{1}{2}\right) \to \sqrt{\frac{3N}{2}}$$

$$\left(1 - \frac{v_{1x}^2}{\mathcal{V}^2}\right)^{\frac{3}{2}(N-1)} \to \exp\left(-\frac{v_{1x}^2}{2\mathcal{V}^2/3N}\right)$$

в итоге

$$w(v_{1x}) \to \frac{1}{\sqrt{2\pi\mathcal{V}^2/3N}} \exp\left(-\frac{v_{1x}^2}{2\mathcal{V}^2/3N}\right) \equiv \mathcal{N}\left(0, \frac{\mathcal{V}^2}{3N}\right)$$

это распределение Максвелла!

$$\beta^{-1} = \frac{m\mathcal{V}^2}{3N} \equiv \frac{1}{3} m \left\langle v^2 \right\rangle = \frac{\mathrm{p}}{n}$$

нергией E_0
и
ероятны.
кой-нибудь

- У нас есть 3
- Совокупная

$w(\mathbf{v}_1, ..$

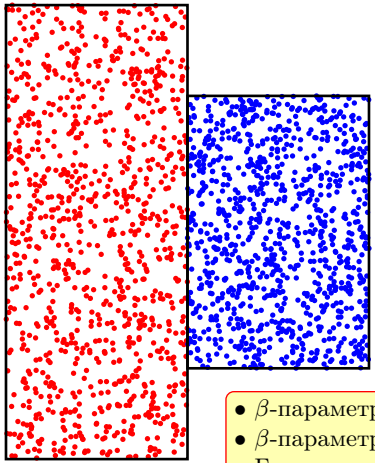
ы в $3N$-D.

- Маргинальна

динаты):

$$w(v_{1x}) = \frac{1}{\mathcal{V}^{3N-1} S_{3N}} \int_{\text{гсф}} dv_{1y} dv_{1z} ... = \frac{\Gamma(3N/2)}{\mathcal{V}\sqrt{\pi}\Gamma((3N-1)/2)} \left(1 - \frac{v_{1x}^2}{\mathcal{V}^2}\right)^{\frac{3}{2}(N-1)}$$

β-параметр и абсолютная температура



• Возьмем две системы «1» и «2», изначально изолированные. В каждой из их достаточно малых подсистем установится каноническое распределение. Для подсистем первой системы β-параметры одинаковы, и для подсистем второй — тоже, но между собой они могут быть различны.

• Если между системой «1» и «2» есть даже малое взаимодействие, это уже можно рассматривать как единую систему «1+2». Энергии систем «1» и «2» не будут сохраняться по отдельности, и со временем микроканоническое распределение установится в системе «1+2». Теперь уже для любой малой подсистемы «1+2» β-параметры будут одинаковы.

Напоминает выравнивание температур при контакте

• β-параметры одинаковы для любой подсистемы термостата
• β-параметры выравниваются при взаимодействии термостатов
• Газовые законы дают $\mathrm{p} = nkT$, а статистика: $\mathrm{p} = n/\beta$

Значит $\beta \equiv \dfrac{1}{kT}$, а каноническое распределение $w(X) = \dfrac{1}{Z} \exp\left(-\dfrac{\mathcal{H}(X)}{kT}\right)$

Теорема о равнораспределении

- Для распределения Максвелла $\langle K\rangle = \langle mv^2/2\rangle = 3\cdot kT/2$
- Для барометрического распределения Больцмана $\langle \Pi\rangle = \langle mgz\rangle = kT$
- Все это — отголоски теоремы, справедливой для канонического распределения Гиббса:

$$\text{Если } w(X) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{\mathcal{H}(X)}{kT}\right), \text{ то } \left\langle \zeta_a \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \zeta_b}\right\rangle = kT\delta_{ab} \quad \forall(\zeta_a,\zeta_b)\in X$$

Доказательство:

1) Интегрируем сначала по $d\zeta_b$, а потом по остальным $d\{X\backslash\zeta_b\}$

$$\left\langle \zeta_a \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \zeta_b}\right\rangle = \frac{1}{Z}\int\limits_{\infty} d\{X\backslash\zeta_b\} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \zeta_a \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \zeta_b}\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)d\zeta_b, \qquad \bullet = -kT\frac{\partial}{\partial\zeta_b}\left(\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)\right)$$

2) Интегрируем по частям, учитывая, что $d(\zeta_a) = \delta_{ab}d\zeta_b$

$$\left\langle \zeta_a \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \zeta_b}\right\rangle = \frac{kT}{Z}\int\limits_{\infty} d\{X\backslash\zeta_b\}\left\{\delta_{ab}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)d\zeta_b - \zeta_a\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)\Big|_{\zeta_b=-\infty}^{\zeta_b=\infty}\right\}$$

После интегрирования первое слагаемое дает $kT\delta_{ab}$ из-за условия нормировки

«Второе слагаемое зануляется, т.к. значение $\langle\zeta_a\rangle$ не бесконечно» © Стратонович-Полякова

Расчет средней энергии $\langle \mathcal{H} \rangle$

$$\left\langle \zeta_a \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \zeta_b} \right\rangle = kT\delta_{ab}$$

• Пусть $\mathcal{H}(X) = \alpha\zeta^n + \mathcal{H}(X\backslash\zeta)$. Иными словами, есть степень свободы ζ, входящая в гамильтониан, как степенная функция. Тогда $\langle \mathcal{H}(X) \rangle = \langle \alpha\zeta^n \rangle + \langle \mathcal{H}(X\backslash\zeta) \rangle$. Вычислим $\langle \alpha\zeta^n \rangle$:

$$\langle \alpha\zeta^n \rangle = \frac{1}{n} \langle \zeta \cdot n\alpha\zeta^{n-1} \rangle = \frac{1}{n} \left\langle \zeta \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \zeta} \right\rangle = \frac{kT}{n}$$

• Говорят, что на каждую степень свободы n-го порядка приходится средняя энергия kT/n. Это утверждение тоже называется **теоремой о равнораспределении энергии**.

• Аналогичное утверждение верно, если $\mathcal{H}(X) = Q\left(\vec{\zeta}\right) + \mathcal{H}\left(X\backslash\vec{\zeta}\right)$, где $\vec{\zeta} = (\zeta_1, ...\zeta_l)$ и

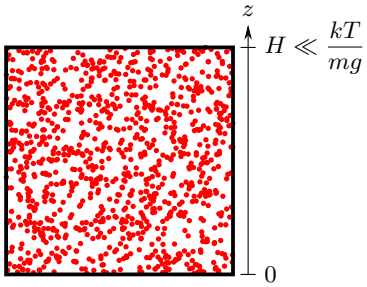
$Q\left(\vec{\zeta}\right) = \sum_{(i_1,...,i_l)} \alpha_{i_1,...,i_l} \underbrace{\zeta_{i_1}...\zeta_{i_l}}_{n \text{ сомнож.}}$ — n-форма над $\vec{\zeta}$. В этом случае $\left\langle Q\left(\vec{\zeta}\right) \right\rangle = l\frac{kT}{n}$

Пример: кинетическая энергия — квадратичная форма над обобщ. импульсами.

Поэтому $\langle K \rangle = \frac{f_p}{2} kT$, где f_p — полное число обобщенных импульсов.

• Среднее значение $\langle \mathcal{H} \rangle$ это и есть внутренняя энергия U (*но есть нюансы*).

Так ли универсальна эта теорема?



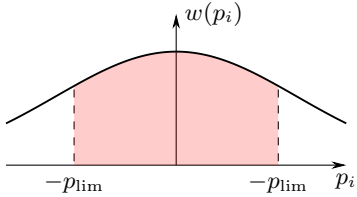
• Газ в комнате стратифицирован «по Больцману»,

но из-за наличия потолка $\langle mgz \rangle \approx \dfrac{mgH}{2} \ll kT$

• При «доказательстве» теоремы о равнораспределении возникнут ограничения на ОДЗ координаты z:

$$\left\langle z \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z} \right\rangle = \frac{kT}{Z} \left\{ Z - z \exp\left(-\frac{mgz}{kT} \right) \Big|_{z=0}^{z=H} \right\}$$

• Координаты не должны быть слишком ограничены



• Если для i-й степени свободы параметр инерции μ_i очень мал, «максвелловская» гауссиана $w(p_i)$ очень широка:

$$w(p_i) \sim \exp\left(-\frac{p_i^2}{2\mu_i kT} \right)$$

• Максимальное значение p_{lim} ограничено полной энергией всей системы. В нашем случае $w(\pm p_{\text{lim}})$ не успевает убывать до 0. Это нарушает приближение о «бесконечных» пределах интегрирования.