

[Uz autora personīgo tīmekļa lapu](#)

Sk. arī citus piedzīvojumus:

[Klasiskā mehānika](#),

[Kvantu mehānika](#).

Gāzu kinētiskā teorija: matemātika piedzīvojumi.

Kārlis Podnieks

Latvijas Universitāte

Karlis.Podnieks@lu.lv



This work is licensed under a [Creative Commons License](#) and is copyrighted © 2011-2012 by me, Karlis Podnieks.

Satura rādītājs

Priekšvārds.....	3
Ievads: vēsture.....	4
Pirmais modelis - Klapeirona vienādojums.....	4
Otrais modelis - sākas gāzu kinētiskā teorija.....	6
Lošmita paradokss.....	14
1. Gāzu kinētiskās teorijas matemātika.....	17
1.1. Equipartition Theorem un mikrokanoniskais varbūtību sadalījums fāzu telpā (bez fizikas).....	17
1.2. Neatkarīga sistēmas komponente savā fāzu telpā (bez fizikas).....	32
1.3. Mazpazīstamā Darmua-Skitoviča teorēma.....	38
1.4. Varbūtību teorijas vairāk un mazāk zināmu rezultātu atkārtojums.....	41
1.4A. Lemmu 0-4' lietojumi gāzu kinētiskajā teorijā.....	46
1.5. Elipsoīda tilpums vairāk-dimensiju telpā.....	54
1.6. Eksponentfunkcijas īpašības.....	55
1.7. Dažādas formulas.....	60
2. Vienatomu ideālās gāzes modelis.....	66
2.1. Beidzot atkal fizika.....	66
2.2. Modelis: punktveida vienatomu ideālā gāze izolētā traukā.....	72
2.3. Piemērs: punktveida ideālā gāze sfēriskā traukā.....	77
2.4. Secinājumi no Equipartition Theorem.....	79

2.5. i-tā molekula savā fāzu telpā.....	84
2.6. Secinājumi?.....	110
3. Divatomu ideālās gāzes modeļi.....	117
3.1. Bez vibrācijām un ar vibrācijām.....	117
3.2. i-tā molekula savā fāzu telpā.....	130
3.3. Eksperimentu dati.....	147
4. Cieto bumbiņu ideālās gāzes modelis.....	151
4.1. Molekulas vidējā noskrējiena aprēķins.....	151
4.2. Dator-simulācijas kā gāzes modeļi.....	153
4.3. Kā reālas gāzes “izskatās no iekšpuses?.....	157
4.4. Modelis: cieto bumbiņu ideālā gāze (hard ball gas).....	159
4.5. Secinājumi no Equipartition theorem.....	167
4.6. i-tā molekula savā fāzu telpā.....	169

Priekšvārds

A. Y. Khinchin. Mathematical Foundations of Statistical Mechanics, 1943 (in Russian), 1960 (English translation).

Piedzīvojumi sākās, lasot šo krievu matemātiķa kara laikā izdoto grāmatu...

Pirms kāda laika mēģināju pastudēt statistisko fiziku, lasot klasisko Landau un Lifšica grāmatu. Sajūtas bija divējādas.

No vienas puses - es apbrīnoju fiziķu intuīciju, ar kuras palīdzību viņi atrod "pareizo" ceļu un neapmaldās diezgan sarežģītajās matemātiskajās struktūrās, ko viņi izmanto savu teoriju un modeļu būvei.

No otras puses - kā matemātiķim, lasot tādus tekstus, man "zūd pamats zem kājām". Ik pa brīdīm fiziķu spriedumos un formulu izvedumos tiek izmantoti paņēmieni, kas matemātiķim liekas "pagrābti no gaisa". Nekur netiek mēģināts šos paņēmienus noformulēt un salikt kādā sakārtotā kolekcijā. Liekas, ka tiem nav gala...

Protams, ne reizi vien matemātiķi ir centušies fiziķu teorijas "izvest tīros ūdeņos" (tas nav pārmetums fiziķiem, bet matemātiķu mentāla vajadzība...). Slavenākais piemērs laikam ir Dž. fon Neimana grāmata par kvantu mehāniku, kas publicēta 1930s gados.

Tikai lasot augšminēto A. Hinčina grāmatu, es sāku saprast, kāda matemātika un kādi modeļi stāv aiz statistiskās fizikas. Un man liekas, pēdējo pāris gadu laikā esmu pavirzījis šis lietas tik tālu uz priekšu, ka būtu laiks par to pastāstīt citiem.

Fiziķiem nevajadzētu šo manu runāšanu uztvert kā kritiku. Diezgan daudz palasījies R. Feinmana grāmatās, es apzinos, ko fiziķiem vajag un ko viņi ņem no matemātikas. Es nebūt

nepiedāvāju ņemt vairāk vai ņemt citu. Es tikai gribu saprast fizikus no savas iecienītās modelēšanas filozofijas viedokļa. Ja šajā procesā neradīsies nekas fiziķiem interesants, tad “jo sliktāk man”...

Ievads: vēsture

Lai izvairītos no matemātiķus biedējošā sajukuma, ko rada fiziku pastāvīgie un negaidītie *ad hoc* pieņēmumi, pacentīsimies precīzi noformulēt vismaz dažus no modeļiem, ko fiziķi lieto īsāku vai ilgāku laiku, diezgan patvaļīgi pārlēkdami no viena modeļa uz otru un atpakaļ. **Fiziķi šo mūsu nodabosanos uztvers ironiski – kā niekošanos: kāda jēga “nofiksēties” uz vienu modeli, ja tas acīm redzami nav adekvāts īstenībai?**

Nemēģināšu precīzi atstāstīt visu problēmas vēsturi. Tajā ir divas “plūsmas”: a) “makroskopiskie” gāzu (un citu siltu ķermeņu) novērojumi un no tiem iegūstamā teorija (makroskopiskā termodinamika); un b) “mikroskopiskā” teorija par to, ka gāzes sastāv no ļoti mazām ātri kustošām daļiņām (gāzu kinētiskā teorija).

Iedvesmai sk. animāciju http://en.wikipedia.org/wiki/Kinetic_theory.

Sāksim ar makroskopiskajiem novērojumiem.

Pirmais modelis - Klapeirona vienādojums.

Kādus eksperimentālus datus cilvēks var iegūt par ne pārāk saspīestu mēreni karstu gāzi slēgtā traukā? T.i. traukā, kurā gāzes daudzums nemainās. Viņš prot izmērīt gāzes masu M , trauka tilpumu V , gāzes spiedienu p (izmantojot virzuli trauka vienā galā) un temperatūru t (piemēram, Celsija skalā). To visu var izveikt

dažādām gāzēm un to maisījumiem, dažādiem daudzumiem, tilpumiem, spiedieniem un temperatūrām. Parādot zināmu matemātisku izveicību, cilvēks varēja pamanīt, ka lielumus p , V , T te saista šāda sakarība:

$$\frac{pV}{t+273} = bM, \text{ vai } p = b \frac{M}{V} (t+273), \text{ vai} \\ pV = bM (t+273) .$$

Konstante b te ir atkarīga tikai no gāzes (vai tā ir gaiss, skābeklis, ūdens vai joda tvaiki utt.).

[Starp citu, tā varēja "pie viena" atklāt arī absolūto temperatūras skalu $T = t+273$ (t.s. Kelvina skalu), un līdz ar to – "absolūto nulli" pie -273°C . Sīkāk par šo vēsturi sk. Wikipedia: [Thermodynamic temperature](#).]

Izmantojot absolūto temperatūras skalu, tādad:

$$\frac{pV}{T} = bM, \text{ vai } p = b \frac{M}{V} T, \text{ vai } pV = bMT .$$

Šis rezultāts ir iegūts tīri empīriskā ceļā, neizmantojot nekādus priekšstatus par gāzes mikro-uzbūvi. Kā pieņemts teikt šodien, gāze cilvēkiem te vēl ir "melnā kaste".

[Tagad to sauc par **Klapeirona vienādojumu** (pirmoreiz publicēts 1834.gadā) – par to, tā priekštečiem – Boila likumu un Šarla likumu, un par pašu *Benoit Paul Émile Clapeyron* sk. Wikipedia: [Ideal gas law](#)]

Bet kas ir šis vienādojums – **dabas likums?** Nebūt ne! Jo ļoti precīzi šis "likums" izpildās tikai ne pārāk saspiestām mēreni karstām gāzēm. **Tas ir tikai "likums modelī", jeb modelis pats – procesu modelis!**

Piemēram, nemainot gāzes daudzumu M un tilpumu V , divkārt palielināsim tās absolūto temperatūru T . Tad, saskaņā ar Klapeirona modeli, arī spiediens p pieaugs tieši divkārt.

Ja ir zināma traukā iepildītā gāze (t.i. ir zināma konstantes c vērtība) un ir zināmas 3 parametru vērtības no 4 parametriem (M , V , p , T), tad Klapeirona modelis ļauj aptuveni prognozēt ceturto parametra vērtību. (Modelī prognoze, protams, ir precīza, bet

salīdzinot to ar reālu gāzu datiem, novirze iznāk jo lielāka, jo lielāks ir gāzes spiediens, jo zemāka tās temperatūra, un jo sarežģītāka ir gāzes molekula).

Otrais modelis - sākas gāzu kinētiskā teorija...

[Iedvesmai sk. vēlreiz animāciju un vēstures sadaļu Wikipedia: [Kinetic theory](#).]

[Daniels Bernulli](#) 1738.gadā publicēja domu, ka gāzes sastāvmo mazām daļiņām, kas lido visos virzienos, ka gāzes spiedienu rada šo daļiņu sadursmes ar trauka sienām, un ka "karstumu" rada šo daļiņu kinētiskā enerģija. Tā sākās gāzu kinētiskā teorija.

[Ideju, ka karstuma sajūtu rada vielas "korpuskulu" (Demokrīta "atomu") sitieni, izteica jau Galilejs. Karstums īstenībā esot "korpuskulu" kustība, bet mēs to tā neuztveram.]

Šo teoriju ilgu laiku neatzina par pamatotu:

Piemiņas plāksne tautiešu neatzītajiem domātājiem

1747.gads: [Mihails Lomonosovs](#) (1711-1765): Venēras atmosfēra...

Ap 1780.gadu (publicēts 1818) [Georges-Louis Le Sage](#) (1724-1803):
telegrāfs...

1816.gads: [John Herapath](#) (1790-1868): lielā komēta 1831...

1843.gads: [John James Waterston](#) (1811-1883): "*The paper is nothing but nonsense.*"

Bet ja jau cilvēkiem ir radusies doma, ka gāze "īstenībā" ir ātri un haotiski lidojošu daļiņu (molekulu) spiets, tad Klapeirona vienādojumu taču vajadzētu mēģināt izvest no Ņūtona likumiem, kas "regulē" molekulu kustību? [Tā kā atrodamies 19.gs. pirmajā pusē, tad par kvantu mehāniku vēl nedomājam. Molekulas liekas esam elastīgas

bumbiņas vai tml. ...]

Matemātiski precīzi izdarīt to nav nemaz tik vienkārši. Līdz šim mums bija gāzes trauka **modelis** ar 5 parametriem (b , M , V , p , T), kurus savā starpā saistīja Klapeirona vienādojums $pV=bMT$.

Tagad mums būs **jauns modelis**: trauks, kura tilpums ir V , kurā lido n molekulas, katras molekulas masa ir m (tātad $M=nm$), vēl varam domāt par molekulu kustības ātrumiem (jeb to kinētiskajām enerģijām), par molekulu sadursmēm savā starpā (kādi vienādojumi tās “regulē”?) un sadursmēm ar trauka sienām (kādi vienādojumi tās “regulē”?). Kopumā molekulu kustību, protams, “regulēs” Ņūtona mehānikas likumi (atrodamies 19.gs. pirmajā pusē!). Tad gāzes *spiedienu* mēs mēģināsim aprēķināt kā molekulu atsitienu spēku uz trauka sienas laukuma vienību. Bet kur šajā ainā lai atrodam gāzes *temperatūru*? Nekur.

1856.gadā August Karl Krönig (1822–1879, ģimnāzijas skolotājs Berlīnē) pirmais publicēja kaut ko līdzīgu (no matemātiķa viedokļa) Klapeirona vienādojuma izvedumam no savdabīga gāzes kinētiskā modeļa. Interesanti ir viņa izmantotie **pieņēmumi** par molekulu kustību.

Tātad, vispirms, mums ir kubisks trauks ar šķautni h (t.i. $V=h^3$), kurā kustas n vienādas molekulas, katras masa ir m .

Pilnīgi patvaļīgi kustēties molekulām, protams, atļaut nedrīkstam. Ja tās, piemēram, “sodomās” visas paralēli un vienlaicīgi “uzsist” pa kādu no kuba sienām, tad trauks tiks sagrauts. Molekulām vajadzētu kustēties “haotiski”, lai sitieni pa trauka sienām sadalītos laikā vienmērīgi. Bet kā šādu pieņēmumu ielikt mūsu jaunajā modelī?

Skolotājs Krēnigs, protams, savā 1856.gadā nevarēja piedāvāt smalku statistisku hipotēzi. Tās vietā viņš pieņēma kaut ko pilnīgi nereālu: *pirmkārt, ka gāzes molekulas ir “organizētas” 3 vienādās grupās (par $n/3$ molekulām katrā), un ka katras grupas visas molekulas kustas paralēli vienai koordinātu asij ar visām kopīgu fiksētu ātrumu v. Otrkārt, savā starpā molekulas nesaduras. Treškārt, grupas ietvaros molekulas kustas tā, ka to atsitienu pret*

grupai “iedalītajām” divām kuba skaldnēm ir vienmērīgi sadalīti laikā (piemēram, ja molekulām liekam kustēties saskaņā ar stingri vienmērīgi sadalītu kustības “grafiku”, tad varam iztikt vispār bez jebkādas statistikas).

Izmantojot Ņūtona mehānikas likumus, aprēķināsim tagad gāzes *spiedienu* uz kuba sienām. Precīzāk mums to vajadzētu saukt par gāzes “teorētisko” spiedienu (vai “modeļ-spiedienu”), jo aprēķināto spiediena vērtību sakrīšana ar fiziski izmērāmiem reālu gāzu spiedieniem pagaidām vēl ir tikai hipotēze.

Aplūkosim vienu no molekulām. Atsitiena spēks no kuba skaldnes ir molekulas impulsa mv izmaiņa laika vienībā ($F=ma=(mv)'$). Pirms atsitiena impulss ir mv , pēc atsitiena tas ir $-mv$, tātad izmaiņa ir $2mv$. Ja aplūkojam vienu konkrētu kuba skaldni, tad no dotās molekulas viena atsitiena līdz otram paiet laiks $\frac{2h}{v}$, tātad viena molekula “spiež” uz šo sienu ar laikā vidējo spēku $\frac{2mv}{2h/v} = \frac{mv^2}{h}$. Uz skaldnes laukuma h^2 vienību tas ir spiediens

$$\frac{mv^2}{hh^2} = \frac{mv^2}{h^3} = \frac{mv^2}{V} = \frac{2e}{V},$$

kur $e = \frac{1}{2}mv^2$ ir vienas molekulas kinētiskā enerģija. Tātad dotās grupas visas $n/3$ molekulas uz doto kuba skaldni kopā rada “teorētisko” spiedienu:

$$p = \frac{n}{3} \frac{2e}{V} = \frac{2}{3} \frac{ne}{V} = \frac{2}{3} \frac{E}{V},$$

kur $E=ne$ ir gāzes molekulu *kopējā kinētiskā enerģija*. Tātad:

$$pV = \frac{2}{3} E = 2 \frac{e}{3} n.$$

Bet te ir vēl viena matemātikim **neskaidra lieta**: ja molekula atsitas no sienas momentāni (0 sekundēs), tad atsitiena spēks teorētiski ir *bezgalīgi liels*. Bet, ievērojusi, ka vienas molekulas atsitieni notiek ik pēc $2h/v$ sekundēm, mēs

impulsa izmaiņu $2mv$ sadalām “vienmērīgi” pa visu periodu $2h/v$, un mums sanāk, ka viena molekula spiež uz trauka sienu “visu laiku vidēji” ar spēku $\frac{2mv}{2h/v} = \frac{mv^2}{h}$. **Ja mēs gribētu šo secināšanas paņēmieni noformulēt kā aksiomu, tad kā tas būtu jādara?** Šī jautājuma risinājums ir būtisks arī citos gāzu modeļos, ko aplūkosim tālākajās nodaļās. Te tāpat jau kļūst būtisks jautājums par molekulu skaita n lielumu – mazam molekulu skaitam “vidējais atsitienu spēks” būs bezjēdzīgs.

Vēl viens apsvērums – matemātiskis šo izvedumu varētu piemērot ne tikai **trīsdimensiju gāzei**. Atkārtojot tos pašus spriedumus **divdimensiju gāzei**, kuras molekulas kustas $h \times h$ kvadrāta robežās, mēs iegūtu, ka

$$pV = E = \frac{2}{2} E = 2 \frac{e}{2} n .$$

Savukārt, **viendimensiju gāzei**, kuras molekulas kustas taisnes nogrieznī h , mēs iegūtu, ka

$$pV = 2E = \frac{2}{1} E = 2 \frac{e}{1} n .$$

Kāpēc tāda jocīga izrīkošanās ar saucējiem $j = 3, 2, 1$? Tas ir gan telpas dimensiju skaits, gan vienas molekulas **brīvības pakāpju skaits** (fiziķu apsvērums!). Tātad visās trijās formulās e/j ir vienas brīvības pakāpes enerģija, apzīmēsim to ar e' , un tad triju formulu vietā iegūsim vienu, kas der visos trijos gadījumos:

$$pV = 2e'n ,$$

kur e' tāpat ir gāzes molekulas **vienas brīvības pakāpes enerģija**.

Kāds tad ir kinētiskā modeļa galvenais rezultāts? Kāpēc to uzskata par soli uz priekšu, salīdzinot empīriski izsecināto Klapeirona modeli? Vai no kinētiskā modeļa varam iegūt kādus secinājumus, ko nevar iegūt no empīriskā modeļa?

Tātad: kinētiskais modelis apgalvo, ka $pV = \frac{2}{3} E$. Tas, protams, nav “īsts” Klapeirona vienādojums, jo te nefigurē temperatūra T . Kinētiskajā modelī temperatūras “nav un nevar būt”.

Bet tā kā abu modeļu “objekts dabā” ir viens un tas pats trauks ar gāzi, tad, protams, būtu dabiski pamēģināt abus modeļus “saskaņot”. Ja abos modeļos p un V nozīmē vienu un to pašu (vai tā

tiešām ir?), tad iznāk, ka

$$pV = bMT = \frac{2}{3} E, \text{ tātad } T = \frac{2}{3b} \frac{E}{M}.$$

Vēl interesantāk sanāk, ja atceramies molekulu skaitu n , tad $M = nm$ un $E = ne$, un

$$pV = bnmT = \frac{2}{3} ne, \text{ tātad } T = \frac{2}{3b} \frac{e}{m} = \frac{1}{3b} v^2,$$

kur v ir gāzes molekulas kustības ātrums, bet konstante b ir atkarīga tikai no gāzes (tās ir dažādas). **Jo ātrāk molekulas kustas, jo augstāka ir gāzes temperatūra? Ja gāze atdziest, tad no tās aizplūst enerģija? Un otrādi – lai gāzi sasildītu, tai ir jāpievada enerģija? Tātad siltums ir molekulu kustības enerģija?**

Šādi secinājumi, protams, izraisa intelektuāla apmierinājuma sajūtu, jo tie mums it kā “izskaidro” mistiskās temperatūras “reālo” dabu! Melnās kastes vietā mums tagad ir “kaste ar mehānismu” – lidojošas molekulas!

Bet, ja vienīgais, ko dod jaunais gāzes modelis, ir “izskaidrojums”, un nekādus citus noderīgus secinājumus no tā iegūt nevar, tad kam šāds “izskaidrojums” vispār ir vajadzīgs?

Izrādās, ka kinētiskais modelis uzreiz dod jaunu (un pie tam – eksperimentāli pārbaudāmu!) secinājumu, ko Klapeirona modelis dot nevar. Aplūkosim procesu, kurā gāzei traukā ļauj izplesties no tilpuma V_1 līdz tilpumam V_2 , saglabājot trauka siltum-izolētību (to pieņemts saukt par *adiabatisko* izplešanos). Piemēram, vienā no trauka sienām ir virzulis, kas gāzes spiediena ietekmē virzās uz āru. Gāzes spiediens šai laikā, protams, samazināsies no p_1 līdz p_2 . Un samazināsies gāzes enerģija, jo tā pastrādās noteiktu darbu, pārbīdot virzuli. Kinētiskais modelis ļauj izvest likumu, kas saista p un V šī procesa laikā.

Sk. Feinmana lekcijas [3], 39.nod., 2.paragr.

Tiešām, ja kādā procesa momentā gāzes spiediens ir p , ja

virzuļa virsmas laukums ir S , un tas pavirzās uz āru par mazu gabaliņu dx , tad gāze pastrādā darbu $pSdx$ (pS ir spēks, dx – ceļš). Par šo lielumu samazinās gāzes enerģija E , t.i.

$$dE = -pSdx = -pdV .$$

Šis vienādojums ir iespējams tikai kinētiskajā teorijā, kur nav temperatūras – tās vietā figurē molekulu enerģija!

Tā kā $E = \frac{3}{2} pV$, tad

$$\frac{3}{2} d(pV) = \frac{3}{2} (Vdp + pdV) = -pdV, \text{ jeb } Vdp + \frac{5}{3} pdV = 0$$

Tagad ievērosim, ka

$$d(p^k V^l) = k p^{k-1} dp V^l + l V^{l-1} dV p^k = p^{k-1} V^{l-1} (kVdp + lpdV) .$$

Tātad, ja $Vdp + \frac{5}{3} pdV = 0$, tad $d(pV^{\frac{5}{3}}) = 0$ un

$$pV^{\frac{5}{3}} = const .$$

Tas nozīmē, ka adiabatiskās izplešanās procesā lielums $pV^{\frac{5}{3}}$ paliek nemainīgs. Un šis likumsakarības izpildīšanos reālam gāzēm var eksperimentāli pārbaudīt!

Kādi ir pārbaudes rezultāti? Katrai gāzei var samērā precīzi noteikt lielumu γ , kam adiabatiskās izplešanās procesā $pV^\gamma = const$. To sauc par gāzes *heat capacity ratio* (siltumietilpības koeficients). Kā redzam, mūsu kinētiskais modelis prognozē, ka $\gamma = \frac{5}{3} \approx 1,667$. Reālu gāzu mērījumos iegūtos datus

sk. Wikipedia: [Heat capacity ratio](#).

Redzam, ka līdz 1895.gadam cilvēku rīcībā nebija nevienas “kārtīgas” gāzes, kurai $\gamma \approx 1,667$! Tādu γ vērtību varēja konstatēt tikai dzīvsudraba tvaikiem 360°C temperatūrā... Un tikai, sākot ar 1895.gadu, tika iegūtas t.s. cēlgāzes (hēlijs, argons, neons, kriptons, ksenons), kam γ tiešām ir ļoti tuvu 1,667. Citām izplatītākajām

gāzēm (ūdeņradim H_2 , skābeklim O_2 utt.) γ vērtība ir jūtami mazāka. Kāpēc tā?

Cēlgāzēm molekulas sastāv no viena atoma, un tāpēc tās uzvedas aptuveni kā apaļas bumbiņas. Bet citām gāzēm molekulas sastāv no diviem vai vairākiem atomiem, un tādās molekulas ne tikai lido, bet arī *kūleņo un pat pulsē*, un šajās kustībās ir *ietverta daļa no gāzes enerģijas*. **Šī enerģijas daļa nerada gāzes spiedienu**. Spiedienu rada tikai molekulu *pārvietošanās* enerģija! (Sīkāk par to – [sadalā 3.3](#)).

Secinājums. Vienādojums $pV = \frac{2}{3}E$ un tā sekas $pV^{\frac{5}{3}} = const$ labi apraksta vienatomu gāzu uzvedību, bet slikti – divatomu un citu gāzu uzvedību.

Tātad Krēniga modelis tomēr ir pārāk vienkāršots...

Pirmkārt, šis modelis ignorē gāzes molekulu uzbūvi, tāpēc tā secinājumi var noderēt tikai vienatomu gāzēm.

Otrkārt, galīgi nav ticams, ka visas gāzes molekulas kustas trīs “organizētās” vienāda lieluma paralēlās grupās ar *identiskiem un nemainīgiem ātrumiem*.

Treškārt, molekulas nebūt nav punktveida objekti, tāpēc tās noteikti *saduras savā starpā*. Šo aspektu Krēniga modelis ignorē.

Ceturtkārt, šajā modelī *trauks ir kubisks*. Ja tā garums, platums un augstums būtu dažādi (kā ķieģelim), tad kā būtu jāizmaina mūsu formulas izvedums? Pavisam nedaudz:

Ja aplūkojam vienu konkrētu trauka skaldni, tad no dotās molekulas viena atsietiena līdz otram paiet laiks $\frac{2h_1}{v}$, tātad viena molekula "spiež" uz šo sienu ar laikā vidējo spēku $\frac{2mv}{2h_1/v} = \frac{mv^2}{h_1}$. Uz skaldnes laukuma h_2h_3 vienību tas ir spiediens

$$\frac{mv^2}{h_1 h_2 h_3} = \frac{mv^2}{V} = \frac{2e}{V},$$

kur $e = \frac{1}{2}mv^2$ ir vienas molekulas kinētiskā enerģija. Un tālāk jau bez izmaiņām...

Bet ja trauks vairs nav “taisns”, tad viss formulas izvedums nojūk pilnīgi – molekulas, atsitoties pret trauka sienām, maina savus kustības virzienus daudz sarežģītākā veidā. Mēs taču nedomājam, ka apaļos traukos gāzes uzvedas savādāk nekā “taisnos”?

Cik tad stipri mēs drīkstam ticēt Krēniga modelī iegūtajam rezultātam?

Sākumā mums bija gāzes trauka **makroskopiskais modelis** ar 5 parametriem (b, M, V, p, T), kurus savā starpā saistīja Klapeirona vienādojums $pV = bMT$. Gāze mums te bija “melna kaste”, nekā vairāk par minētajiem 5 parametriem mūsu rīcībā nebija un vienādojums bija neatkarīga hipotēze, kas tika iegūta, fantazējot par empīrisku novērojumu datiem. Kā mēs noteicām šī modeļa atbilstību reāliem gāzes traukiem? Tilpumu mēs pratām izmērīt, masu noteicām ar svēršanu, spiedienu mērījām ar trauka sienā iebūvēta virzuļa palīdzību, temperatūru mērījām “ar termometru”. Ideja par konstanto lielumu b radās, novērojot, ka izteiksme $\frac{pV}{MT}$ dotajai gāzei dotajos apstākļos nemainās.

Bet tagad mums ir arī gāzes trauka **mikroskopiskais modelis** (“Krēniga modelis”) ar 4 parametriem (n, h, m, v), kurus sava starpā saista vienādojums $p'V' = \frac{2}{3}ne$, kur $V' = h^3$ ir trauka tilpums, $e = \frac{1}{2}mv^2$ ir vienas molekulas kinētiskā enerģija, bet spiedienu p' mēs nedefinējām un rēķinājām kā molekulu atsitienu vidējo spēku uz trauka sienas laukuma vienību, izmantojot Ņūtona mehānikas likumus. Un vienādojums te vairs nav neatkarīga hipotēze, bet gan secinājums no modelī izmantotajiem pieņēmumiem.

Kā mēs varam noteikt šī modeļa atbilstību reāliem gāzes traukiem? Parametru h mēs varam izmērīt, tad formula $V' = h^3$ mums dos to pašu trauka tilpumu, ko mērījām pirmajam modelim. Bet kas dabā atbilst pārējiem modeļa parametriem n, m, v ? Kā tos “izmērīt”? Tāpat kā pirmajam modelim, mēs varam izmērīt gāzes spiedienu, un **pieņemt (kāpēc?)**, ka tas atbilst otrajā

modelī teorētiski izrēķinātajam lielumam p' . Tad tālāk, reizinājums $\frac{3}{2} p' V'$ mums dos gāzes molekulu kopējo kinētisko enerģiju $E = ne$. Bet kā uzzināt molekulu skaitu n ? Sk. fizikas un ķīmijas vēsturi, piemēram, Wikipedia: [Avogadro constant](#). Utt.

Lošmita paradokss

1876.gadā pret gāzu kinētisko teoriju tika izteikts “nāvējošs iebildums” - t.s. [Lošmita paradokss](#).

Saskaņā ar kinētisko teoriju, gāzes molekulas kustas atbilstoši klasiskās mehānikas likumiem (citas toreiz nebija). Šie likumi ir laikā “apgriežami”. Sīkāk par to sk. lekcijas beigās:

K. Podnieks. [Klasiskā mehānika](#), 2008.

Pārdalām tukšu trauku ar starpsienu un kreisajā pusē ielaižam gāzi. Tad atveram starpsienā caurumu un “liekam gāzi mierā”. Gāze ātri “nomierinās”, vienmērīgi aizpildot trauka abas puses un nonākot “līdzsvara stāvoklī”. **Bet tad:** pagriežam katras molekulas ātruma vektoru pretējā virzienā. Saskaņā ar “apgriežamajiem” klasiskās mehānikas likumiem, gāze tad sāks kustību precīzi pretējā virzienā... un saplūdis atpakaļ trauka kreisajā pusē. Bet dabā taču nekas tāds nav novērojams...

[Ludwig Boltzmann](#) (1844-1906) tai brīdī jau bija izveidojies par gāzu kinētiskās teorijas galveno ideologu.

[Johann Josef Loschmidt](#) (1821-1895) bija ievērojams fiziķis, sk. par [Lošmita konstanti](#) (viņa 1865. gada sasniegums: 1 litrs ideālas gāzes pie 0°C un 1 atm spiediena satur ap $2,7 \cdot 10^{22}$ molekulu).

Ironizējot par “dabā nav novērojams”, Bolcmans esot atbildējis: “Nu tad pagriežiet tās!” (angliski: “Go ahead, reverse them!”; vāciski?). Arī molekulu ātrumu precīza pagriešana atpakaļ “dabā nav novērojama”, kaut arī klasiskās mehānikas likumi to

pieļauj. Sk. 103.lpp. grāmatā:

Gérard G. Emch, Chuang Liu. The logic of thermostistical physics. *Springer*, Berlin, 2002, 703 pp.

1896.gadā matemātiķis [Ernst Zermelo](#) (1871-1953) izvirzīja otru iebildumu pret gāzu kinētisko teoriju – balstoties uz Puankarē toerēmu par atgriešanos: ja gāzes molekulas kustas atbilstoši klasiskās mehānikas likumiem, tad ja kādā laika momentā tā ir "saviļņotā" stāvoklī, tad pēc pietiekami ilga laika tā atkal atgriezīsies tuvu šim "saviļņotajam" stāvoklim. Bet dabā nekas tāds nav novērojams...

Uz to Bolcmans esot atbildējis (sk. to pašu 103.lpp): “Jūs tiešām gribat tik ilgi gaidīt?” (angliski: “Do you want to wait that long?”; vāciski?)

Šobrīd mēs jau zinām (sk. K. Podnieks. [Klasiskā mehānika](#), 2008), ka abi šie iebildumi pret gāzu kinētisko teoriju nav nopietni ņemami: gan "apgriežamība", gan "atgriešanās" ir fenomenī, kas piemīt Ņūtona mehānikas idealizētajam modelim, nevis reālām sistēmām. Tāpēc jāsecina, ka **Bolcmanam jau pašā sākumā bija taisnība!**

Bet tas nenozīmē, ka Lošmitam un Cermelo būtu jāpaliek vēsturē kā cilvēkiem, kuri kļūdījušies. Viņu izteiktie asprātīgie iebildumi bija netriviāls (varbūt – pat ģeniāls) solis uz priekšu fizikas pamatu izpratnē. Izrādās, ka Ņūtona mehānika un gāzu kinētiskā teorija, tās kopā ņemot, ir pretrunīgs veidojums! Ja ļoti "dziļi ticam" Ņūtona mehānikai, tad ir jānoraida gāzu kinētiskā teorija (tātad gāzes nesastāv no molekulām?). Un otrādi – ja "dziļi ticam", ka gāzes tiešām sastāv no molekulām, tad šīs molekulas kustas ne gluži pēc Ņūtona likumiem! Pa īstam loģiski tīra un korekta risinājuma šai problēmai ne fiziķiem, ne filozofiem nav vēl šodien... Mūsu pasaules aina tiešām ir veidota no “ielāpiem” – mēs dzīvojam Dappled World:

Cartwright, Nancy (1983). **How the Laws of Physics Lie.** *Oxford University Press*, 1983, 232 pp.

Cartwright, Nancy (1999). **The Dappled World: A Study of the Boundaries of Science**, *Cambridge University Press*, 1999, 260 pp.

Pārskatu par citu filozofu viedokļiem sk.

Lawrence Sklar. [Philosophy of Statistical Mechanics](#), *Stanford Encyclopedia of Philosophy*, 2009]

Par līdzīgu problēmu (modelī – problēma ir, dabā – nav) kvantu mehanikā:

E Brian Davies. [Some remarks on the foundations of quantum mechanics](#), *Brit. J. Phil. Sci.* 56 (2005) 521-539.

Par to, ka daži matemātiskie modeļi satur lietas, kam nevar būt empīriskas nozīmes:

E Brian Davies. [Empiricism in Arithmetic and Analysis](#), *Philosophia Mathematica* (3) 11 (2003) 53-66.

1. Gāzu kinētiskās teorijas matemātika

Šajā nodaļā ir izklāstīti galvenie matemātiskie rezultāti, kas izmantojami gāzu kinētiskajā teorijā. Daļa no tiem būs vienkāršs varbūtību teorijas mazāk zināmu lietu atgādinājums, bet būs arī tādi rezultāti, kas iegūti, izdalot no gāzu kinētiskās teorijas rezultātiem to tīri matemātisko saturu, kas nav atkarīgs no fizikas.

Šo nodaļu var arī nelasīt.

1.1. *Equipartition Theorem* un mikrokanoniskais varbūtību sadalījums fāzu telpā (bez fizikas)

Sāksim ar pavisam vienkāršu faktu, par kura izcilo nozīmi sen vairs neaizdomājāties (kaut arī daži sauc to par [fundamental theorem of calculus](#)):

$$\int_a^b F'(x) dx = F(b) - F(a) \quad . \quad (1)$$

Atvasinājumam $F'(x)$ integrāļa vērtība, izrādās, ir atkarīga tikai no funkcijas F vērtībām segmenta galapunktos (F – jebkura funkcija, kas šajā segmentā ir diferencējama).

Šo vienkāršo faktu var ļoti tālu vispārināt.

Aplūkojam jebkuru s -dimensiju Eiklīda telpu, kurā Dekarta koordinātes ir apzīmētas ar x_i ($1 \leq i \leq s$).

(Fiziķus interesējošos gadījumos s būs ļoti liels skaitlis – 10^{20} un vairāk, un viņi šo telpu sauks par sistēmas *fāzu telpu*, bet telpas punktus – par sistēmas *stāvokļiem*. Fāzu telpās ir divu veidu koordinātes, kas veido pārus – t.s. vispārinātās koordinātes q_i un vispārinātie impulsi p_i . Līdz ar to s vienmēr ir pārskaitlis. Bet mēs tūlīt redzēsīm, ka visas teorijas lielā daļā šīs atšķirības

starp koordinātēm nav būtiskas.)

Arī mums būs parocīgi saukt šo patvaļīgo s -dimensiju Eiklīda telpu par **sistēmas fāzu telpu**, bet telpas punktus P – par **sistēmas stāvokļiem**. Bet nekāda sakara ar Ņūtona mehāniku (Hamiltona vienādojumiem) šiem terminiem pagaidām nebūs.

Un aplūkosim jebkuru s -argumentu funkciju $F(P)$, kas ir diferencējama fāzu telpas apgabalā W , kas ir galīgs (kompakts?) un ko ierobežo gabaliem-gluda (?) virsma Σ .

Šādas funkcijas būtu jāsauc par **sistēmas stāvokļa funkcijām**. Piemēri (ja sistēma ir gāze slēgtā traukā): gāzes kopējā enerģija $E(P)$, vienas molekulas vidējā aritmētiskā enerģija $E(P)/n$, i -tās molekulas enerģija stāvoklī P , i -tās molekulas x -koordināte stāvoklī P , visātrākās molekulas ātrums stāvoklī P , vislēnākās molekulas ātrums stāvoklī P , utt.

Atvasinājuma analogs vairāk-argumentu funkcijai F ir tās *gradients* – vektors

$$\mathbf{grad} F = \frac{\partial F}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial F}{\partial x_s}.$$

Ja integrē **grad** F pa visu apgabalu W , tad izrādās, ka arī šeit rezultāts ir atkarīgs tikai no F vērtībām uz apgabala robežas Σ (un, protams, no robežas formas) – var pierādīt, ka

$$\int_W \mathbf{grad} F(P) dV = \int_{\Sigma} F(P) \mathbf{n}(P) dS \quad (2)$$

Šeit $\mathbf{n}(P)$ ir virsmas Σ ārējais vienības normālvektors punktā P (t.i. tā garums ir 1). Īsāks pieraksts:

$$\int_W \mathbf{grad} F dV = \int_{\Sigma} F \mathbf{n} dS$$

Ja (2) salīdzinām ar formulu (1) – tajā runa ir par 1-dimensiju apgabalu (a, b) , kura robeža sastāv no diviem punktiem: punktā a “normālvektors” ir -1 , bet punktā b tas ir $+1$.

(Vēl tālāks vispārinājums ir t.s. *divergence theorem*, kur F vietā figurē vektoru lauks – mums te F ir tikai *skalārs lauks*).

Vienādības abās pusēs ir vektoru integrāli, kas fāzu telpas i -jai koordinātei x_i nozīmē:

$$\int_W \frac{\partial F}{\partial x_i} dV = \int_{\Sigma} F \cos \alpha_i dS ,$$

kur $\alpha_i(P)$ ir leņķis (punktā P) starp koordinātu x_i -ass pozitīvo virzienu un virsmas Σ ārējo normālvektoru $\mathbf{n}(P)$.

Ja $F \equiv 1$, tad iegūstam šādu secinājumu:

$$\int_W \frac{\partial F}{\partial x_i} dV = 0 , \text{ tātad } \int_{\Sigma} \cos \alpha_i dS = 0 .$$

Savukārt, ja $F \equiv x_j$, tad iegūstam šādus secinājumus:

$$\text{Ja } j \neq i, \text{ tad } \int_W \frac{\partial x_j}{\partial x_i} dV = 0 , \text{ tātad } \int_{\Sigma} x_j \cos \alpha_i dS = 0 .$$

Ja $j=i$, tad $\int_W \frac{\partial x_i}{\partial x_i} dV = \int_W dV$, tātad $\int_{\Sigma} x_i \cos \alpha_i dS = \int_W dV$, tas ir apgabala W tilpums.

Pārsteidzoša simetrija – visām koordinātēm x_i kreisās puses integrālis ir vienāds! Vēlāk redzēsīm, ka tieši te sākas *Equipartition Theorem* lielais brīnums...

Tālāk mūs interesēs specifiski fāzu telpas apgabali:

$$V_a = \{P \mid E(P) \leq a\},$$

kas atkarīgi no skaitļa $a \geq 0$. Šeit $E(P)$ ir sistēma stāvokļa (fāzu telpas punkta) P *nenegatīva* funkcija (daļai stāvokļu $E(P)$ vērtība drīkst būt $+\infty$, bet šie punkti, protams, atradīsies ārpus apgabala V_a).

Pieņemsim, ka V_a tilpums katram a ir *galīgs* lielums $V(a)$. Protams, tad $V(a)$ ir monotona (nedilstoša) funkcija. Ja $a < 0$, uzskatīsim, ka $V(a) = 0$.

(Fiziķi $E(P)$ sauks par sistēmas *pilno enerģiju* stāvoklī P . Lai jēdziens

“nekarātos gaisā” – viens piemērs: aplūkosim šādu “vienatomu ideālas gāzes” modeļu šablonu. Gāze atrodas fiksētā traukā ar tilpumu V , tā sastāv no n lidojošām punktveida molekulām, kuru masas ir m_1, \dots, m_n un kuras savā starpā nesaduras un arī citādi nemijiedarbojas, tikai simetriski atlec no trauka sienām. Fāzu telpā katrai molekulai te ir 6 koordinātes – 3 uzdod atrašanās vienu, 3 – ātruma vektoru. Pilnā enerģija šeit ir summa $E = \sum_i e_i$, kur

$$e_i = \frac{1}{2} m_i v_i^2 + u_i(x_i, y_i, z_i) = \frac{1}{2} m_i (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) + u_i(x_i, y_i, z_i),$$

kur u_i ir molekulas potenciālā enerģija (tā ir 0 trauka iekšienē un $+\infty$ trauka ārpusē).

Tad, kā aprēķināts Hinčina grāmatas 77.lpp.:

$$V(a) = V^n \frac{(2\pi)^{\frac{3n}{2}}}{\Gamma(\frac{3n}{2} + 1)} \left(\prod_{i=1}^n m_i^{\frac{3}{2}} \right) a^{\frac{3n}{2}}.$$

Šeit V^n atbilst fiziskajai telpai $V \times V \dots \times V$, kurā lido visas n molekulas, bet atlikušais reizinātājs ir elipsoīda tilpums ātrumu telpā, kura vienādojums ir

$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i v_i^2 \leq a$, $v_i^2 = v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2$. Interesanti, ka $V(a)$ te ir atkarīgs tikai no trauka tilpuma, bet ne no tā formas un atrašanās vietas.)

Apgabala V_a robeža ir *virsmā*, kuras vienādojums ir $E(P)=a$. Apzīmēsim šo virsmu ar Σ_a :

$$\Sigma_a = \{P \mid E(P)=a\}.$$

Kā redzam, skaitlim a samazinoties, apgabals V_a sarūk (precīzāk: nepalielinās).

Palūkosimies, kā šajā speciālajā gadījumā izskatīsies formula (2). Funkcijas $E(P)$ gradient-vektors **grad** $E(P)$ (punktā P šī vektora virzienā E aug visātrāk) ir vērsts precīzi virsmas Σ_a ārējā normālvektora $\mathbf{n}(P)$ virzienā, tātad

$$\mathbf{n}(P) = \frac{\mathbf{grad} E(P)}{|\mathbf{grad} E(P)|},$$

kur $\mathbf{grad} E$ ir vektora **grad** E garums. Tātad:

$$\int_{V_a} \mathbf{grad} F dV = \int_{\Sigma_a} F \frac{\mathbf{grad} E}{\mathbf{grad} E} dS .$$

Vienādības abās pusēs ir vektoru integrāļi, kas fāzu telpas i-jai koordinātei x_i nozīmē:

$$\int_{V_a} \frac{\partial F}{\partial x_i} dV = \int_{\Sigma_a} F \frac{\partial E}{\partial x_i} \frac{dS}{\mathbf{grad} E} ,$$

Ja $F \equiv 1$, tad iegūstam šādu secinājumu:

$$\int_{\Sigma_a} \frac{\partial E}{\partial x_i} \frac{dS}{\mathbf{grad} E} = 0 .$$

Savukārt, ja $F \equiv x_j$, tad iegūstam šādus secinājumus:

$$\text{Ja } j \neq i, \text{ tad } \int_{\Sigma_a} x_j \frac{\partial E}{\partial x_i} \frac{dS}{\mathbf{grad} E} = 0 .$$

$$\text{Ja } j = i, \text{ tad } \int_{\Sigma_a} x_i \frac{\partial E}{\partial x_i} \frac{dS}{\mathbf{grad} E} = \int_{V_a} dV = V(a) .$$

Tagad sekos vislielākais pārsteigums!

(Fiziķus interesējošās enerģijas izteiksmes nereti satur kvadrātiskus saskaitāmos, piemēram, punktveida daļiņas kinētiskā enerģija ir izsakāma kā $\frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$.)

Ja funkcija E ir izsakāma kā $E = c_i x_i^2 + E_1$, kur c_i un E_1 nav atkarīgi no x_i , tad $\frac{\partial E}{\partial x_i} = 2c_i x_i$, tāpēc:

$$\int_{\Sigma_a} c_i x_i \frac{dS}{\mathbf{grad} E} = 0 .$$

$$\text{Ja } j \neq i, \text{ tad } \int_{\Sigma_a} c_i x_i x_j \frac{dS}{\mathbf{grad} E} = 0 .$$

$$\text{Ja } j = i, \text{ tad } \int_{\Sigma_a} c_i x_i^2 \frac{dS}{\mathbf{grad} E} = \frac{V(a)}{2} .$$

Vai pat, ja E ir izsakāma kā

$$E = \sum_{i=1}^t c_i x_i^2 + E_1 ,$$

kur $t \leq s$, bet E_1 un visi c_i nav atkarīgi no x_1, \dots, x_t , tad tāpat

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = 2c_i x_i \quad \text{visiem } i, 1 \leq i \leq t, \text{ tādēļ:}$$

$$\int_{\Sigma_a} c_i x_i \frac{dS}{\text{grad } E} = 0 ;$$

$$\int_{\Sigma_a} c_i x_i^2 \frac{dS}{\text{grad } E} = \frac{V(a)}{2} \quad \text{visiem } i, 1 \leq i \leq t;$$

un tāpat

$$\int_{\Sigma_a} \sum_{i=1}^t c_i x_i^2 \frac{dS}{\text{grad } E} = \frac{tV(a)}{2} .$$

Protams, arī šajā gadījumā, ja $j \neq i, 1 \leq i, j \leq t$, tad

$$\int_{\Sigma_a} c_i x_i x_j \frac{dS}{\text{grad } E} = 0 .$$

Bet **kāda jēga** ir integrēšanai pa virsmu Σ_a ar $\frac{dS}{\text{grad } E}$? Vai šie mūsu “pārsteigumi”, būdami formāli skaisti, varētu nozīmēt arī kaut ko noderīgu?

Ja mēs integrētu virsmas Σ_a parastajā Eiklīda metrikā dS , tad skaitli

$$\bar{F}(\Sigma_a) = \frac{\int_{\Sigma_a} F(P) dS}{\int_{\Sigma_a} dS} \quad (3)$$

varētu uzskatīt par funkcijas F **vidējo vērtību** uz virsmas Σ_a , pieņemot, ka visi virsmas punkti (sistēmas stāvokļi) ir **vienādi**

varbūtīgi.

Tad kāpēc, “lai sanāktu skaisti”, ir jāintegrē nevis metrikā dS , bet divvainajā metrikā $\frac{dS}{grad E}$, kurā tiek uzskatīts, ka tiem virsmas punktiem, kuros E (fiziķiem – enerģija) mainās straujāk, varbūtības ir mazākas (gradients $grad E$ ir E maiņas ātrums).

Virsmas $\Sigma_a = \{P \mid E(P)=a\}$ ir $s-1$ dimensiju veidojums, bet pamatā taču ir mūsu s -dimensiju fāzu telpa! Iedomāsimies, ka mūs interesē funkcijas $F(P)$ vidējās vērtības arī dažādos s -dimensiju apgabalos, pieņemot, ka visi sistēmas stāvokļi (fāzu telpas punkti) ir “*vienādi varbūtīgi*”. Tiesa, šis pieņēmums mums ir uzreiz jāprecizē. Jo visā telpā nekāds vienmērīgs varbūtību sadalījums nav iespējams! Tādu var ievest tikai tādā fāzu telpas apgabalā W , kam ir galīgs un nenulles (s -dimensiju) tilpums $\int_W dV$. Šādā apgabalā tiešām var korekti ievest vienmērīgu varbūtību sadalījumu – tā blīvuma funkcija būs konstante

$$\frac{1}{\int_W dV} .$$

Un tad, zinot, ka sistēmas stāvoklis atrodas apgabalā W , mēs varam aprēķināt varbūtību, ka tas atrodas apakšapgabalā U – šī varbūtība būs

$$\frac{\int_U dV}{\int_W dV} .$$

Līdzīgi, katrai funkcijai $F(P)$ apgabalā W mēs varam aprēķināt vidējo vērtību, pieņemot, ka **visi sistēmas stāvokļi šajā apgabalā ir vienādi varbūtīgi**:

$$\hat{F}(W) = \frac{\int_W F(P) dV}{\int_W dV} . \quad (4)$$

Piezīme. Šis pieņēmums – ka tieši **fāzu telpas** apgabalā W (un nevis uz virsmām) visi sistēmas stāvokļi ir vienādi varbūtīgi, ir principiāli svarīgs. To ir grūti kaut kā pamatot, bet uz tā, kā vēlāk redzēsim, balstās Gibbsa ([Josiah Willard Gibbs](#)) ievestais lieliskais gāzu un citu sistēmu modeļu ģenerators! Loģika te izskatās šādi: ja mēs zinām tikai to, ka (piemēram) traukā esošās gāzes kopējā enerģija nav lielāka par a , tad uzskatīsim, ka visi gāzes stāvokļi, kas apmierina šo nosacījumu, ir vienādi varbūtīgi. Un pieredze rāda, ka “tā sanāks labi”...

Paradokss: formulu (3) un (4) uzdotās vidējo vērtību aprēķina metodes **nav saskaņotas!**

Tiešām, aplūkosim ļoti plānu s -dimensiju apgabalu (“slāni”), kas no ārpuses ietver virsmu Σ_a :

$$V_{a+da} - V_a = \{P \mid a \leq E(P) \leq a+da\}.$$

Funkcijas $F(P)$ vidējā vērtība šajā apgabalā, pieņemot, ka visi sistēmas stāvokļi apgabalā ir vienādi varbūtīgi, būs:

$$\hat{F}(V_{a+da} - V_a) = \frac{\int_{V_{a+da} - V_a} F(P) dV}{\int_{V_{a+da} - V_a} dV}.$$

Ja $da \rightarrow 0$, tad uz ko tiecas vidējā vērtība $\hat{F}(V_{a+da} - V_a)$? Ja formulas (3) un (4) būtu saskaņotas, tad $\hat{F}(V_{a+da} - V_a)$ būtu jātiecas uz $\bar{F}(\Sigma_a)$. Bet izrādās, ka tā tas nav!

Tiešām, tagad, papildus iepriekšējiem pieņēmumiem pieņemsim, ka apgabala V_a tilpums $V(a)$ ir *diferencējama funkcija*, un ka atvasinājums $V'(a)$ eksistē katram $a \geq 0$ un ir pozitīvs katram $a > 0$. Tas nozīmē, ka tagad $V(a)$ jau ir monotoni *augoša* funkcija. Tad:

$$\hat{F}(V_{a+da} - V_a) = \frac{\int_{V_{a+da} - V_a} F(P) dV}{V(a+da) - V(a)}.$$

Tā kā da ir ļoti mazs skaitlis, tad, pirmkārt, $V(a+da) - V(a) \approx V'(a)da$.

Un otrkārt, apgabals dV ir “taisns cilindrs” ar pamatni dS uz virsmas Σ_a , un augstumu $h(P)$, kas ir vienāds ar “slāņa” $V_{a+da} - V_a$ “biezumu” punkta P apkārtnē. Kāds ir šis “biezums” $h(P)$? Ja $E(P)=a$, t.i. punkts P atrodas uz virsmas Σ_a , tad virsmas ārējās normāles virzienā funkcija E aug no vērtības a līdz vērtībai $a+da$. No otras puses, E šai virzienā aug ar ātrumu $\text{grad } E$, tātad $a+h(P)\text{grad } E \approx a+da$ un $h(P) \approx \frac{da}{\text{grad } E}$. Jāsecina, ka

$$dV \approx \frac{dadS}{\text{grad } E}, \text{ un}$$

$$\int_{V_{a+da}-V_a} F(P) dV \approx da \int_{\Sigma_a} F(P) \frac{dS}{\text{grad } E},$$

tāpēc

$$\hat{F}(V_{a+da} - V_a) \approx \frac{1}{V'(a)} \int_{\Sigma_a} F(P) \frac{dS}{\text{grad } E}.$$

Ja $F(P) \equiv 1$, tad no šīs formulas iegūstam, ka

$$V'(a) = \int_{\Sigma_a} \frac{dS}{\text{grad } E},$$

un

$$\hat{F}(V_{a+da} - V_a) \approx \frac{\int_{\Sigma_a} F(P) \frac{dS}{\text{grad } E}}{\int_{\Sigma_a} \frac{dS}{\text{grad } E}}.$$

Tātad, ja $da \rightarrow 0$, tad vidējā vērtība $\hat{F}(V_{a+da} - V_a)$ tiecas nevis uz formulas (3) izteiksmi:

$$\bar{F}(\Sigma_a) = \frac{\int_{\Sigma_a} F(P) dS}{\int_{\Sigma_a} dS},$$

bet uz

$$\hat{F}(\Sigma_a) = \frac{\int_{\Sigma_a} F(P) \frac{dS}{\text{grad } E}}{\int_{\Sigma_a} \frac{dS}{\text{grad } E}} . \quad (4a)$$

Tas nozīmē, ka ja mūsu **pamatpieņēmums ir vienādas varbūtības visiem sistēmas stāvokļiem** mūsu (s-dimensiju!) **fāzu telpā**, tad funkciju vidējās vērtības uz virsmas Σ_a mums ir jāreķina, nevis integrējot virsmas parastajā iekšējā Eiklīda metrikā dS , bet gan metrikā $\frac{dS}{\text{grad } E}$! T.i. mēs vairs nevaram pieņemt, ka visi virsmas Σ_a punkti ir vienādi varbūtīgi – jo straujāk virsmas punktā P mainās funkcija E (t.i. jo lielāks ir $\text{grad } E$), jo mazāka ir varbūtība sistēmas stāvoklim atrasties punktā P . **Virsmas Σ_a mums tātad vairāk līdzinās mainīga biezuma “plēvei” nekā ideāli vienādi plānai apgabala V_a čaulai.**

Tādā veidā mēs esam ieguvuši korekti definētu (visām Kolmogorova aksiomām atbilstošu) *varbūtību telpu*, kurā sistēmas stāvokļi, kas atrodas uz virsmas Σ_a spēlē elementāro notikumu lomu. Šajā varbūtību telpā mēs varam aplūkot dažādus *gadījuma lielumus*, un rēķināt to varbūtību sadalījumu blīvumus, vidējās vērtības, dispersijas utt.

(Šādu mikrokanoniskās metrikas pamatojumu esmu redzējis tikai Hinčina grāmatā. T.i. pamatpieņēmums te ir **vienmērīgs varbūtību sadalījums fāzu telpas visos s-dimensiju apgabalos**. Tieši no šī pieņēmuma tiek atvasināts stāvokļu mikrokanoniskais varbūtību blīvums uz virsmas Σ_a , kam ir tikai $s-1$ dimensijas. Kā redzējām, šim varbūtību blīvumam virsmas Σ_a punktā P ir jābūt proporcionālam $1/\text{grad } E(P)$. Jo straujāk perpendikulāri virsmai Σ_a kādā sistēmas stāvoklī P mainās sistēmas pilnā enerģija, jo mazāka varbūtība, ka sistēma šajā stāvoklī atrodas. Dabiski, vai ne?)

Uzdevums. Vispāriniet formulu (4a), pieņemot, ka punkti P ir sadalīti atbilstoši nevis vienmērīgam, bet **patvaļīgam** varbūtību sadalījuma blīvumam $p(P)$ kādā apgabalā, kas aptver apgabalu V_a un virsmu Σ_a . Parādiet, ka tad

$$\hat{F}_p(\Sigma_a) = \frac{\int_{\Sigma_a} F(P) p(P) \frac{dS}{\text{grad } E}}{\int_{\Sigma_a} p(P) \frac{dS}{\text{grad } E}} \quad (4b)$$

Atcerēsimies tagad savus pārsteidzoši simetriskos secinājumus sadaļas 1.2 beigās – tagad tie kļūst labi saprotami! Vispirms apzīmēsim

$$\Omega(a) = V'(a) = \int_{\Sigma_a} \frac{dS}{\text{grad } E} ,$$

tas ir virsmas Σ_a “laukums” metrikā $\frac{dS}{\text{grad } E}$. Ja $a < 0$, uzskatīsim, ka $\Omega(a) = 0$.

(Hinčins $\Omega(a)$ sauc par *sistēmas strukturālo funkciju*. Turpinot “vienatomu ideālās gāzes” piemēru no viņa grāmatas 77.lpp., iegūstam:

$$\Omega(a) = V'(a) = V^n \frac{(2\pi)^{\frac{3n}{2}}}{\Gamma(\frac{3n}{2} + 1)} \left(\prod_{i=1}^n m_i^{\frac{3}{2}} \right) \frac{3n}{2} a^{\frac{3n}{2} - 1} = \frac{3n}{2a} V(a) ,$$

tātad:

$$\frac{V(a)}{\Omega(a)} = \frac{2a}{3n} .$$

Atkal pārsteigums?)

Tad – mūsu jaunajos pieņēmumos – funkcijas F vidējā vērtība uz virsmas Σ_a ir izsakāma kā

$$\hat{F}(\Sigma_a) = \frac{1}{\Omega(a)} \int_{\Sigma_a} F(P) \frac{dS}{\text{grad } E} \quad (5)$$

Teorēma-blakusprodukts (Hinčina grāmatas 30.lpp.). Ja funkcija F ir integrējama kādā apgabalā, kas satur iekšienē apgabalu V_a , tad:

$$\frac{d}{da} \int_{V_a} F(P) dV = \int_{\Sigma_a} F(P) \frac{dS}{\text{grad } E} \quad (6)$$

Pierādījums. Kā redzējām,

$$\int_{V_{a+da}-V_a} F(P) dV \approx da \int_{\Sigma_a} F(P) \frac{dS}{\text{grad } E} .$$

Dalot abas puses ar $da \rightarrow 0$ iegūstam teorēmas apgalvojumu. Q.E.D.

Secinājums:

$$\hat{F}(\Sigma_a) = \frac{1}{\Omega(a)} \frac{d}{da} (\hat{F}(V_a) V(a)) = \hat{F}(V_a) + \frac{V(a)}{\Omega(a)} \frac{d}{da} \hat{F}(V_a) . \quad (7)$$

Un tagad – ja funkcija E ir izsakāma kā

$$E = \sum_{i=1}^t c_i x_i^2 + E_1 ,$$

kur $t \leq s$, bet E_1 un visi c_i nav atkarīgi no x_1, \dots, x_t , tad, pirmkārt,

$$\int_{\Sigma_a} c_i x_i \frac{dS}{\text{grad } E} = 0 .$$

Tas nozīmē, ka uz virsmas Σ_a metrikā $\frac{dS}{\text{grad } E}$ visu lielumu $c_i x_i$ vidējās vērtības ir 0.

Otrkārt,

$$\frac{1}{\Omega(a)} \int_{\Sigma_a} c_i x_i^2 \frac{dS}{\text{grad } E} = \frac{V(a)}{2\Omega(a)} \text{ visiem } i, 1 \leq i \leq t.$$

Tas nozīmē, uz virsmas Σ_a visu lielumu $c_i x_i^2$ ($1 \leq i \leq t$) **vidējās vērtības** ir vienādas ar $\frac{V(a)}{2\Omega(a)}$. Treškārt,

$$\frac{1}{\Omega(a)} \int_{\Sigma_a} \sum_{i=1}^t c_i x_i^2 \frac{dS}{\text{grad } E} = \frac{tV(a)}{2\Omega(a)} .$$

Tas nozīmē, ka lieluma $\sum_{i=1}^t c_i x_i^2$ **vidējā vērtība** uz virsmas Σ_a ir vienāda ar $\frac{tV(a)}{2\Omega(a)}$. Un ceturtkārt, ja $i \neq j$, $1 \leq i, j \leq t$, tad

$$\int_{\Sigma_a} c_i x_i x_j \frac{dS}{grad E} = 0 .$$

Tas nozīmē, ka lielumu $c_i x_i x_j$ ($i \neq j$) **vidējās vērtības** uz virsmas Σ_a ir vienādas ar 0.

(Turpinot “vienatomu ideālās gāzes” piemēru no Hinčina grāmatas 77.lpp., iegūstam kaut ko ļoti dabisku: $\frac{V(a)}{2\Omega(a)} = \frac{a}{3n}$, un tā kā katrai molekulai pieder trīs ātruma komponentes, tad vienas molekulas kinētiskās enerģijas vidējā vērtība uz virsmas Σ_a ir $\frac{a}{n}$, t.i. tā sakrīt ar molekulu vidējo aritmētisko enerģiju!)

Šo it kā dīvaino vidējo vērtību aprēķina metodi uz virsmas Σ_a piedāvāja [Josiah Willard Gibbs](#) (1839–1903, ASV). Viņš virsmu Σ_a nosauca par “*mikrokanonisko ansambli*”, tāpēc mums ir pamats saukt $\frac{dS}{grad E}$ par **mikrokanonisko metriku**. Bet šīs “dīvainās” metodes pamatā ir pieņēmums, ka **visiem sistēmas stāvokļiem** (s-dimensiju!) **fāzu telpā tiek pierakstītas vienādas varbūtības**. Vienīgā virsmas Σ_a metrika, kas ir saskaņota ar šo pieņēmumu, ir metrika $\frac{dS}{grad E}$.

Turpmāk par **mikrokanonisko ansambli** Σ_a sauksim virsmu Σ_a , kuras punktiem ir ievests varbūtību sadalījums, kura blīvums punktā P ir $\frac{1}{\Omega(a) grad E(P)}$.

Tagad varam noformulēt *Equipartition Theorem* visvispārīgākajā veidā.

Equipartition Theorem (matemātiskā). Ja funkcija E ir izsakāma kā

$$E = \sum_{i=1}^t c_i x_i^2 + E_1 ,$$

kur $t \leq s$, bet E_1 un visi c_i nav atkarīgi no x_1, \dots, x_t , tad uz virsmas Σ_a

mikrokanoniskajā metrikā $\frac{dS}{grad E}$:

a) Katra saskaitāmā $c_i x_i^2$ vidējā vērtība ir $\frac{V(a)}{2\Omega(a)}$.

b) Visas summas $\sum_{i=1}^t c_i x_i^2$ vidējā vērtība ir $\frac{tV(a)}{2\Omega(a)}$.

c) Ja $i \neq j$, tad lieluma $c_i x_i x_j$ vidējā vērtība ir 0.

c') Katra lieluma $c_i x_i$ vidējā vērtība ir 0.

d) Ja kāds koeficients c_i ir **konstante**, tad x_i vidējā vērtība ir 0, bet x_i^2 vidējā vērtība ir $\frac{V(a)}{2c_i\Omega(a)}$, un (ja $i \neq j$) $x_i x_j$ vidējā vērtība ir 0.

e) Pieņemsim, ka daži koeficienti c_i ir **vienādas konstantes** **c**, piemēram, tādi ir c_1, c_2, \dots, c_k ($k \leq t$). Ar **x** apzīmēsim vektoru (x_1, x_2, \dots, x_k), un ar **o** – patvaļīgu vienības vektoru (o_1, o_2, \dots, o_k). Tad skalārā reizinājuma **xo** vidējā vērtība ir 0, bet kvadrāta **(xo)**² vidējā vērtība ir $\frac{V(a)}{2c\Omega(a)}$, t.i. ne **xo**, ne **(xo)**² vidējie nav atkarīgi no vektora **o** virziena. Citiem vārdiem: vektora **x** projekcijas vidējā vērtība visos virzienos ir 0, bet tā garuma kvadrāta vidējā vērtība **visos virzienos ir vienāda**.

Pierādīsim e) otro pusi:

$$(\mathbf{x}\mathbf{o})^2 = \left(\sum_{i=1}^k x_i o_i\right)^2 = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k x_i o_i x_j o_j \quad .$$

Saskaitāmo vidējās vērtības ir 0 (ja $i \neq j$) vai $\frac{o_i^2 V(a)}{2c\Omega(a)}$. Tā kā $\sum_{i=1}^k o_i^2 = 1$,

tad **(xo)**² vidēja vērtība ir $\frac{V(a)}{2c\Omega(a)}$. Q.E.D.

Šim rezultātam pagaidām nav nekāda sakara ne ar Ņūtona likumiem (Hamiltona vienādojumiem), ne ar to, ka funkcija E(P) ir sistēmas pilnā enerģija (vai enerģija vispār). Tas ir pilnīgi neitrāls matemātisks fakts, kura “cēlonis” ir tikai

apgabala V_a un virsmas Σ_a simetriskums pret (no funkcijas E specifiski izdalītajām) koordinātēm $x_1, \dots, x_t!$

Piezīme par entropiju

No Šennaona diskretās entropijas formulas seko, ka ja eksperimentam var būt n dažādi, bet vienādi varbūtīgi iznākumi, tad pirms eksperimenta situācijas **nenoteiktība** (entropija) ir raksturojama ar skaitli $\log_2 n$, un uzzinot rezultātu, mēs saņemsim $\log_2 n$ bitus **informācijas**. Tiešām:

$$\sum_{i=1}^n p_i \log_2 \frac{1}{p_i} = n \frac{1}{n} \log_2 n = \log_2 n .$$

Informāciju var mērīt ne tikai bitos, bet arī **natos** (sk. Wikipedia [Nat](#)). Viens nats ir aptuveni 1,44 biti, un tikko minētajā formulā mums $\log_2 n$ vietā tad būtu jāraksta $\ln n$ (naturālais logaritms).

Līdzīgi var spriest mūsu fāzu telpas apgabala W gadījumā. Ja apgabala punktiem atbilst vienādi varbūtīgi kādas sistēmas stāvokļi, tad, ja neko vairāk nezinām, tad situācijas **nenoteiktība** (entropija natos) ir mērāma ar skaitli $\ln W$, kur W ir apgabala tilpums. Tiešām: $\int_W p(\mathbf{x}) \ln \frac{1}{p(\mathbf{x})} dV = W \frac{1}{W} \ln W = \ln W$. Un uzzinot sistēmas stāvokli visās tā detaļās, mēs saņemsim $\ln W$ natus **informācijas**.

Ja mēs aplūkojam apgabalu $V_a = \{P \mid E(P) \leq a\}$, kura tilpums ir diferencējama funkcija $V(a)$, tad entropijas $S(a) = \ln V(a)$ atvasinājums ir $S'(a) = \frac{V'(a)}{V(a)} = \frac{\Omega(a)}{V(a)}$. Kur mēs to jau esam redzējuši? Equipartition Theorem ir teikts:

$$\text{Uz virsmas } \Sigma_a, \text{ katra saskaitāmā } c_i x_i^2 \text{ vidējā vērtība ir } \frac{V(a)}{2\Omega(a)} .$$

Tātad, ja šo vidējo vērtību mēs apzīmētu ar e' , tad sanāktu, ka $S'(a) = \frac{1}{2e'}$.

Fiziķi e' vietā raksta $\frac{1}{2}kT$, saucot to par sistēmas **vienas brīvības pakāpes vidējo enerģiju** (līdzsvara stāvoklī). Šeit T ir absolūtā temperatūra, bet k – t.s. **Bolcmana konstante**. Mūsu pēdējā formula tad pārvēršas par $S'(a) = \frac{1}{kT}$, jeb $dS = \frac{da}{kT}$, kur a ir sistēmas enerģija.

Pats **Ludvigs Bolcmans** entropiju mērija citās vienībās, rakstot $S = k \ln W$, tieši šāda formula ir iekalta viņa **kapa pieminēklī**. Tad $dS = \frac{da}{T}$.

1.2. Neatkarīga sistēmas komponente savā fāzu telpā (bez fizikas)

Te būs runa par kaut ko fizikāli pilnīgi nereālu: iedomāsimies, ka sistēma sastāv no divām “pilnīgi neatkarīgām komponentēm”. Ko tas varētu nozīmēt? Ja jau mums ir divas neatkarīgas sistēmas, tad kāpēc mums tās aplūkot kopā? Tas skan paradoksāli, bet mēs pieņemam, ka abu komponentu kopējā pilnā enerģija ir konstanta: $E(P) = a$, t.i. apvienotās sistēmas stāvoklis visu laiku atrodas uz virsmas Σ_a . Bet tā kā komponentes ir pilnīgi neatkarīgas, tad tās nevar apmainīties ar enerģiju, tātad arī katrai no tām pilnā enerģija ir konstanta? Kam tad vajadzīgs šis teātris ar apvienoto sistēmu?

Piemērs: aplūkosim šādu “vienatomu ideālas gāzes” modeļu šablonu. Gāze atrodas fiksētā traukā ar tilpumu V, tā sastāv no n lidojošām punktveida molekulām, kuru masas ir m_1, \dots, m_n un kuras savā starpā nesaduras un arī citādi nemijiedarbojas, tikai simetriski atlec no trauka sienām. Šajā modelī katra molekula ir “neatkarīga komponente” – tās ātruma lielums (un tātad – enerģija) laikā gaitā nemainās, atsitienos no trauka sienām mainās tikai ātruma vektora virziens. Nekāds “līdzsvars” vai “haoss” molekumu ātrumu lielumu sadalījumā te iestāties nevar! Vai no šādiem nereāliem modeļiem var iegūt kādus noderīgus secinājumus?

Te mēs sastopamies ar **statistiskās fizikas galveno paradoksu** – nereti, no pilnīgi neiespējamiem pieņēmumiem nereti

tiek iegūti secinājumi, kas lieliski saskaņojas ar eksperimentu datiem.

Un lūk, arī mūsu līdzšinējo darbošanos (vidējo lielumu rēķināšanu uz virsmas Σ_a) neatkarīgu komponentu aplūkošana ne tikai netraucē, bet arī “patīkami papildina”. Tiešām, ja sistēma sastāv no divām neatkarīgām komponentēm, tad katrā virsmas Σ_a punktā P pirmajai komponentei ir kāda enerģija e_1 , otrajai – enerģija e_2 , bet kopā $e_1 + e_2 = a$. Virsmas Σ_a dažādos punktos šīm enerģijām e_1 , e_2 var būt visdažādākās vērtības, fiksēta ir tikai to summa. Kādas būs e_1 , e_2 vidējās vērtības uz virsmas Σ_a ? Varam pat jautāt: ja punkts P “nokrīt” uz virsmas Σ_a atbilstoši mikrokanoniskajam varbūtību sadalījumam, tad kāds ir enerģijas e_1 vērtību varbūtību sadalījums? Vai šādiem rezultātiem var būt kāda fizikāla jēga? Izrādās, ka var...

Bet tagad turpināsim savu matemātisko darbošanos “bez fizikas”. Kā matemātiski precīzi nodēfinēt neatkarīgas komponentes jēdzienu? Ļoti vienkārši: pieņemsim, ka mūsu s-dimensiju fāzu telpas koordinātes x_1, \dots, x_s ir sadalītas divās kopās x_1, \dots, x_k un x_{k+1}, \dots, x_s , un kopējās enerģijas funkcija E sadalās divu funkciju E_1 un E_2 summā:

$$E = E_1(x_1, \dots, x_k) + E_2(x_{k+1}, \dots, x_s) ,$$

kur tātad E_1 ir atkarīga tikai no pirmās koordinātu kopas, bet E_2 – tikai no otrās kopas. Tad teiksim, ka mūsu sistēma ir sadalīta divās komponentēs – pirmajā un otrajā.

Piemērs: iepriekš minētais “vienatomu ideālas gāzes” modeļu šablons. Pilnā enerģija šeit ir summa $E = \sum_i e_i$, kur

$$e_i = \frac{1}{2} m_i (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) + u_i(x_i, y_i, z_i) .$$

Mūsu formālās definīcijas nozīmē te katra molekula ir neatkarīga komponente ($x_i, y_i, z_i, v_{ix}, v_{iy}, v_{iz}$). *Vēl vairāk, ja vajag, par neatkarīgām komponentēm mēs formāli varam uzskatīt arī katru ātruma komponenti v_{ix}, v_{iy}, v_{iz} atsevišķi (bez atbilstošajām koordinātēm x_i, y_i, z_i)!*

Neatkarības dēļ katrai komponentei varam aplūkot atsevišķu fāzu telpu – k -dimensiju telpu pirmajai komponentei un $(s-k)$ -dimensiju telpu – otrajai. Šajās telpās varam nodefinēt labi zināmās strukturālās funkcijas:

$V_1(x)$ – apgabala $V_{1x} = \{P_1 \mid E_1(P_1) < x\}$ tilpums;

$\Omega_1(x)$ – virsmas $\Sigma_{1x} = \{P_1 \mid E_1(P_1) = x\}$ laukums mikrokanoniskajā metrikā;

$V_2(x)$ – apgabala $V_{2x} = \{P_2 \mid E_2(P_2) < x\}$ tilpums;

$\Omega_2(x)$ – virsmas $\Sigma_{2x} = \{P_2 \mid E_2(P_2) = x\}$ laukums mikrokanoniskajā metrikā.

Punktam $P(x_1, \dots, x_s)$ apzīmēsim ar $P_1(x_1, \dots, x_k)$ un $P_2(x_{k+1}, \dots, x_s)$ atbilstošos punktus attiecīgi pirmās un otrās komponentes fāzu telpās. Punktam P , kas atrodas uz virsmas Σ_a , protams, $E(P) = a$. Punkts P_1 tad var atrasties vai nu apgabalā $V_{1a} = \{P_1 \mid E_1(P_1) < a\}$, vai uz virsmas $\Sigma_{1a} = \{P_1 \mid E_1(P_1) = a\}$. Un ja $E_1(P_1) = x$, tad, protams, $E_2(P_2) = a - x$, t.i. punktam P_2 ir jāatrodas uz virsmas $\Sigma_{2, a-x} = \{P_2 \mid E_2(P_2) = a - x\}$.

Hinčina grāmatas 34.-35.lpp. ir izvestas šādas formulas, kas no neatkarīgu komponentu strukturālajām funkcijām ļauj izrēķināt apvienotās sistēmas strukturālās funkcijas:

$$V(a) = \int_0^a \Omega_1(x) V_2(a-x) dx ;$$

$$\Omega(a) = \int_0^a \Omega_1(x) \Omega_2(a-x) dx .$$

Šim rezultātam nav nekāda sakara ne ar Ņūtona likumiem (Hamiltona vienādojumiem), ne ar to, ka funkcija $E(P)$ ir sistēmas pilnā enerģija (vai enerģija vispār). Tas ir pilnīgi neitrāls matemātisks fakts.

Tagad pieņemsim, ka varbūtību apvienotās sistēmas stāvoklim atrasties virsmas Σ_a punktā P nosaka mikrokanoniskais

varbūtību blīvums $\frac{dS}{grad E(P)}$.

[Tas nozīmē, ka mēs izmantojam *varbūtību telpu*, kurā elementārie notikumi ir virsmas Σ_a punkti.]

Kāda ir varbūtība, ka atbilstošais pirmās komponentes stāvoklis atradīsies punktā P_1 ? Punkts P_1 nav piesaistīts kādai noteiktai virsmai – tas var atrasties jebkurā pirmās komponentes k-dimensiju fāzu telpas vietā. Mēs gribam atrast punktam P_1 varbūtību sadalījumu, izejot no apvienotās sistēmas stāvokļu mikrokanoniskā varbūtību sadalījuma.

[Mēs joprojām darbojamies *varbūtību telpā*, kurā elementārie notikumi ir virsmas Σ_a punkti.]

Hinčina grāmatas 57.-59.lpp. ir parādīts, ka pie šāda pieņēmuma varbūtību pirmās komponentes stāvoklim atrasties apgabala V_{1a} vai virsmas Σ_{1a} punktā P_1 nosaka varbūtību sadalījuma blīvums

$$p(P_1) = \frac{\Omega_2(a - E_1(P_1))}{\Omega(a)} .$$

[Šī formula mums ļauj aplūkot pirmo komponenti atsevišķā *varbūtību telpā*, kurā elementārie notikumi ir apgabala $V_{1a} = \{P_1 \mid E_1(P_1) < a\}$ un virsmas $\Sigma_{1a} = \{P_1 \mid E_1(P_1) = a\}$ punkti, bet varbūtību sadalījuma blīvumu uzdod tikko iegūtā formula $p(P_1)$.]

[Interesanti, ka uz jebkuras virsmas Σ_{1x} šis varbūtību blīvums ir konstants:
 $p(P_1) = \frac{\Omega_2(a-x)}{\Omega(a)}$. Ko tas varētu nozīmēt?]

Savukārt, pašas funkcijas $E_1(P_1)$ vērtības x sadalījuma blīvums (varbūtība, ka punkts P_1 “trāpīs” uz virsmas Σ_{1x}) ir

$$p(x) = \frac{\Omega_1(x) \Omega_2(a-x)}{\Omega(a)} .$$

Tātad ne velti Hinčins funkciju $\Omega(a)$ sauc par sistēmas strukturālo funkciju! Žēl tikai, ka šī skaistuma pamatā ir pieņēmums par abu komponentu pilnīgu neatkarību...

Arī šim rezultātam nav nekāda sakara ne ar Ņūtona likumiem (Hamiltona vienādojumiem), ne ar to, ka funkcija $E(P)$ ir sistēmas pilnā enerģija (vai enerģija vispār). Tas ir pilnīgi neitrāls matemātisks fakts.

Uzdevums. Mēģināsim “uzkonstruēt” apvienoto sistēmu no abām tās neatkarīgajām komponentēm. Dota apvienotās sistēmas pilnā enerģija a . Vispirms “uzmetīsim” pirmās komponentes stāvokli P_1 . Tas būs punkts apgabalā $V_{1a} = \{P_1 \mid E_1(P_1) < a\}$ vai uz virsmas $\Sigma_{1a} = \{P_1 \mid E_1(P_1) = a\}$, bet varbūtību sadalījuma blīvumu tam uzdod formula $p(P_1)$. Pēc tam “uzmetīsim” otrās komponentes stāvokli P_2 . Lai sistēmas kopējā enerģija būtu a , punktam P_2 ir “jāuzkrīt” uz virsmas $\Sigma_{2,a-E_1(P_1)} = \{P_2 \mid E_2(P_2) = a - E_1(P_1)\}$. Kādam ir jābūt P_2 varbūtību sadalījumam uz šīs virsmas, lai kopējais punkta $P = P_1 + P_2$ varbūtību sadalījums uz virsmas Σ_a būtu mikrokanonisks?

Hinčina izveduma analīze. Ciktāl to varētu vispārināt?

Sākumā aplūkosim sistēmas pirmo komponenti, nepieņemot, ka tā ir neatkarīga. T.i. vienkārši pieņemsim, ka mūsu s -dimensiju fāzu telpas koordinātes x_1, \dots, x_s ir sadalītas divās kopās-komponentēs x_1, \dots, x_k un x_{k+1}, \dots, x_s . Kopējās sistēmas stāvoklim $P(x_1, \dots, x_s)$ atbilst pirmās komponentes stāvoklis $P_1(x_1, \dots, x_k)$. Ja punkts P “nokrīt” uz virsmas Σ_a atbilstoši mikrokanoniskajam varbūtību sadalījumam, tad kāds varbūtību sadalījums sanāks atbilstošajam punktam P_1 pirmās komponentes “mazajā” fāzu telpā?

Ar M_1 apzīmēsim patvaļīgu mērojamu punktu kopu pirmās komponentes fāzu telpā, bet ar $h_M(P) = h_M(x_1, \dots, x_s)$ – funkciju (sistēmas kopējā fāzu telpā), kas ir vienāda ar 1, ja atbilstošais punkts P_1 pieder kopai M_1 , un ir vienāda ar 0, ja nepieder. Skaidrs, ka h_M vērtība ir atkarīga tikai no pirmajiem k argumentiem x_1, \dots, x_k .

Ja punkts P “nokrīt” uz virsmas Σ_a atbilstoši mikrokanoniskajam varbūtību sadalījumam, tad varbūtība, ka punkts P_1 pieder kopai M_1 :

$$P(P_1 \in M_1) = \frac{1}{\Omega(a)} \int_{\Sigma_a} h_M(P) \frac{dS}{\text{grad } E} = \frac{1}{\Omega(a)} \frac{d}{da} \int_{V_a} h_M(P) dV .$$

Pēdējā solī ir izmantota formula (6). Tā kā h_M vērtība ir atkarīga tikai no pirmajiem k argumentiem x_1, \dots, x_k , tad:

$$\int_{V_a} h_M(P) dV = \int h_M(P_1) dV_1 \int dV_2 = \int_{M_1} dV_1 \int dV_2 ,$$

Otrā integrācija te notiek pa visu pirmās komponentes fāzu telpu, bet trešā un

piektā – pa visiem tiem otrās komponentes fāzu telpas punktiem P_2 , kam apvienotais punkts $P=(P_1, P_2)$ pieder apgabalam V_a . Trešās un piektās integrācijas rezultāts ir parametru a un P_1 funkcija, tātad:

$$\int_{V_a} h_M(P) dV = \int_{M_1} F(a, P_1) dV_1 ;$$

$$P(P_1 \in M_1) = \frac{1}{\Omega(a)} \frac{d}{da} \int_{M_1} F(a, P_1) dV_1 = \frac{1}{\Omega(a)} \int_{M_1} \frac{\partial F(a, P_1)}{\partial a} dV_1$$

Līdz ar to ir pierādīta

Teorēma 1. Mikrokanoniskajā ansamblī, sistēmas pirmās (kaut vai atkarīgas!) komponentes varbūtību sadalījuma blīvums tās fāzu telpā ir:

$$p(P_1) = \frac{1}{\Omega(a)} \frac{\partial F(a, P_1)}{\partial a} ,$$

kur $F(a, P_1) = \int dV_2$, kur integrācija notiek pa visiem tiem otrās komponentes fāzu telpas punktiem P_2 , kam apvienotais punkts $P=(P_1, P_2)$ pieder apgabalam V_a .

Hinčina aplūkots speciāl-gadījums: ja abas **komponentes ir neatkarīgas**, t.i. sistēmas funkcija $E(P)$ sadalās divu funkciju E_1 un E_2 summā:

$$E(P) = E_1(x_1, \dots, x_k) + E_2(x_{k+1}, \dots, x_s) = E_1(P_1) + E_2(P_2) ,$$

tad apvienotais punkts $P = (P_1, P_2)$ pieder apgabalam V_a tad un tikai tad, ja $E_2(P_2) \leq a - E_1(P_1)$, tātad $F(a, P_1) = V_2(a - E_1(P_1))$ un

$$p(P_1) = \frac{\Omega_2(a - E_1(P_1))}{\Omega(a)} \text{ kā Hinčinam.}$$

Bet ir vēl viens svarīgs speciāl-gadījums: pieņemsim funkcija $E(P)$ sadalās triju funkciju summā:

$$E(P) = E_1(x_1, \dots, x_k) + E_2(x_{k+1}, \dots, x_s) + U(x_1, \dots, x_s) = E_1(P_1) + E_2(P_2) + U(P) , (*)$$

kur $U(P)$ pieņem tikai vērtības 0 vai $+\infty$.

(U fizikālā jēga – tā ir **komponentu mijiedarbības** potenciālā enerģija, piemēram, molekulu sadursmju potenciālā enerģija. Vērtību ierobežojums ar 0 vai $+\infty$ var nozīmēt, piemēram, ka

molekulas elastīgi **saduras kā cietas lodītes**, bet citādi nemijiedarbojas. Fizīki tādu vienkāršošanu aplūkot parasti nevēlas, jo eksperimentu datiem daudz tuvāks ir modelis, kurā divas molekulas, varbūt, tiešām elastīgi saduras kā cietas lodītes, bet lielākos attālumos tās tomēr *pievelkas* ar spēku, kas ir proporcionāls r^{-7} , kur r – attālums starp molekulu centriem.)

Tad apvienotais punkts $P = (P_1, P_2)$ pieder apgabalam V_a tad un tikai tad, ja $E_2(P_2) \leq a - E_1(P_1)$ un $U(P)=0$. Tātad $F(a, P_1) = \int dV_2$, kur integrācija notiek pa apgabala

$$V_{2,a-E_1(P_1)} = \{P_2 | E_2(P_2) \leq a - E_1(P_1)\}$$

to daļu, kur $U(P_1, P_2)=0$.

Teorēma 2. Ja izpildās nosacījums (*), tad mikrokanoniskajā ansamblī, sistēmas pirmās komponentes varbūtību sadalījuma blīvums tās fāzu telpā ir:

$$p(P_1) = \frac{1}{\Omega(a)} \frac{\partial F(a, P_1)}{\partial a},$$

kur $F(a, P_1) = \int dV_2$, kur integrācija notiek pa apgabala

$$V_{2,a-E_1(P_1)} = \{P_2 | E_2(P_2) \leq a - E_1(P_1)\}$$

to daļu, kur $U(P_1, P_2)=0$.

1.3. Mazpazīstamā Darmua-Skitoviča teorēma

Šajā sadaļā ir pastāstīts par fenomenu, ko jau pašā sākumā bija pamanījis Maksvels, un kas pēc tam ir ticis nepelnīti aizmirsts: ideālas gāzes molekulu **visas** statistiskās īpašības var izvest no diviem pieņēmumiem:

1) Gāzes molekulu ātrumu projekcijas uz *jebkurām* trim ortogonālām asīm ir (statistiski!) **neatkarīgi** gadījuma lielumi. (Ātrumu projekcijas uz neortogonālām asīm, protams, nebūs neatkarīgas, jo tādas asis daļēji ir “vērstas vienā virzienā”.)

2) Gāzes molekulu ātrumu projekcijas uz *kādām* trim ortogonālām asīm ir **vienādi sadalīti** gadījuma lielumi, kuru vidējā vērtība ir 0.

Nekādi citi fizikāli pieņēmumi nav vajadzīgi! Pietiek ar vispārīgām matemātiskām teorēmām, lai no pieņēmumiem 1, 2 izvestu slavenos varbūtību sadalījumus gan molekulu enerģijām, gan molekulu ātrumiem.

Darmua-Skitoviča teorēma (1953.gads) Ja $n > 1$ un X_1, \dots, X_n ir savstarpēji neatkarīgi gadījuma lielumi, un eksistē **nenulles** koeficienti $a_1, \dots, a_n, b_1, \dots, b_n$, kuriem lielumi $Y_1 = a_1 X_1 + \dots + a_n X_n$ un $Y_2 = b_1 X_1 + \dots + b_n X_n$ arī ir neatkarīgi, tad visi lielumi X_1, \dots, X_n normāli sadalīti.

Victor Pavlovich Skitovich (1921-1995), George Darmois (1888-1961, [bio](#))

Uzdevums (paldies P. Ķikustam par ideju). Lai pārvarētu sajūtu “Tā nevar būt!”, pieņemsim, ka X_1, X_2 ir neatkarīgi gadījuma lielumi, kas ir *vienmērīgi sadalīti* segmentā $[0, 1]$. Parādiet, ka ja a, b, c, d ir *nenulles* koeficienti, tad gadījuma lielumi $aX+bY, cX+dY$ **nav** neatkarīgi. [Aplūkojiet varbūtības $P(aX+bY=s), P(cX+dY=t)$, parādiet, ka tās mainās līdz ar s un t . Tātad nav cerību, ka to reizinājums visu laiku būs 1.]

Maksvels sava sadalījuma likuma pirmo izvedumu arī iesāka ar pieņēmumu, ka gāzes molekulu ātrumu projekcijas uz trim perpendikulārām asīm ir neatkarīgas, un liekas, ka viņš zināja, kā Darmua-Skitoviča teorēmā izteiktais efekts darbojas.

Tagad par molekulām. Pieņemsim, ka jebkurā Dekarta koordinātu sistēmā dotās molekulas ātruma vektora \mathbf{v} komponentes v_x, v_y, v_z ir neatkarīgi gadījuma lielumi. Ja koordinātu asis x, y, z pagriežam, tad iegūstam jaunas ātruma komponentes, piemēram:

$$v_x^0 = \frac{1}{3}(2v_x - 2v_y + v_z) \quad ;$$

$$v_y^0 = \frac{1}{3}(v_x + 2v_y + 2v_z) \quad ;$$

$$v_z^0 = \frac{1}{3}(2v_x + v_y - 2v_z) \quad .$$

Tā kā lineārās transformācijas matrica ir unitāra, tad jaunās trīs

koordinātu asis ir ortogonālas. Saskaņā ar mūsu pirmo pieņēmumu tas nozīmē, ka arī komponentes v_x^0, v_y^0, v_z^0 ir neatkarīgi gadījuma lielumi.

No Darmua-Skitoviča teorēmas tad uzreiz seko, ka **molekulas ātruma vektora komponentes v_x, v_y, v_z ir normāli sadalīti gadījuma lielumi.** *Tik vienkārši - citi varianti nemaz nav iespējami!*

Un, ja nu vēl šie trīs normālie sadalījumi ir vienādi un to vidējā vērtība ir 0 (mūsu otrais pieņēmums), tad, apzīmējot to dispersiju ar σ^2 , visi trīs sadalījuma blīvumi būs

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (-\infty < x < +\infty) .$$

Piezīme. Dažos sacerējumos autori dīvainā kārtā labprātāk aplūko nevis pašas ātruma komponentes, bet komponentu garumus, t.i. $|v_x|, |v_y|, |v_z|$. Šo lielumu sadalījuma funkcija ir divreiz lielāka, un vairs nav normāla, sk. zemāk

lemmu 1: $p(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (0 \leq x < +\infty)$. Tā rīkojoties, cilvēkiem paliek

apslēpts **fundamentālais fakts**: visi statistiskie secinājumi par molekulu ātrumiem un enerģijām ir iegūstami tīri matemātiskā ceļā no tā, ka gāzes molekulu ātrumu projekcijas uz ortogonālām koordinātu asīm ir vienādi normāli sadalīti gadījuma lielumi ar vidējo vērtību 0. Arī slavenie enerģijas un ātruma lieluma varbūtību sadalījumi!

Bet vēl fundamentālāks ir šāds fakts: saskaņā ar Darmua-Skitoviča teorēmu, **nav svarīgi, kādi tieši likumi pārvalda gāzes molekulu sadursmes** (Ņūtona mehānika, sadursmju elastības pieņēmums vai jebkādi citi pieņēmumi). Ja vien šie likumi noved pie tā, ka molekulu ātrumu projekcijas uz ortogonālām koordinātu asīm ir neatkarīgi un vienādi sadalīti gadījuma lielumi ar vidējo vērtību 0, tad tālākais seko tīri matemātiskā ceļā – arī slavenie enerģijas un ātruma lieluma varbūtību sadalījumi.

Tātad mazpazīstamā **Darmua-Skitoviča teorēma izsaka fundamentālu dabas likumu.**

1.4. Varbūtību teorijas vairāk un mazāk zināmu rezultātu atkārtojums.

Varbūtību sadalījums un tā blīvuma funkcija

Gadījuma lielumu X , kurš pieņem kā vērtības reālus skaitļus, raksturo tā **varbūtību sadalījums** – funkcija

$$F(x) = P\{-\infty < X < x\} .$$

Parasti šī funkcija ir diferencējama, atvasinājumu $f(x)=F'(x)$ sauc par **sadalījuma blīvumu**, un pašu sadalījuma funkciju var aprēķināt kā:

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(x) dx .$$

Sadalījuma blīvuma funkciju pietiek novērtēt ar precizitāti līdz konstantam reizinātājam $cf(x)$, jo reizinātāja vērtību vienmēr var atrast no nosacījuma

$$\int_{-\infty}^{+\infty} cf(x) dx = 1 .$$

Normālais (Gausa) varbūtību sadalījums

Šis sadalījums izsaka fundamentālu dabas likumu.

Formāli, tā sadalījuma blīvuma funkcija ir (ja vidējā vērtība ir 0, un dispersija ir 1):

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} ,$$

vai precīzāk,

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} ,$$

ja vidējā vērtība ir μ , un dispersija ir σ^2 .

Sk. **Normālais varbūtību sadalījums** (*Normal Distribution*, http://en.wikipedia.org/wiki/Normal_distribution) un **centrālā robežteorēma** (*Central Limit Theorem*, http://en.wikipedia.org/wiki/Central_limit_theorem).

Liekas dīvaini, ka par "normālu" sauc varbūtību sadalījumu, kura blīvuma funkcija ir tik neparasta: $p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}}$. Kur tāda radusies? Kāpēc tā ir tieši tāda?

Pirmkārt, kāpēc te jādala ar $\sqrt{2\pi}$? Tāpēc, ka

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{2}} dx = \sqrt{2\pi}.$$

Tāpēc blīvuma funkcija ar $\sqrt{2\pi}$ ir jāizdala - lai tās integrālis būtu 1.

[Abraham de Moivre](#) (1667-1754), [Pierre-Simon Laplace](#) (1749-1827)

Bet kāpēc $e^{-\frac{x^2}{2}}$? Šī funkcija rodas no t.s. **Muavra-Laplasa robežteorēmas**:

Ja X_1, \dots, X_n, \dots ir neatkarīgi un vienādi sadalīti gadījuma lielumi, kas pieņem vērtības 0, 1, pie tam vērtības 1 varbūtība ir p ($0 < p < 1$), tad, ja n tiecas uz bezgalību, tad (centrētās un normētās) summas

$$\frac{X_1 + \dots + X_n - np}{\sqrt{np(1-p)}}$$

varbūtību blīvuma funkcija tiecas uz funkciju $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}}$.

Šeit: $E(X_i) = p$, $D(X_i) = p(1-p)$, $E(X_1 + \dots + X_n) = np$, $D(X_1 + \dots + X_n) = np(1-p)$.

Tas nozīmē, ka dīvainā funkcija $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}}$ **izsaka**

fundamentālu dabas likumu!

Muavra-Laplasa robežteorēmu var vispārināt gadījuma lielumiem, kas pieņem ne tikai vērtības 0, 1. Tādā veidā mēs iegūsim t.s. **centrālo robežteorēmu**:

Ja X_1, \dots, X_n, \dots ir neatkarīgi un vienādi sadalīti gadījuma lielumi, ar vidējo vērtību μ un dispersiju σ^2 , tad, ja n tiecas uz bezgalību, tad centrētās un normētās summas

$$\frac{X_1 + \dots + X_n - n\mu}{\sqrt{n\sigma^2}}$$

varbūtību blīvuma funkcija tiecas uz funkciju $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}}$.

Praktisks secinājums. Liela n (aprēķini veikti ar WolframAlpha):

$$P(|X_1 + \dots + X_n - n\mu| \leq 6\sqrt{n\sigma^2}) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-6}^{+6} e^{-\frac{x^2}{2}} dx \approx 0.999999998 .$$

Šī teorēma vēl vairāk nostiprina normālā sadalījuma kā fundamentāla dabas likuma reputāciju: ja summējam jebkādos neatkarīgus vienādi sadalītus "nejaušus faktoros", tad lai kāda arī nebūtu faktoru sadalījuma funkcija, šo faktoru **summa** "uzvedīsies" kā normāli sadalīts gadījuma lielums! T.i. summējoties "gandrīz jebkam", veidojas normālais varbūtību sadalījums!

No X varbūtību sadalījuma iegūstam cX sadalījumu

Lemma 0. Ja $c > 0$ un lieluma X sadalījuma blīvuma funkcija ir $p(x)$, tad lieluma cX sadalījuma blīvums ir $\frac{1}{c} p\left(\frac{x}{c}\right)$. Vidējās vērtības: $E(cX) = cE(x)$, dispersija: $D(cX) = c^2 D(x)$.

Pierādījums.

$$P\{x/c < X < (x+dx)/c\}/dx = P\{x/c < X < (x/c + dx/c)\}/dx \approx \frac{1}{c} p\left(\frac{x}{c}\right).$$

Ja $dx \rightarrow 0$, tad šīs izteiksmes vērtība tiecas uz $\frac{1}{c} p\left(\frac{x}{c}\right)$. Q.E.D.

No X varbūtību sadalījuma iegūstam $|X|$ sadalījumu

Lemma 1. Ja lieluma X sadalījuma blīvuma funkcija ir $p(x)$, tad lieluma $|X|$ sadalījuma blīvums ir 0, ja $x < 0$, un $p(x) + p(-x)$, ja $x \geq 0$. Ja $p(x)$ ir simetriska funkcija, t.i. $p(-x) = p(x)$, tad $|X|$ sadalījuma blīvums ir $2p(x)$. Vidējās vērtības: $E(|X|) \neq |E(X)|$ gandrīz vienmēr!

Pierādījums. Negatīvas vērtības lielums $|X|$ pieņemt nevar. Savukārt, ja $x \geq 0$, tad $x < |X| < x + dx$ tad un tikai tad, ja $x < X < x + dx$ vai $-x - dx < X < -x$. Pirmā notikuma varbūtība ir $p(x)dx$, otrā – $p(-x)dx$, kopā $(p(x) + p(-x))dz$. Q.E.D.

No X varbūtību sadalījuma iegūstam X^2 sadalījumu

Lemma 2. Ja lieluma X sadalījuma blīvuma funkcija ir $p(x)$, tad lieluma X^2 sadalījuma blīvums ir 0, ja $x < 0$, un $\frac{p(\sqrt{x}) + p(-\sqrt{x})}{2\sqrt{x}}$, ja $x \geq 0$. Ja $p(x)$ ir simetriska funkcija, t.i. $p(-x) = p(x)$, tad X^2 sadalījuma blīvums ir $\frac{p(\sqrt{x})}{\sqrt{x}}$. Vidējās vērtības: $E(X^2) \neq E(X)^2$ gandrīz vienmēr!

Pierādījums. Lieluma X^2 vērtība x var rasties no lieluma X vērtībām \sqrt{x} un $-\sqrt{x}$.

$$P\{x < X^2 < x + dx\}/dx = P\{\sqrt{x} < X < \sqrt{x+dx}\}/dx + P\{-\sqrt{x+dx} < X < -\sqrt{x}\}/dx;$$

Pirmais saskaitāmais:

$$P\{\sqrt{x} < X < \sqrt{x+dx}\}/dx = P\{\sqrt{x} < X < \sqrt{x} + \sqrt{x+dx} - \sqrt{x}\}/dx =$$

$$\frac{P(\sqrt{x} < X < \sqrt{x} + \frac{dx}{\sqrt{x+dx+\sqrt{x}}})}{dx} .$$

Ja $dx \rightarrow 0$, tad šīs izteiksmes vērtība tiecas uz $\frac{p(\sqrt{x})}{2\sqrt{x}}$. Līdzīgi, otrais saskaitāmais tiecas uz $\frac{p(-\sqrt{x})}{2\sqrt{x}}$, tātad kopā sanāk $\frac{p(\sqrt{x})+p(-\sqrt{x})}{2\sqrt{x}}$.

Pretpiemērs vidējām vērtībām (detaļas sk. zemāk): trīsdimensiju ideālas gāzes molekulas ātruma lielumam v :
 $E(v) = 2\sigma\sqrt{\frac{2}{\pi}}$; $E(v)^2 = \frac{8}{\pi}\sigma^2 \approx 2.55\sigma^2$; $E(v^2) = 3\sigma^2$. Q.E.D.

No X varbūtību sadalījuma iegūstam \sqrt{X} sadalījumu

Lemma 3. Ja nenegatīva gadījuma lieluma X sadalījuma blīvuma funkcija ir $p(x)$, tad (arī nenegatīvā) lieluma \sqrt{X} sadalījuma blīvums ir $2xp(x^2)$. Vidējās vērtības: $E(\sqrt{X}) \neq \sqrt{E(X)}$ gandrīz vienmēr!

Pierādījums.

$$P\{x < \sqrt{X} < x+dx\}/b = P\{x^2 < X < (x+dx)^2\}/dx = \\ P\{x^2 < X < x^2+2xdx+dx^2\}/dx.$$

Ja $dx \rightarrow 0$, tad šīs izteiksmes vērtība tiecas uz $2xf(x^2)$.

Pretpiemērs vidējām vērtībām (detaļas sk. zemāk): trīsdimensiju ideālas gāzes molekulas ātruma lielumam v :
 $E(v^2) = 3\sigma^2$; $\sqrt{E(v^2)} = \sqrt{3}\sigma \approx 1.73\sigma$; $E(v) = 2\sigma\sqrt{\frac{2}{\pi}} \approx 1.60\sigma$. Q.E.D.

No X, Y varbūtību sadalījumiem iegūstam $X+Y$ sadalījumu

Lemma 4. Ja divu *neatkarīgu* gadījuma lielumu X, Y sadalījumu blīvumi ir $f(x), g(x)$, tad summas $X+Y$ sadalījuma

blīvums ir abu blīvumu konvolūcija:

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x-y)dy .$$

Lemma 4'. Ja *neatkarīgu* gadījuma lielumu X, Y, Z sadalījumu blīvumi ir $f(x), g(x), h(x)$, tad summas $X+Y+Z$ sadalījuma blīvums ir konvolūcija:

$$k(x) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(z)h(x-y-z)dydz .$$

Gadījuma lielumu summas vidējā vērtība, protams, vienmēr ir saskaitāmo vidējo vērtību summa. Dispersijai – tas pats, bet tikai, ja lielumi ir statistiski neatkarīgi.

1.4A. Lemmu 0-4' lietojumi gāzu kinētiskajā teorijā.

Kā redzam, aplūkojot šīs lemmas, tad ja mums ir zināms, ka molekulas ātruma komponentes v_x, v_y, v_z ir neatkarīgi gadījuma lielumi, un ir zināmi to varbūtību sadalījumi, tad molekulas *kinētiskās enerģijas* $\frac{1}{2}m_i(v_x^2+v_y^2+v_z^2)$ varbūtību sadalījums un *ātruma absolūtā lieluma* $v=\sqrt{v_x^2+v_y^2+v_z^2}$ varbūtību sadalījums ir iegūstami bez jebkādiem papildus fizikāliem pieņēmumiem – viss seko jau no attiecīgās matemātikas – no mūsu lemmām 0-4'.

No šī viedokļa **slavenie Bolcmana un Maksvela varbūtību sadalījumi molekulu enerģijām un ātrumu lielumiem nebūt nav paši fundamentālākie gāzu kinētiskās teorijas likumi** – to pamatā ir fundamentālāks likums: gāzes molekulas ātruma komponentes ir statistiski neatkarīgas un tām ir vienādi normālie varbūtību sadalījumi ar centru 0. **Savukārt, šie likumi ir samērā maz atkarīgi no Ņūtona likumiem – sk. augstāk – Darmua-Skitoviča teorēmu.**

Šis “plāns” ir realizēts sekojošajā pamatteorēmā, tās apgalvojums sastāv no punktiem a)-f).

Teorēmā figurē gāzes molekulas ātruma komponentes v_x varbūtību sadalījuma dispersija σ^2 . Nākamajās nodaļas aplūkotajos gāzu modeļos šī dispersija tiks izteikta kā:

$$\sigma^2 = \frac{2e'}{m},$$

kur e' – gāzes molekulas vienas brīvības pakāpes vidējā (translācijas) kinētiskā enerģija, t.i. piemēram, trīsdimensiju gāzei:

$$e' = \frac{E}{3n},$$

kur E ir gāzes molekulu kopējā (translācijas) kinētiskā

enerģija. Fiziķi e' vietā raksta $\frac{1}{2}kT$, tāpēc viņiem:

$$\sigma^2 = \frac{kT}{m}.$$

Pamatteorēma. Pieņemsim, ka vienas-, divu- vai trīsdimensiju gāzei molekulas ātruma \mathbf{v} komponentes v_x , v_y , v_z ir neatkarīgi un normāli sadalīti lielumi ar vidējo vērtību 0 un dispersiju σ^2 . Tad:

a) **Komponentu absolūto lielumu** $|v_x|$, $|v_y|$, $|v_z|$ sadalījumu blīvums ir:

$$p(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } \sigma\sqrt{\frac{2}{\pi}}, \text{ dispersija } \sigma^2(1 - \frac{2}{\pi})).$$

Viendimensiju gāzei tas ir arī Maksvela-Bolcmana sadalījuma analogs molekulas ātruma lielumam.

Pierādījums. $p(x)$ formula seko no lemmas 1, vidējās vērtības formula – no:

$$\int_0^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = \sqrt{2\pi\sigma^2},$$

dispersijas formula – no $D(|X|) = E(X^2) - E(|X|)^2$, kur $E(X^2) = \sigma^2$, sk. punktu b).

b) **Ātruma komponentu kvadrātu** v_x^2, v_y^2, v_z^2 sadalījumu blīvums ir:

$$p(x) = \sqrt{\frac{1}{2\pi\sigma^2}} \frac{1}{\sqrt{x}} e^{-\frac{x}{2\sigma^2}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } \sigma^2).$$

[Ievērosim, ka šeit $e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$ vietā figurē $e^{-\frac{x}{2\sigma^2}}$!] **Viendimensiju gāzes tas ir arī ātruma kvadrāta** $v^2 = v_x^2$ sadalījuma blīvums.

Pierādījums. $p(x)$ formula seko no lemmas 2, vidējās vērtības formula – no (integrālus aprēķinām ar WolframAlpha):

$$\int_0^{+\infty} \sqrt{x} e^{-\frac{x}{2\sigma^2}} = \sigma^3 \sqrt{2\pi}.$$

b1) **Molekulas vienas brīvības pakāpes enerģija.** Ja molekulas masa ir m , tad tās vienas brīvības pakāpes kinētiskā enerģijas $\frac{1}{2} m v_x^2, \frac{1}{2} m v_y^2, \frac{1}{2} m v_z^2$ sadalījuma blīvums ir:

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{m\sigma^2}} \frac{1}{\sqrt{x}} e^{-\frac{x}{m\sigma^2}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } \frac{1}{2} m \sigma^2).$$

Viendimensiju gāzei tas ir arī sadalījuma blīvums molekulas enerģijai.

Pierādījums. Saskaņā ar lemmu 0 ar $c = (1/2)m$, un šīs teorēmas punktu b):

$$p(x) = \frac{2}{m} f\left(\frac{2x}{m}\right) = \frac{2}{m} \sqrt{\frac{1}{2\pi\sigma^2}} \sqrt{\frac{m}{2x}} e^{-\frac{x}{m\sigma^2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{m\sigma^2}} \frac{1}{\sqrt{x}} e^{-\frac{x}{m\sigma^2}}.$$

Vidējo vērtību iegūstam no integrāļa, ko aprēķinām ar WolframAlpha:

$$\int_0^{+\infty} \sqrt{x} e^{-\frac{x}{m\sigma^2}} = \sigma^3 \frac{\sqrt{\pi}}{2} m^{\frac{3}{2}}. \text{ Q.E.D.}$$

c) **Trīsdimensiju gāzei ātruma kvadrāta** $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ sadalījuma blīvums ir

$$p(x) = \frac{1}{\sigma^3 \sqrt{2\pi}} \sqrt{x} e^{-\frac{x}{2\sigma^2}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } 3\sigma^2).$$

Pierādījums. $p(x)$ formula seko no lemmas 4':

$$p(x) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2}\right)^{3/2} \int_0^{y+z < x} e^{-\frac{y}{2\sigma^2}} e^{-\frac{z}{2\sigma^2}} e^{-\frac{x-y-z}{2\sigma^2}} \frac{1}{\sqrt{yz(x-y-z)}} dy dz;$$

$$p(x) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{x}{2\sigma^2}} \int_0^{y+z < x} \frac{dy dz}{\sqrt{yz(x-y-z)}}.$$

Tā kā pēdējā integrāļa vērtība ir $2\pi\sqrt{x}$, tad:

$$p(x) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{x}{2\sigma^2}} 2\pi\sqrt{x} = \frac{1}{\sigma^3 \sqrt{2\pi}} \sqrt{x} e^{-\frac{x}{2\sigma^2}}.$$

Vidējās vērtības un dispersijas formulas seko no $E(X+Y+Z) = E(X) + E(Y) + E(Z)$. Q.E.D.

d) **Ātruma divu komponentu kvadrātu** summām $v_x^2 + v_y^2$, $v_x^2 + v_z^2$, $v_y^2 + v_z^2$ sadalījumu blīvums ir

$$p(x) = \frac{1}{2\sigma^2} e^{-\frac{x}{2\sigma^2}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } 2\sigma^2).$$

Divdimensiju gāzei tas ir arī ātruma kvadrāta $v^2 = v_x^2 + v_y^2$

sadalījuma blīvums.

Pierādījums. $p(x)$ formula seko no lemmas 4:

$$p(x) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \int_0^x e^{-\frac{y}{2\sigma^2}} e^{-\frac{x-y}{2\sigma^2}} \frac{1}{\sqrt{y(x-y)}} dy ;$$

$$p(x) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{x}{2\sigma^2}} \int_0^x \frac{dy}{\sqrt{y(x-y)}} = \frac{1}{2\sigma^2} e^{-\frac{x}{2\sigma^2}} ,$$

jo pēdējā integrāļa vērtība ir π .

e) **Molekulas enerģija trīsdimensiju gāzei.** Ja molekulas masa ir m , tad tās (translācijas) kinētiskā enerģijas $\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ sadalījuma blīvums ir:

$$p(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{m\sigma^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{x} e^{-\frac{x}{m\sigma^2}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } \frac{3}{2}m\sigma^2).$$

Pierādījums. Saskaņā ar lemmu 0 un šīs teorēmas punktu c):

$$p(x) = \frac{2}{m} f\left(\frac{2x}{m}\right) = \frac{2}{m\sigma^3 \sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2x}{m}} e^{-\frac{x}{m\sigma^2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{m\sigma^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{x} e^{-\frac{x}{m\sigma^2}} .$$

e1) **Molekulas enerģija divdimensiju gāzei.** Ja molekulas masa ir m , tad tās (translācijas) kinētiskā enerģijas $\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2)$ sadalījuma blīvums ir:

$$p(x) = \frac{1}{m\sigma^2} e^{-\frac{x}{m\sigma^2}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } m\sigma^2).$$

Pierādījums. Saskaņā ar lemmu 0 un šīs teorēmas punktu d):

$$p(x) = \frac{2}{m} f\left(\frac{2x}{m}\right) = \frac{2}{m} \frac{1}{2\sigma^2} e^{-\frac{x}{m\sigma^2}} = \frac{1}{m\sigma^2} e^{-\frac{x}{m\sigma^2}} .$$

f) **Molekulas ātruma lielums: Maksvela-Bolcmana**

sadalījuma analogs divdimensiju gāzei. Molekulas ātruma absolūtā lieluma $\sqrt{v_x^2 + v_y^2}$ sadalījuma blīvums ir:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma^2} x e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } \sigma \sqrt{\frac{\pi}{2}}, \text{ dispersija } \sigma^2(2 - \frac{\pi}{2})).$$

Pierādījums. Saskaņā ar lemmu 3 un šīs teorēmas punktu c):

$$p(x) = 2xf(x^2) = \frac{2x}{2\sigma^2} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} = \frac{1}{\sigma^2} x e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}.$$

Ātruma vidējās vērtības aprēķinam mums būs vajadzīgs integrālis (integrālus aprēķinām ar WolframAlpha):

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sigma^3.$$

Tātad ātruma vidējā vērtība ir $\sigma \sqrt{\frac{\pi}{2}}$. Dispersija:

$$D(\sqrt{X}) = E(X) - E(\sqrt{X})^2 = 2\sigma^2 - \sigma^2 \frac{\pi}{2} = \sigma^2(2 - \frac{\pi}{2}).$$

Q.E.D.

f₁) **Molekulas ātruma lielums: Maksvela-Bolcmana sadalījums trīsdimensiju gāzei.** Molekulas ātruma absolūtā lieluma $\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ sadalījuma blīvums ir:

$$p(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sigma^3} x^2 e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } 2\sigma \sqrt{\frac{2}{\pi}}, \text{ dispersija } \sigma^2(3 - \frac{8}{\pi})).$$

Pierādījums. Saskaņā ar lemmu 3 un šīs teorēmas punktu d):

$$p(x) = 2xf(x^2) = \frac{2x}{\sigma^3 \sqrt{2\pi}} x e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sigma^3} x^2 e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}.$$

Ātruma vidējās vērtības aprēķinam mums būs vajadzīgs integrālis (integrāļus aprēķinām ar WolframAlpha):

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = 2\sigma^4 .$$

Tātad ātruma vidējā vērtība ir $2\sigma\sqrt{\frac{2}{\pi}}$. Dispersija:

$$D(\sqrt{X}) = E(X) - E(\sqrt{X})^2 = 3\sigma^2 - 4\sigma^2 \frac{2}{\pi} = \sigma^2 \left(3 - \frac{8}{\pi}\right) .$$

Q.E.D.

Nākamajās nodaļās aplūkotajos gāzu modeļos mums būs:

$$\sigma^2 = \frac{2e'}{m} , \text{ vai – fiziķiem: } \sigma^2 = \frac{kT}{m} .$$

kur e' – gāzes molekulas vienas brīvības pakāpes vidējā (translācijas) kinētiskā enerģija, t.i. piemēram, trīsdimensiju gāzei:

$$e' = \frac{E}{3n} , \text{ kur } E \text{ ir gāzes molekulu kopējā (translācijas) kinētiskā}$$

enerģija. Tādā veidā varam iegūt – tai skaitā – slavenos Maksvela un Bolcmana varbūtību sadalījumus trīsdimensiju gāzes molekulas enerģijai un ātruma lielumam, sk. Wikipedia: [Maxwell-Boltzmann distribution](#).

Viendimensiju gāzei:

molekulas enerģijai:

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{2e'}} \frac{1}{\sqrt{x}} e^{-\frac{x}{2e'}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } e');$$

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{kT}} \frac{1}{\sqrt{x}} e^{-\frac{x}{kT}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } \frac{1}{2} kT);$$

molekulas ātruma lielumam:

$$p(x) = \sqrt{\frac{m}{\pi e'}} e^{-\frac{mx^2}{4e'}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } 2\sqrt{\frac{e'}{\pi m}} , \text{ dispersija}$$

$$\frac{2e'}{m} \left(1 - \frac{2}{\pi}\right) ;$$

$$p(x) = \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}} e^{-\frac{mx^2}{2kT}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}, \text{ dispersija}$$

$$\frac{kT}{m} \left(1 - \frac{2}{\pi}\right) .$$

Divdimensiju gāzei:

molekulas enerģijai:

$$p(x) = \frac{1}{2e'} e^{-\frac{x}{2e'}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } 2e');$$

$$p(x) = \frac{1}{kT} e^{-\frac{x}{kT}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } kT);$$

molekulas ātruma lielumam:

$$c) \quad p(x) = \frac{m}{2e'} x e^{-\frac{mx^2}{4e'}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } \sqrt{\frac{\pi e'}{m}}, \text{ dispersija}$$

$$\frac{2e'}{m} \left(2 - \frac{\pi}{2}\right));$$

$$ci) \quad p(x) = \frac{m}{kT} x e^{-\frac{mx^2}{2kT}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}, \text{ dispersija}$$

$$\frac{kT}{m} \left(2 - \frac{\pi}{2}\right)).$$

Trīsdimensiju gāzei:

molekulas enerģijai:

$$p(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{x} e^{-\frac{x}{2e'}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } 3e');$$

$$p(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{x} e^{-\frac{x}{kT}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } \frac{3}{2} kT);$$

molekulas ātruma lielumam:

$$p(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{2e'}\right)^{\frac{3}{2}} x^2 e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } 4\sqrt{\frac{e'}{\pi m}},$$

$$\text{dispersija } \frac{2e'}{m} \left(3 - \frac{8}{\pi}\right));$$

$$p(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} x^2 e^{-\frac{mx^2}{2kT}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}},$$

$$\text{dispersija } \frac{kT}{m} \left(3 - \frac{8}{\pi}\right).$$

1.5. Elipsoīda tilpums vairāk-dimensiju telpā

Literatūrā to gan parasti sauc par hiper-elipsoīdu un tā vienādojums s dimensiju telpā ir:

$$\sum_{i=1}^s c_i x_i^2 \leq a,$$

kur a un visi c_i ir pozitīvi skaitļi. Pie $s=1$ tas ir segments $|x_1| \leq \sqrt{a}$, pie $s=2$ – elipse, tālāk sākas elipsoīdi un hiper-elipsoīdi.

Ja $a=R^2$ un visi $c_i=1$, tad iegūstam hiper-sfēru (vai vienkārši – s -dimensiju sfēru) ar rādiusu R :

$$\sum_{i=1}^s x_i^2 \leq R^2,$$

un tās tilpums ir $\frac{\pi^{\frac{s}{2}}}{\Gamma(\frac{s}{2}+1)} R^s$. Pie $s=2$ sanāk riņķa laukums:

$$\frac{\pi}{\Gamma(2)} R^2 = \pi R^2, \text{ bet pie } s=1: \frac{\sqrt{\pi}}{\Gamma(\frac{3}{2})} R = 2R, \text{ t.i. nogriežņa } [-R, +R]$$

garums.

Elipsoīda tilpums ir jāreķina kā integrālis $\int dV$ apgabalā, ko uzdod elipsoīda vienādojums. Ja aizvietojam visus $x_i = \frac{y_i}{\sqrt{c_i}}$, tad:

$$\int dV = \frac{1}{\sqrt{\prod_{i=1}^s c_i}} \int dV_1,$$

kur otrais integrālis jau ir jāreķina sfērā ar rādiusu \sqrt{a} . Tāpēc mūsu elipsoīda tilpums ir

$$\frac{1}{\sqrt{\prod_{i=1}^s c_i}} \frac{\pi^{\frac{s}{2}}}{\Gamma(\frac{s}{2} + 1)} a^{\frac{s}{2}} = \frac{1}{\Gamma(\frac{s}{2} + 1)} \sqrt{\prod_{i=1}^s \frac{\pi}{c_i}} a^{\frac{s}{2}} = G(s) \sqrt{\prod_{i=1}^s \frac{1}{c_i}} a^{\frac{s}{2}},$$

kur $G(s)$ ir atkarīgs tikai no s .

1.6. Eksponentfunkcijas īpašības

Visiem zināms, ka pie fiksētiem x, b :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{n}\right)^{bn} = e^{-bx}.$$

Kā redzēsīm 2.nodaļā, šī teorēma tiek izmantota gāzu kinētiskās teorijas modeļos, izteiksmi $\left(1 - \frac{x}{n}\right)^{bn}$ aizvietojo ar e^{-bx} . Liela molekulu skaita n gadījumā tādā veidā var iegūt slavenos Maksvela-Bolcmana varbūtību sadalījumus vienas molekulas enerģijai ($p(x) \sim \sqrt{x} e^{-Dx}$) un ātruma lielumam ($p(v) \sim v^2 e^{-Dv^2}$).

Lai varētu precīzi izvērtēt šo izdarību matemātisko pusi, mums būs

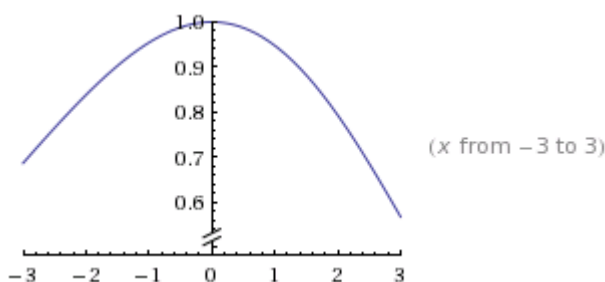
vajadzīgs pēc iespējas precīzāks novērtējums attiecībai

$$\frac{\left(1 - \frac{x}{n}\right)^n}{e^{-x}},$$

kas apliecinātu ne tikai to, ka lielam n (piemēram, $n=10^{22}$) tā ir “tuvu 1”, bet parādītu, *cik tieši* tuvu 1 tā ir pie dotajām n un x vērtībām.

Vispirms izpētīsim situāciju ar [WolframAlpha](#) palīdzību, un pēc tam visus konstatētos faktus pierādīsim.

Ja ar *WolframAlpha* aplūkojam funkcijas $f(n, x) = \left(1 - \frac{x}{n}\right)^n e^x$ grafiku, piemēram, pie $n=10$:



tad varam ievērot, ka šī funkcija kopumā “enerģiski” *dilst* no vērtības 1 pie $x=0$ līdz vērtībai 0 pie $x=n$. Tas nozīmē, ka ja $0 < x < n$, tad $\left(1 - \frac{x}{n}\right)^n e^x < 1$, t.i.

$$\left(1 - \frac{x}{n}\right)^n < e^{-x}. \quad (*)$$

Redzam arī, ka $\left(1 - \frac{x}{n}\right)^n e^x$ ir tuvu 1 tikai *mazām* $x > 0$ vērtībām, un lielākiem x izteiksmes $\left(1 - \frac{x}{n}\right)^n$ vērtība ir vairākas reizes mazāka par e^{-x} , tāpēc tādos gadījumos $\left(1 - \frac{x}{n}\right)^{bn}$ aizstāšana ar e^{-bx} nebūs pieļaujama. Vienīgais, uz ko var droši paļauties – ka

$(1 - \frac{x}{n})^{bn}$ būs mazāks par e^{-bx} .

Izpētīsim situāciju precīzāk.

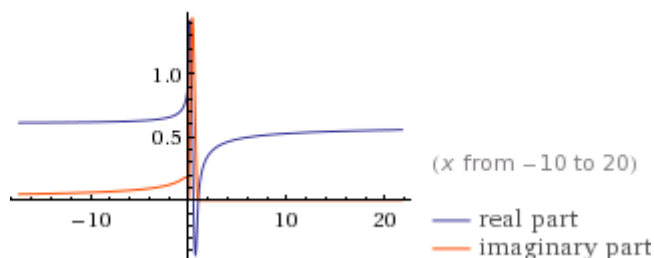
Lai iegūtu $f(n, x)$ apakšējo novērtējumu maziem $x > 0$ (maziem – salīdzinot ar n), aplūkosim intervālu $0 < x < n^a$ dažādām kāpinātāja a vērtībām ($0 < a < 1$). Tā kā $f(n, x)$ dilst, tad šajā intervālā, $f(n, x) < f(n, n^a)$, un tāpēc mums vajadzēs papētīt funkciju:

$$f(n, n^a) = \left(1 - \frac{n^a}{n}\right)^n e^{n^a}.$$

Ja ņemam $a = \frac{1}{2}$, un ar *WolframAlpha* aplūkojam funkcijas

$$f(n, \sqrt{n}) = \left(1 - \frac{\sqrt{n}}{n}\right)^n e^{\sqrt{n}}$$

grafiku:



tad redzam, ka $f(n, \sqrt{n})$ aug līdz ar n , un (apgalvo *WolframAlpha*):

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} f(n, \sqrt{n}) = \frac{1}{\sqrt{e}} \approx 0.6065... \quad (**)$$

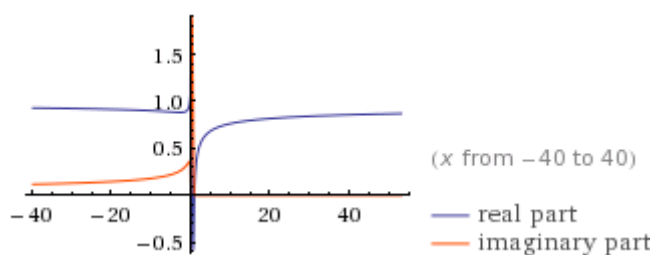
Tas nozīmē, ka ja $x \geq \sqrt{n}$, tad $f(n, x) < f(n, n^a) < 0.61$, tātad:

$$\left(1 - \frac{\sqrt{n}}{n}\right)^n < 0.61 e^{-x}.$$

Secinājums 1. Pie $x \geq \sqrt{n}$, $(1 - \frac{x}{n})^{bn}$ aizvietošana ar e^{-bx} nav pieļaujama.

Savukārt, ja $a < \frac{1}{2}$, piemēram, $a = 0.48$ vai $a = \frac{1}{3}$;

$$f(n, n^{\frac{1}{3}}) = (1 - \frac{n^{\frac{1}{3}}}{n})^n e^{n^{\frac{1}{3}}} :$$



tad redzam, ka $f(n, n^a)$ tāpat aug līdz ar n , bet toties (apgalvo *WolframAlpha*):

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} f(n, n^a) = 1 \quad (***)$$

Tāpat ar *WolframAlpha* varam aprēķināt, ka $f(10^{12}, 10^4) = 0.999950001\dots$. Tas nozīmē, ka ja $n > 10^{12}$; $0 < x < n^{1/3}$, tad:

$$(1 - \frac{x}{n})^n e^x = f(n, x) > f(n, n^{\frac{1}{3}}) > f(10^{12}, 10^4) > 0.999950001\dots$$

Secinājums 2. a) Ja $n > 0$; $0 < x < n$ tad:

$$(1 - \frac{x}{n})^n < e^{-x} ; \quad (1 - \frac{x}{n})^{\frac{3}{2}n} < e^{-\frac{3}{2}x} .$$

b) Ja $n > 10^{12}$; $0 < x < n^{1/3}$ tad:

$$(0.999950001\dots) e^{-x} < (1 - \frac{x}{n})^n ; \quad (1 - 74 \cdot 10^{-6}) e^{-\frac{3}{2}x} < (1 - \frac{x}{n})^{\frac{3}{2}n} .$$

Ar šī rezultāta palīdzību mēs turpmākajās nodaļās pamatosim

izteiksmju $(1 - \frac{x}{n})^{bn}$ aizvietošanu ar e^{-bx} :

Tagad pierādīsim visas ar *WolframAlpha* konstatētās sakarības. Ērtāk ir pētīt nevis funkciju $f(n, x) = (1 - \frac{x}{n})^n e^x$, bet tās naturālo logaritmu:

$$\ln f(n, x) = n \ln(1 - \frac{x}{n}) + x ;$$

$$\frac{\partial \ln f(n, x)}{\partial x} = n \frac{1}{1 - \frac{x}{n}} \left(-\frac{1}{n}\right) + 1 = -\frac{x}{n-x} .$$

Redzam, ka pie $0 < x < n$ atvasinājums ir negatīvs, tātad $\ln f(n, x)$ un $f(n, x)$ šajā intervālā *dilst*, tāpēc te $\ln f(n, x) < 0$ un $f(n, x) < 1$, kas pierāda (*).

Kā zināms, ja $0 < y < 1$, tad:

$$\ln(1 - y) = -y - \frac{y^2}{2} - \frac{y^3}{3} - \frac{y^4}{4} - \dots .$$

Tātad, ja $0 < x \leq n^a$ ($0 < a < 1$), tad zemāk redzamās rindas visas konverģē un:

$$\ln f(n, x) = -\frac{1}{2} \frac{x^2}{n} - \frac{1}{3} \frac{x^3}{n^2} - \frac{1}{4} \frac{x^4}{n^3} - \dots ;$$

$$\ln f(n, \sqrt{n}) = -\frac{1}{2} - \frac{1}{3} n^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{4} n^{-1} - \dots ;$$

$$a < \frac{1}{2} : \ln f(n, n^a) = -\frac{1}{2} n^{2(a-\frac{1}{2})} - \frac{1}{3} n^{3(a-\frac{2}{3})} - \frac{1}{4} n^{4(a-\frac{3}{4})} - \dots .$$

Otrā rinda pierāda, ka $\ln f(n, \sqrt{n})$ un tātad arī $f(n, \sqrt{n})$ *aug* līdz ar n , un ka $f(n, \sqrt{n})$ robeža ir $\frac{1}{\sqrt{e}}$, kā to apgalvo (**).

Trešā rinda pierāda, ka ja $a < \frac{1}{2}$, tad $f(n, n^a)$ arī aug līdz ar n , bet šajā gadījumā $f(n, n^a)$ robeža ir 1, kā to apgalvo (***)

1.7. Dažādas formulas

Tās mums būs svarīgas turpmākajās nodaļās.

1. Šo nevajag????????? Integrālis $\int_0^a \sqrt{x} e^{-rx} dx$ ($a > 0$, $r > 0$).

Vispirms aprēķinām ar *WolframAlpha*:

$$\int_0^a \sqrt{x} e^{-rx} dx = \frac{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\sqrt{ar})}{2r^{\frac{3}{2}}} - \frac{\sqrt{a} e^{-ar}}{r} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} r^{-\frac{3}{2}} (\operatorname{erf}(\sqrt{ar}) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{ar} e^{-ar})$$

;

$$\int_0^{+\infty} \sqrt{x} e^{-rx} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} r^{-\frac{3}{2}}.$$

Pieņemsim, ka pirmo integrāli mums gribas aizstāt ar otro. Cik lielu kļūdu tas var radīt?

Ja lielums ar ir kaut cik liels, tad $\operatorname{erf}(\sqrt{ar})$ ir ļoti tuvu 1, bet atņemamā izteiksme ir ļoti tuvu 0. Tiešām, (atkal ar *WolframAlpha*) ja $ar > 32$, tad $1 - 10^{-15} < \operatorname{erf}(\sqrt{ar}) < 1$, un ja $ar > 37$, tad $0 < \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{ar} e^{-ar} < 10^{-15}$, tātad:

Secinājums 3. Ja $ar > 37$, tad

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} r^{-\frac{3}{2}} (1 - 2 \cdot 10^{-15}) < \int_0^a \sqrt{x} e^{-rx} dx < \frac{\sqrt{\pi}}{2} r^{-\frac{3}{2}}.$$

Redzam, ka funkcijai $\sqrt{x} e^{-rx}$ integrāciju no 0 līdz a varam uzreiz aizstāt ar integrāciju no 0 līdz $+\infty$, praktiski neietekmējot rezultāta precizitāti.

$$2. \text{ Izteiksme } n^\alpha \int_{n^{-\beta}}^1 (1-x)^{\gamma n - \delta} dx; 0 < \beta < 1; \gamma > 0 .$$

Vispirms – pavisam elementārs integrālis ($0 < b < 1$):

$$\int_b^1 (1-x)^c dx = \frac{(1-b)^{c+1}}{c+1} .$$

Tātad mūsu gadījumā (pieņemsim, ka n jau ir tik liels, ka $\gamma n + \delta + 1 > 0$):

$$n^\alpha \int_{n^{-\beta}}^1 (1-x)^{\gamma n + \delta} dx = n^\alpha \frac{(1-n^{-\beta})^{\gamma n + \delta + 1}}{\gamma n + \delta + 1} .$$

Eksperimentējot ar *WolframAlpha*, redzam labās puses izteiksme tiecas uz 0 kā $O(n^\alpha e^{-n})$. Tāpēc parādīsim, ka ja $\beta < 1$, tad pietiekami lieliem n šī izteiksme dilst un tiecas uz 0. Ņemam izteiksmes logaritmu:

$$L(n) = \alpha \ln n - \ln(\gamma n + \delta + 1) + (\gamma n + \delta + 1) \ln(1 - n^{-\beta}) ,$$

un atvasinām to pēc n :

$$L'(n) = \frac{\alpha}{n} - \frac{\gamma}{\gamma n + \delta + 1} + \gamma \ln(1 - n^{-\beta}) + (\gamma n + \delta + 1) \frac{\beta n^{-1-\beta}}{1 - n^{-\beta}} .$$

Ja $0 < x < 1$, tad $\ln(1-x) < -x$, tātad:

$$L'(n) < \frac{\alpha}{n} - \frac{\gamma}{\gamma n + \delta + 1} - \gamma n^{-\beta} + \gamma \beta \frac{n^{-\beta}}{1 - n^{-\beta}} + (\delta + 1) \beta \frac{n^{-1-\beta}}{1 - n^{-\beta}} .$$

Tā kā $\beta < 1$, tad “toni” nosaka trešais saskaitāmais, kurš ir negatīvs un tiecas uz 0 lēnāk nekā pārējie saskaitāmie. Tāpēc pietiekami lieliem n , $L'(n) < 0$, un tātad mūsu sākotnējā izteiksme dilst (un tiecas uz 0 – jo tā dilst arī $\alpha+1$ gadījumā, tātad α gadījuma

tā tiecas uz 0 ne lēnāk par $O(n^{-1})$. Novērtēsim, cik lielam ir jābūt n , lai “process sāktos”.

Ja n ir tik liels, ka $1 - n^{-\beta} > \beta\psi; \psi > 1$, t.i. $n^{-\beta} < 1 - \beta\psi$, tad:

$$L'(n) < \alpha n^{-1} - \gamma n^{-\beta} + \frac{\gamma}{\psi} n^{-\beta} + \frac{|\delta+1|}{\psi} n^{-1} = \left(\alpha + \frac{|\delta+1|}{\psi}\right) n^{-1} - \gamma \left(1 - \frac{1}{\psi}\right) n^{-\beta}$$

Tātad ja n ir tik liels, ka $n^{1-\beta} > \frac{\alpha\psi + |\delta+1|}{\psi-1}$, tad $L'(n) < 0$.

Secinājums 4. Ja $0 < \beta < 1; \gamma > 0$ un n ir tik liels, ka

$$\gamma n + \delta + 1 > 0; n^{-\beta} < 1 - \beta\psi; \psi > 1; n^{1-\beta} > \frac{\alpha\psi + |\delta+1|}{\psi-1},$$

tad izteiksme $n^\alpha \int_{n^{-\beta}}^1 (1-x)^{\gamma n - \delta} dx$ šādam n ir dilst un tiecas uz 0.

Piemēram, 2.nodaļā mums būs $\alpha=3; \beta=\frac{2}{3}; \gamma=\frac{3}{2}; \delta=-\frac{5}{2}$, tad n ir jābūt tik lielam, ka:

$$\frac{3}{2}n - \frac{5}{2} + 1 > 0; n^{-\frac{2}{3}} < 1 - \frac{2}{3}\psi; \psi = \frac{4}{3}; n^{\frac{1}{3}} > \frac{3\frac{4}{3} + \frac{3}{2}}{\frac{4}{3} - 1};$$

$$n > 1; n^{\frac{2}{3}} > 9; n^{\frac{1}{3}} > 16\frac{1}{2}.$$

Tātad izteiksme $n^3 \int_{n^{-\frac{2}{3}}}^1 (1-x)^{\frac{3}{2}(n-1)-1} dx$ dilst un tiecas uz 0, jau sākot ar $n=4493$. Rēķinot ar *WolframAlpha*:

$$n^3 \int_{n^{-\frac{2}{3}}}^1 (1-x)^{\frac{3}{2}(n-1)-1} dx$$

iznāk, ka jau pie $n=10^4$ izteiksmes vērtība ir mazāka par $6 \cdot 10^{-7}$.

3. Izteiksme $\frac{\Gamma(x + \frac{3}{2})}{\Gamma(x)}$.

Rēķinot ar *WolframAlpha*, redzam, ka:

$$x^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{3}{8x} - \frac{1}{10x^2}\right) < \frac{\Gamma(x+1)}{\Gamma(x-\frac{1}{2})} < x^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{3}{8x}\right) ,$$

$x^{-3/2}(\text{gamma}(x+1)/\text{gamma}(x-1/2))-1$ Atliek pierādīt...

$$\sqrt{x} < \frac{\Gamma(x+1)}{\Gamma(x+\frac{1}{2})} < \sqrt{x} \left(1 + \frac{1}{8x} + \frac{1}{128x^2}\right) ,$$

$x^{-1/2}(\text{gamma}(x+1)/\text{gamma}(x+1/2))-1$ Atliek pierādīt...

Secinājums 5. Ja $x > 10^{10}$, tad:

$$x^{\frac{3}{2}} \left(1 - 4 \cdot 10^{-11}\right) < \frac{\Gamma(x+1)}{\Gamma(x-\frac{1}{2})} < x^{\frac{3}{2}} ;$$

$$\sqrt{x} < \frac{\Gamma(x+1)}{\Gamma(x+\frac{1}{2})} < \sqrt{x} \left(1 + 2 \cdot 10^{-11}\right) .$$

Tālāk seko nepabeigts teksta gabaliņš.

Starp citu, mēs varam rēķināt ne tikai dažādu lielumu vidējās vērtības pa visu ansambli Σ_a , bet arī to **vidējos varbūtību sadalījumus**. Tiešām, pieņemsim, ka W ir fāzu telpas apgabals ("ansamblis"), kura punktus P ir uzdots noteikts varbūtību sadalījuma blīvums $p(P)$:

$$\int_W p(P) dV = 1 .$$

Un pieņemsim, ka apgabala W punktus P ir definēta funkcija $F(P)$. Tad F vidējā vērtība apgabalā W ir:

$$\hat{F}(W) = \int_W F(P) p(P) dV$$

Apgabals W ir korekta varbūtību telpa (punkti P ir tās elementārie notikumi), kurā $F(P)$ ir gadījuma lielums. Katram x varam aprēķināt varbūtību, ka ja punkts P pieder W , tad $F(P) < x$:

$$P(F(P) \leq x) = \int_{W, F(P) \leq x} p(P) dV$$

Kā funkcija no x , tā ir varbūtību sadalījuma funkcija, un tās atvasinājums – šī sadalījuma blīvums. Apzīmēsim šo blīvuma funkciju ar $p_F(x)$, tad saskaņā ar 1. nodaļas formulu (6):

$$p_F(x) = \frac{d}{dx} \int_{W, F(P) \leq x} p(P) dV = \int_{W, F(P)=x} p(P) \frac{dS}{\text{grad } F}$$

Pārliecināsimies, ka šī varbūtību sadalījuma vidējā vērtība sakrīt ar vidējām vērtībām, ko jau esam pasākuši rēķināt, t.i. ka:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x p_F(x) dx = \hat{F}(W) = \int_W F(P) p(P) dV$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x p_F(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x \left(\frac{d}{dx} \int_{W, F(P) \leq x} p(P) dV \right) dx = \int_W F(P) p(P) dV$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x p_F(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x \left(\int_{W, F(P)=x} p(P) \frac{dS}{\text{grad } F} \right) dx$$

lielumam $F(P)$ un katrai x vērtībai ievadam lielumu:

$$G_x(P) = 1, \text{ ja } F(P) \leq x;$$

$$G_x(P) = 0, \text{ citādi.}$$

Ja W ir fāzu telpas apgabals ("ansamblis"), kurā uzdots noteikts varbūtību blīvums, tad

$\hat{G}_x(W)$ kā funkcija no x būs lieluma $F(P)$ vidējais varbūtību sadalījums ansamblī W . Un attiecīgi $p(x) = \frac{d\hat{G}_x(W)}{dx}$ (ja šis atvasinājums eksistēs) būs lieluma $F(P)$ vidējais sadalījuma blīvums.

[Uzdevums. Pārliecinieties, ka $\hat{G}_x(W)$ tiešām ir monotona x funkcija, kas "abos galos" tiecas attiecīgi uz 0 un 1, t.i. tā ir īsts varbūtību sadalījums.]

2. Vienatomu ideālās gāzes modelis

2.1. Beidzot atkal fizika...

Kā fiziķi traktē statistisko mehāniku, *Equipartition Theorem* utt., to var palasīt Wikipedia, piemēram,

http://en.wikipedia.org/wiki/Kinetic_theory;
http://en.wikipedia.org/wiki/Statistical_mechanics;
http://en.wikipedia.org/wiki/Equipartition_theorem.

Matemātiķim to visu lasīt traucē tas, ka nekur netiek līdz galam precīzi formulēti izmantojamie modeļi. Teksts sastāv no vairāk vai mazāk neformāliem principiem (likumiem) un (protams, formāliem) vienādojumiem, ar kuru palīdzību tiek ģenerēti citi likumi un vienādojumi. Galu galā viss nonāk līdz konfrontācijai ar eksperimentu datiem. Saskaņa ar eksperimentiem fiziķiem ir galvenais princips. Tāpēc viņi nevēlas pārāk ilgi pētīt modeļus, kuru nesaskaņa ar eksperimentu datiem ir kļuvusi acīmredzama.

Matemātiķi atšķiras no fiziķiem (tai skaitā) ar to, ka ir gatavi izpētīt *līdz galam* jebkuru precīzi definētu modeli, arī tad, ja šis modelis “nav nekur liekams”. Galvenais, lai modelis būtu precīzi definēts, t.i. lai būtu pilnīgi skaidrs, par ko ir runa.

Tagad no saviem tīri matemātiskajiem rezultātiem pamēģināsim atkal tuvoties fizikai.

Vispirms, mūsu 1.nodaļas līdz šim patvaļīgā s -dimensiju Eiklīda telpa tad kļūs par kādas mehāniskas sistēmas **fāzu telpu**. Katrs telpas punkts atbildīs noteiktam sistēmas **stāvoklim**. Koordinātes būs divu veidu: t.s. **vispārinātās koordinātes** q_i un t.s.

vispārinātie impulsi p_i . ($1 \leq i \leq n$, t.i. $s=2n$). Sistēmas evolūciju laikā noteiks tās **Hamiltona funkcija** $H(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$, jeb īsāk – $H(P)$ (P – fāzu telpas punkts, t.i. sistēmas stāvoklis) un skaitā $2n$ **Hamiltona vienādojumi** ($1 \leq i \leq n$):

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}.$$

Šajos vienādojumos $q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n$ ir jāuztver kā laika t funkcijas $q_1(t), \dots, q_n(t), p_1(t), \dots, p_n(t)$. Ja pieņemam, ka pie $t=0$ sistēma atrodas stāvoklī P_0 , tad (ar šo sākuma nosacījumu) atrisinot šo vienādojumu sistēmu, mēs iegūsim sistēmas **trajektoriju** $P(t)$ fāzu telpā, kas iet caur punktu P_0 . Hamiltona vienādojumi nosaka, ka sistēmas evolūcija laikā notiek saskaņā ar Ņūtona likumiem, t.i. **klasiskās mehānikas likumiem**.

[Parasti Hamiltona funkcijas lomu spēlē sistēmas *pilnā enerģija*, ko mēs apzīmēsim ar $E(P)$.]

No manas vispārīgās modelēšanas teorijas viedokļa, mums te tāpat ir darīšana ar **modeļu šablonu** (*model template*), kuram ir $2n+2$ maināmi parametri: pirmkārt, pats skaitlis n , kas nosaka, ka fāzu telpai ir $2n$ dimensijas, otrkārt, sistēmas Hamiltona funkcija $H(P)$, un treškārt, sistēmas sākuma stāvoklis P_0 , kas sastāv no $2n$ skaitļiem. *Šis modeļu šablons būtībā arī ir visa klasiskā mehānika*, nekā cita šajā fizikas nozarē nav! Klasiskā mehānika ir zinātne par sistēmām, kas pakļaujas Ņūtona likumiem, t.i. Hamiltona vienādojumiem! Nofiksējot visu $2n+2$ parametru vērtības, mēs iegūstam šablona *instanci*, t.i. vienas konkrētas sistēmas modeli, kuras evolūcija laikā, sākot ar fiksētu sākuma stāvokli, notiek atbilstoši klasiskās mehānikas likumiem.

Ja nofiksējam skaitli n un vienu noteiktu Hamiltona funkciju $H(P)$, tad iegūstam jau specializētāku modeļu šablonu, kura maināmie parametri ir tikai tie $2n$ skaitļi, kas uzdod sistēmas *sākuma stāvokli*. Arī te vēl nav runa par vienas konkrētas sistēmas modeli, bet par daudzām līdzīgām sistēmām, kam ir vienāds “komponentu” skaits n un vienāda Hamiltona funkcija $H(P)$. Tikai,

nofiksējot sākuma stāvokli, mēs iegūstam šablona *instanci*, t.i. vienas pavisam konkrētas sistēmas modeli.

Fāzu telpas apgabals:

$$V_a = \{P \mid E(P) \leq a\},$$

satur tos sistēmas stāvokļus, kuros tās pilnā enerģija nepārsniedz a . Apgabala V_a robeža ir *virsmā* Σ_a , kuras vienādojums ir $E(P)=a$:

$$\Sigma_a = \{P \mid E(P)=a\}.$$

Virsmā Σ_a tāpat satur tos sistēmas stāvokļus, kuros tās pilnā enerģija ir vienāda ar a .

Šai brīdī mēs savu modeļu šablonu specializējam vēl tālāk – ievadam parametru a , un aplūkojam tikai tos sistēmas stāvokļus, kam $E(P) \leq a$, t.i. kas atrodas apgabalā V_a vai uz virsmas Σ_a . Un tālāk – pieņemam, ka sistēma *ar vienādām varbūtībām var atrasties no jebkurā no šiem stāvokļiem* (nav svarīgi, ka neko reālu tas nenozīmē). Kā redzējam 1.nodaļā, no šī pieņēmuma seko, ka jebkura sistēmas stāvokļus P raksturojoša lieluma $F(P)$ vidējā vērtība uz virsmas Σ_a ir jāaprēķina pēc formulas:

$$\hat{F}(\Sigma_a) = \frac{1}{\Omega(a)} \int_{\Sigma_a} F(P) \frac{dS}{grad E} \quad (1)$$

T.i. integrējot, parastās Eiklīda metrikas dS vietā ir jāizmanto mikrokanoniskā metrika $\frac{dS}{grad E}$.

Sistēmu raksturojošo lielumu piemēri (ja sistēma ir gāze slēgtā traukā): gāzes kopējā enerģija $E(P)$, vienas molekulas vidējā aritmētiskā enerģija $E(P)/n$, i -tās molekulas enerģija stāvoklī P , i -tās molekulas x -koordināte stāvoklī P , visātrākās molekulas ātrums stāvoklī P , vislēnākās molekulas ātrums stāvoklī P , utt.

Kāda fizikāla jēga varētu būt šādai lieluma $F(P)$ vidējai vērtībai uz virsmas Σ_a , aprēķinātai, balstoties uz mikrokanonisko metriku?

Šķiet, ka jēgas nebūs, ja, laikam t ejot, sistēmas pilnā enerģija $E(P(t))$ mainīsies, t.i. ja punkts $P(t)$ pārvietosies no vienas

virsmas Σ_a uz citu. Kāpēc lai tādā situācijā mēs rēķinātu vidējās vērtības uz *vienas* virsmas Σ_a ? Rezultāts taču nebūs attiecināms ne uz vienu konkrētu sistēmu! [Vai ne?]

Tātad mūsu aprēķinātās mikrokanoniskās vidējās vērtības uz virsmas Σ_a būs kaut cik interesantas tikai tad, ja sistēma būs uzbūvēta tā, ka laikam t ejot, tās pilnā enerģija $E(P(t))$ nemainīsies. Tad, ja sistēmas sākuma stāvoklis atradīsies uz virsmas Σ_a , tad uz tās atradīsies arī visi turpmākie tās stāvokļi. Tas nozīmē, ka sistēma ir uzbūvēta tā, ka tai visu laiku pieplūst tikpat daudz enerģijas, cik aizplūst.

(Fiziķi gan šeit uzreiz runā par *izolētām sistēmām*, t.i. tādām, kurām ar apkārtējo vidi nenotiek nekāda enerģijas apmaiņa.)

Otrs fizikāls ierobežojums seko no mūsu matemātiskā pieņēmuma, ka fāzu telpas apgabala $V_a = \{P \mid E(P) \leq a\}$ tilpums $V(a)$ ir galīgs. Fiziķis no tā var secināt, ka viss šis apgabals atrodas kādas sfēras $\{P \mid |P| \leq R^{2n}\}$ iekšienē, t.i. iespējamajos sistēmas stāvokļos visu fāzu telpas koordinātu $q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n$ maiņas apgabali ir ierobežoti. Tai skaitā – ierobežoti ir tie q_i , kas atbilst sistēmas izvietojumam fiziskajā (3-dimensiju) telpā, t.i. sistēma *visu laiku atrodas ierobežotā telpas daļā* (piemēram, gāze atrodas noslēgtā traukā).

(Matemātiķis tik krasu secinājumu uzreiz izdarīt nevarētu. Tiešām, ja zinām tikai to, ka apgabala V_a tilpums ir galīgs, tad no tā var secināt tikai to, ka konverģē rinda $\sum_{k=1}^{\infty} V_a(k)$, kur $V_a(k)$ ir apgabala V_a tās daļas tilpums, kas atrodas sfēriskajā čaulā $\{P \mid k^{2n} \leq |P| < (k+1)^{2n}\}$. T.i. ārpus sfēras $\{P \mid |P| \leq R^{2n}\}$, ja $R \rightarrow \infty$, atrodas “izzūdoša” sistēmas iespējamo stāvokļu daļa. Tālākais secinājums – ka *viss* apgabals V_a atrodas kādas sfēras $\{P \mid |P| \leq R^{2n}\}$ iekšienē – var sanākt tikai, iesaistot reālistiskus fizikālus apsvērumus.)

Līdz ar to esam nonākuši pie visiem trim ierobežojumiem NVE, ar kuru palīdzību fiziķi definē t.s. **mikrokanonisko ansambli**: tā ir sistēmu kopa, kurā visām *sistēmām ir fiksēts komponentu skaits N , tās visu laiku atrodas ierobežotā telpas apgabalā (fiziķi pat runā par trauku ar fiksētu tilpumu V), un tās ir izolētas – tām ir nemainīga pilnā enerģija E .*

Sk. http://en.wikipedia.org/wiki/Statistical_mechanics.

[Bet izmēros pulsējošs *izolēts* gāzes trauks fiziķus taču varētu interesēt?]

Tālāk, kādām fizikālām situācijām varētu atbilst funkcija E , kas ir izsakāma kā

$$E = \sum_{i=1}^t c_i x_i^2 + E_1, \quad (2)$$

kur $t \leq s$, bet E_1 un visi c_i nav atkarīgi no x_1, \dots, x_t ?

Parasti tādā kvadrātiskā formā ir izsakāma sistēmas sastāvdaļu **kinētiskā enerģija**. Piemēram, gāzes molekulas var pārvietoties telpā, var kūleņot, molekulas sastāvdaļas var viena pret otru svārstīties. Visās šajās kustībās ir ietverta kinētiskā enerģija, kas parasti ir kvadrātiski atkarīga no ātrumiem. Savukārt, potenciālās enerģijas no ātrumiem parasti nav atkarīgas. Izņēmums būtu, piemēram, gadījums, kad lādētas daļiņas kustas magnētiskā laukā – tad spēks, kas darbojas uz daļiņu, ir atkarīgs no tās ātruma.

Tātad formulā (2) skaitli t mēs varam uzskatīt par sistēmas “brīvības pakāpju” skaitu – cik veidos sistēma var “brīvi kustēties”. Un tad *Equipartition Theorem* mums apgalvo, ka rēķinot vidējo pa visiem sistēmas stāvokļiem uz virsmas Σ_a , kinētiskā enerģija starp visām brīvības pakāpēm ir “sadalīta vienmērīgi”! No šejienes arī teorēmas nosaukums – *Equipartition Theorem*.

Piemērs. Sistēmā ir lidojošas punktveida “molekulas” skaitā n , tad i -tajai molekulai ir tikai *translācijas* kinētiskā enerģija, ko nosaka formula

$$e_i = \frac{1}{2} m_i (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2). \quad \text{Tad, protams, } t=3n, \text{ t.i. gāzei ir } 3n \text{ brīvības pakāpes.}$$

No *Equipartition Theorem* seko, ka uz virsmas Σ_a mikrokanoniskajā metrikā:

a) katra saskaitāmā $\frac{m_i}{2} v_{ix}^2$, $\frac{m_i}{2} v_{iy}^2$, $\frac{m_i}{2} v_{iz}^2$ vidējā vērtība ir

$$\frac{V(a)}{2\Omega(a)} = \frac{a}{3n};$$

b) i -tās molekulas kinētiskās enerģijas e_i vidējā vērtība ir $\frac{3V(a)}{2\Omega(a)} = \frac{a}{n}$.

Un tagad galvenais jautājums: kāda reāla fizikāla jēga varētu

būt šīm mūsu izrēķinātajām lielumu $F(P)$ (gāzes i-tās molekulas kinētiskās enerģijas utml.) **vidējām vērtībām** mikrokanoniskajā metrikā uz virsmas Σ_a ? Vai tāda vispār ir atrodamā? Konkrētai sistēmai sākuma stāvoklī P_0 mēs katrai tās “molekulai” taču varam “iedot” pilnīgi savādākas enerģijas nekā mūsu aprēķinātās vidējās vērtības (protams, ievērojot tikai doto kopējās enerģijas lielumu)!

(Izliksimies pagaidām, ka fiziķu runas par gāzes “neizbēgamu nonākšanu līdzsvara stāvoklī”, kurā molekulu kustība ir “pilnīgi haotiska”, mēs nesaprotam. Jo neprotam šo “informāciju” ielikt savos modeļos...)

Vai mūsu eleganti aprēķinātās enerģiju vidējās vērtības mēs varam novērot kaut kur dabā? Reālās sistēmas taču atrodas reālos, nevis kaut kādos “vidējos” stāvokļos?

Ja runa ir par gāzēm, tad katram virsmas Σ_a punktam P atbilst gāzes stāvoklis, kurā molekulu kopējā enerģija ir a . Te ietilpst arī tāds gāzes stāvoklis, kurā visas molekulas “stāv mierā” trauka centrā, izņemot vienu, kura ar visu enerģiju a “dodas ziemeļu virzienā”. Un arī tāds stāvoklis, kurā visas molekulas paralēli un ar enerģiju a/n (katra) “dodas rietumu virzienā”. Kāda jēga ir rēķināt vidējos lielumus, ja ir iespējami arī *tādi* stāvokļi? Bet, varbūt, uz virsmas Σ_a šie “nedabiskie” stāvokļi irniecīgā mazākumā? Ja rēķināsim vidējos lielumus pa *visu* virsmu Σ_a , tad “nedabiskie” stāvokļi rezultātus, varbūt, nemaz neietekmēs? Un tā mēs iegūsim informāciju par reālu gāzu “dabiskajiem” stāvokļiem?

Vēlāk mēs redzēsim, ka mūsu “mikrokanoniskie aprēķini” patiešām dod informāciju par reālu gāzu reāliem stāvokļiem. Bet jautājums paliek – **kāpēc** šie it kā dīvainie aprēķini dod reālistisku informāciju?

Bet tagad pāriesim pie konkrētiem sistēmu modeļiem, ko fiziķi izmanto savos aprēķinos. Līdz galam precīzi viņi savus modeļus gan nekad neformulē, jo – kā redzēsim – rezultāts nereti iznāk pat it kā nejēdzīgs. Liekas, ka fiziķi šos modeļus izmanto tikai kā “formulu generatorus”...

2.2. Modelis: punktveida vienatomu ideālā gāze izolētā traukā.

Kā to traktē fiziķi, sk. http://en.wikipedia.org/wiki/Ideal_gas.

Vispirms aplūkosim vienkāršāko modeli, kura precīzais nosaukums būtu “**ideāla gāze ar punktveida vienatomu molekulām izolētā traukā**”. Citos tekstos to sauc vienkāršoti un nevērīgi – par *vienatomu ideālo gāzi* vai pat vienkārši par *ideālo gāzi*.

Nepasakot atklāti, ka šajā modelī molekulas ir punktveida, un ka tāpēc (*šajā modelī!*) molekulas kustas, nesaduroties viena ar otru, mēs radām sajukumu. Fiziķiem to atklāti pateikt traucē tas, ka reālās molekulas nav punkti, un ka tās kustas, saduroties savā starpā. Dažreiz viņiem ir izdevīgi uzskatīt, ka molekulas ir punkti (t.i. tās ir “ļoti mazas”), citreiz viņi izmanto molekulu diametrus. Bet *vienā* matemātiskā modelī molekulai vai nu ir diametrs, vai arī tā ir punkts!

[Īstenībā fiziķu situācija ir vēl sliktāka – reālajām molekulām nav arī diametra – tās ir diezgan sarežģīti organizēts elementārdaļiņu mākonis! Bet tik precīzu *modeli* taču neveidosim? Ko ar tik sarežģītu modeli varēs iesākt?]

Šajā sadaļā mēs izpētīsim līdz galam, ko var izsecināt no konsekventa punktveida molekulu modeļa, lai cik neadekvāts reālam gāzēm tas arī neliktos. Un – paradoksāli – mēs redzēsim, ka no tā var iegūt diezgan daudz informācijas... par reālām gāzēm!

Precīzi runājot, mēs definēsim nevis kādu vienu konkrētu modeli, bet veselu līdzīgu modeļu klasi – **modeļu šablonu** (*model template*).

Tātad tagad – modeļu šablons G_1 – trīsdimensiju **ideāla gāze ar punktveida molekulām izolētā traukā**:

a) Gāze sastāv no n molekulām, i -jai molekulai ir masa m_i , šīs *masas var nebūt vienādas*. (Molekulu skaits n un daudzās masas m_i ir **modeļu šablona G_1 parametri**.)

b) Molekulas ir punkti, tās nerotē un citādi "nemētajas". Tas

nozīmē, ka i -tās molekulas kinētiskā enerģija ir izsakāma kā $\frac{1}{2}m_i(v_{ix}^2+v_{iy}^2+v_{iz}^2)$ vai (impulsu terminos) – kā $\frac{1}{2m_i}(p_{ix}^2+p_{iy}^2+p_{iz}^2)$.

c) Molekulas viena uz otru nekādi neiedarbojas, t.i. *nekad nesaduras*, nepievelk un neatgrūž viena otru. Tas nozīmē, ka i -tās molekulas pilnā enerģija ir izsakāma kā

$$e_i = \frac{1}{2m_i}(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + U_i(x_i, y_i, z_i) ,$$

kur potenciālās enerģijas funkcija U_i ir atkarīga tikai no i -tās molekulas koordinātēm.

d) Molekulas lidinās “gludā” traukā, simetriski atsitoties pret tā sienām. Trauka tilpums ir V , tā forma un novietojums ir fiksēti, un tas ir izolēts no visām ārējām iedarbībām (arī no gravitācijas), nenotiek nekāda enerģijas apmaiņa ar ārējo vidi. Tas nozīmē, ka i -tās molekulas potenciālās enerģijas funkcija $U_i(x_i, y_i, z_i)$ ir vienāda ar nulli trauka iekšienē, un tā ir $+\infty$ ārpus trauka. Līdz ar to, visām molekulām potenciālās enerģijas funkcijas U_i ir vienādas. (Trauka tilpums V , tā forma un novietojums ir **modeļu šablona G_1 parametri**.)

[Te mūsu modelī parādās fizikāli nereāls pieņēmums: atsitoties pret trauka sienu, molekula maina kustības virzienu *momentāni*. Lai tā notiktu, molekulai ir jāpieliek bezgalīgi liels spēks. Bet formāli – Hamiltona vienādojumi ar šo situāciju tiek galā.]

e) Gāzes Hamiltona funkcija ir molekulu pilno enerģiju summa:

$$H = E = \sum_1^n e_i .$$

Molekulu kustību nosaka Ņūtona likumi, t.i. skaitā pavisam $6n$ Hamiltona vienādojumi funkcijai H . Kustības sākuma stāvokli uzdod $6n$ skaitļi: molekulu koordinātes un ātrumu vektori. (Šie $6n$ skaitļi ir **modeļu šablona G_1 parametri**.)

Kopā tātad mūsu modeļu šablonam G_1 ir $1+n+1+6n = 7n+2$

parametri plus vēl trauka forma un novietojums. Tipiska n vērtība būs 10^{20} un vairāk.

Tas, ko nupat nedefinējām, nav konkrēta gāzes trauka modelis, bet modeļu šablons, t.i. **liela vienveidīgu modeļu klase!**
Kāpēc tas ir svarīgi?

Konkrēta gāzes trauka modelis ir iegūstams no mūsu modeļu šablona G_1 , uzdodot konkrētas vērtības visiem vairāk nekā $7n$ parametriem (pats molekulu skaits n arī ir modeļa parametrs). Litrs reālas gāzes var saturēt ap $2,7 \cdot 10^{22}$ molekulu, tātad, lai uzdotu konkrētu tā modeli, mums datora atmiņā jāieraksta vismaz $6 \cdot 2,7 \cdot 10^{22} = 1,6 \cdot 10^{23}$ skaitļu, kas uzdod gāzes sākuma stāvokli. Un tikpat daudz Hamiltona vienādojumu ir jārisina, lai precīzi izsekotu gāzes stāvokli citos laika momentos.

Skaidrs, ka ne tagad, ne nākotnē neviens dators tādu darbu “nepavilks”, ne reālā laikā, ne “nereālā”! Līdz ar to, neviens no mūsu iedomātajiem **konkrēto** gāzes trauku modeļiem dabā nav un nekad nebūs realizējams.

Izņēmums varētu būt tikai tie konkrētie modeļi, kuros vai nu molekulu skaits n ir mazs skaitlis (10^3 , 10^4 , 10^5 , utml.), vai arī visām molekulām ir ne tikai vienādas masas, bet arī vienveidīgi uzdodamas sākuma koordinātes un sākuma ātrumi, kā arī regulāra trauka forma (kubs, sfēra, tors utml.), kuras dēļ viss molekulu “kolektīvs” uzvedas viegli aprakstāma veidā. Mazo modeļu datorsimulācijai būs veltīta atsevišķa nodaļa. Par “regulārajiem” modeļiem (sfērisks trauks) sk. tālāk šajā nodaļā.

Bet kas tad dabā eksistē (ja neskaita reālus traukus ar gāzēm, starp kuriem divus vienādus neatradīsim)? Ko tad mēs esam nedefinējuši, domādami par punktveida ideālo gāzi?

Mēs esam nedefinējuši modeļu šablonu G_1 , jeb veselu vienveidīgu **modeļu klasi**. **Pats šablons**, t.i. tā definīcija **dabā eksistē** – šo definīciju tikko uzrakstījām. Bet ja $n > 10^{20}$, tad šablonā paredzētie konkrētie gāzes trauku modeļi dabā eksistēt nevar un nekad nevarēs! Šo konkrēto modeļu eksistence seko tikai no

matemātikas aksiomām, kas, kā zināms, parasti definē ne līdz galam perfektu iedomātu pasauli (*Disneyland* analogu).

[Sīkāk par šo tēzi sk. manas grāmatas 1.nodaļu:

K. Podnieks. [What is Mathematics? Godel's Theorem and Around.](#) 1997-2011.]

Matemātikas aksiomas ļauj pierādīt par mūsu nodefinētās klases modeļiem **vispārīgas teorēmas**. Ar to mēs šajā nodaļā arī nodarbosimies.

Bet tagad par pašiem (dabā neeksistējošajiem) punktveida gāzes trauku modeļiem – mūsu šablona instancēm. Protams, nevis par katru atsevišķi, bet *par visiem kopā*.

Šajos modeļos **nav nekādu statistisku pieņēmumu**. Vēl sliktāk: katrā konkrētajā modelī ikviena molekula kustas ar nemainīgi lielu ātrumu, ar citām molekulām nesaduroties, tikai simetriski atlecot no trauka sienām. T.i. molekulu ātrumu lielumos nekādas izmaiņas nenotiek, un nekādas "nejaušības", "ātrumu izlīdzināšanās", "haoss" utml. te neveidojas. Tiesa, ja trauka forma ir neregulāra, tad tas varētu palielināt haosu molekulu kustības virzienos – bet ne ātrumu lielumos un enerģijās, kas šādos modeļos nevienai molekulai nekādi nevar izmainīties.

Ko tad par šo acīm redzami reālām gāzēm neadekvāto modeļu klasi G_1 spēj pateikt matemātika?

Sāksim ar strukturālajām funkcijām. Kā parādīts Hinčina grāmatas 77.lpp. (tas viegli seko arī no mūsu sadaļas 1.5 formulas

pie $c_{ix}=c_{iy}=c_{iz}=\frac{1}{2m_i}$):

$$V(a) = V^n \frac{(2\pi)^{\frac{3n}{2}}}{\Gamma(\frac{3n}{2} + 1)} \left(\prod_{i=1}^n m_i^{\frac{3}{2}} \right) a^{\frac{3n}{2}} . \quad (3)$$

Skaisti, vai ne? Šeit reizinātājs V^n atbilst 3-dimensiju fiziskajai telpai, kurā lidinās n molekulas, bet atlikušais reizinātājs ir elipsoīda tilpums $3n$ -dimensiju impulsu telpā, kuru uzdod

kinētiskās enerģijas nevienādība:

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{2m_i} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) \leq a \quad .$$

Tagad viegli uzrakstīt formulu arī otrai strukturālajai funkcijai $\Omega(a)$:

$$\Omega(a) = V'(a) = V^n \frac{(2\pi)^{\frac{3n}{2}}}{\Gamma(\frac{3n}{2} + 1)} \left(\prod_{i=1}^n m_i^{\frac{3}{2}} \right) \frac{3n}{2} a^{\frac{3n}{2}-1} = \frac{3n}{2a} V(a) \quad ,$$

(4)

tātad:

$$\frac{V(a)}{\Omega(a)} = \frac{2a}{3n} = 2e' \quad ,$$

kur ar $e' = \frac{a}{3n}$ apzīmēta molekulas vienas brīvības pakāpes vidējā aritmētiskā enerģija. (Atceramies, ka a ir mūsu izolētajā traukā esošās gāzes pilnā enerģija, kas laikā nemainās. Tātad $\frac{a}{n}$ ir vienas molekulas vidējā aritmētiskā enerģija.)

Interesanti, ka $V(a)$ un $\Omega(a)$ te ir atkarīgas tikai no trauka tilpuma, bet ne no tā **formas** un novietojuma (par novietojumu nebūtu jābrīnās, bet par neatkarību no formas – būtu jābrīnās?). Tātad šīs formulas (un to sekas) derēs arī, piemēram, sfēriskā trauka gadījumam, ko tūlīt analizēsim.

Divdimensiju gāzes modelis. No sadaļas 1.5 formulas seko, ka (šeit V nozīmē 2-dimensiju “tilpumu”, t.i. laukumu, kurā kustas gāze):

$$V(a) = V^n \frac{(2\pi)^n}{\Gamma(n+1)} \left(\prod_{i=1}^n m_i \right) a^n ; \Gamma(n+1) = n! \quad ;$$

$$\Omega(a) = V'(a) = V^n \frac{(2\pi)^n}{\Gamma(n+1)} \left(\prod_{i=1}^n m_i \right) n a^{n-1} = \frac{n}{a} V(a) \quad ;$$

$$\frac{V(a)}{\Omega(a)} = \frac{a}{n} = 2e' \quad ,$$

kur ar $e' = \frac{a}{2n}$ apzīmēta molekulas vienas brīvības pakāpes vidējā aritmētiskā enerģija.

Viendimensiju gāzes modelis. No sadaļas 1.5 formulas seko, ka (šeit V nozīmē 1-dimensiju "tilpumu", t.i. taisnes segmenta garumu, kurā kustas gāze):

$$V(a) = V^n \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} \left(\prod_{i=1}^n m_i^{\frac{1}{2}} \right) a^{\frac{n}{2}} ;$$

$$\Omega(a) = V'(a) = V^n \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} \left(\prod_{i=1}^n m_i^{\frac{1}{2}} \right) \frac{n}{2} a^{\frac{n}{2}-1} = \frac{n}{2a} V(a) ;$$

$$\frac{V(a)}{\Omega(a)} = \frac{2a}{n} = 2e' ,$$

kur ar $e' = \frac{a}{n}$ apzīmēta molekulas (vienas brīvības pakāpes) vidējā aritmētiskā enerģija.

2.3. Piemērs: punktveida ideālā gāze sfēriskā traukā

Aplūkosim tagad mūsu modeļu šablonu "trīsdimensiju punktveida vienatomu ideālā gāze izolētā traukā" ar papildus nosacījumu, ka n molekulas kustas traukā, kas ir sfēra ar rādiusu R .

Šis mūsu modeļu speciālgadījums ir interesants tai ziņā, ka to var matemātiski izanalizēt līdz galam, iegūstot pilnīgu skaidrību par to, kā katra molekula kustas.

Vispirms: sfēriskā traukā katra molekula kustas, **visu laiku paliekot vienā lielajā riņķī** (t.i. riņķī, kura centrs ir visa trauka centrā). Izpētīsim, kā katra molekula kustas savā lielajā riņķī.

Tātad: molekula ir punkts, kas kustas pa taisni, kamēr atdurās pret trauka sienu (lielā riņķa līniju), atlecot no tās simetriski tai

pašā leņķī. Savā starpā molekulas nekad nesaduras. Molekulas ātruma lielums tāpēc nekad nemainās.

Viegli pamanīt, ka molekulas trajektoriju šeit pilnīgi nosaka divi leņķi: null-tā atsitiena punkta leņķiskā koordināte α_0 un leņķis α (skatoties no trauka centra) starp diviem secīgiem atsitiena punktiem. Tad k -tā atsitiena punkta leņķiskā koordināte būs $\alpha_0 + k\alpha \pmod{2\pi}$. Molekulas ātruma lielums (laikā nemainīgs) ir trešais raksturlielums.

Līdz ar to ir skaidrs, ka:

a) Ja $\frac{\alpha}{\pi}$ ir racionāls skaitlis $\frac{p}{q}$, tad molekulas trajektorija ir **cikliska**, jo pēc $2q$ atsitieniem: $\alpha_0 + 2q\alpha = \alpha_0 + 2q\frac{p}{q}\pi \equiv \alpha_0 + 2p\pi \pmod{2\pi}$, t.i. sākas atkārtojums.

b) Ja $\frac{\alpha}{\pi}$ ir iracionāls skaitlis, tad molekulas atsitiena punkti **vienmērīgi aizpilda** visu trauka sienas riņķa līniju. Tas nozīmē, ka ja uz riņķa līnijas atzīmējam jebkuru sektoru L ar leņķisko platumu $|L|$, un ar $N_L(k)$ apzīmējam dotās molekulas no pirmajiem k atsitieniem, to atsitienu skaitu, kuri trāpa sektorā L , tad:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{N_L(k)}{k} = \frac{|(L)|}{2\pi}.$$

[Šis rezultāts seko no [Hermann Weyl](#) 1916.gadā pierādītās teorēmas, sk. Wolfram: [Weyl's Criterion](#). Sk. arī Wolfram: [Equidistributed Sequence](#).]

Līdz ar to arī varbūtība dotajai molekulai kādā laika momentā atrasties dotajā lielā riņķa apgabalā ar laukumu s , būs $\frac{s}{\pi R^2}$, kur R ir trauka rādiuss. Teiksim, ka šai gadījumā molekulas trajektorija "vienmērīgi piepilda" visu riņķi.

Tātad šajā modelī mums ir pilnīgi skaidra situācija: atkarībā no sava sākuma stāvokļa, dotā molekula ar nemainīgu ātrumu kustas savā lielajā riņķī vai nu pa ciklisku trajektoriju, vai arī tās trajektorija "vienmērīgi piepilda" visu riņķi. Viss molekulu

“mākonis” ir nemainīgi sadalīts ne vairāk kā n lielajos riņķos!

Šeit tāpat, piemēram, nevaram runāt par gāzes spiediena neatkarību no mērplāksnītes atrašanās vietas (vai pat no tās orientācijas telpā).

Un tomēr – visi vidējo lielumu un sadalījuma blīvumu aprēķini (mikrokanoniskajā ansambli Σ_a , sk. tālāk) vienlīdz attiecas arī uz šo sfērisko trauku modeļu klasi, vienādojumu $pV = \frac{2}{3}a$ un Maksvela-Bolcmana varbūtību sadalījumu ieskaitot.

2.4. Secinājumi no *Equipartition Theorem*

Atcerēsimies, ka mūsu modeļu šablonā G_1 :

$$E = \sum_1^n e_i, \text{ kur: } e_i = \frac{1}{2m_i} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + U_i(x_i, y_i, z_i).$$

Uz fāzu telpas virsmas Σ_a : $U_i(x_i, y_i, z_i) = 0$, tāpat tur:

$$E = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2m_i} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2), \text{ kur koeficienti pie impulsu kvadrātiem ir konstanti.}$$

Tāpēc no *Equipartition Theorem* (punkts d) seko, ka uz virsmas Σ_a mikrokanoniskajā metrikā (jeb **mikrokanoniskajā ansambli** Σ_a):

a) i-tās molekulas impulsa komponentu p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} (un tāpat – arī ātruma komponentu v_{ix}, v_{iy}, v_{iz}) vidējās vērtības ir 0;

b) katra enerģijas saskaitāmā $\frac{1}{2m_i} p_{ix}^2, \frac{1}{2m_i} p_{iy}^2, \frac{1}{2m_i} p_{iz}^2$ vidējā vērtība ir $\frac{V(a)}{2\Omega(a)} = \frac{a}{3n} = e'$. [Fiziķi e' vietā raksta $\frac{1}{2}kT$, saucot to par gāzes vienas brīvības pakāpes vidējo enerģiju (līdzsvara stāvoklī). Šeit T ir gāzes absolūtā temperatūra, bet k – t.s. Bolcmana konstante. Mūsu modelī

temperatūras T jēdziens nav vajadzīgs – tā vietā mēs jebkurām vajadzībām varam izmantot e' . Bet, ja ļoti vēlamies, varam arī domāt, ka esam radījuši makroskopiskās temperatūras mikroskopisko modeli.]

c) i -tās molekulas kinētiskās enerģijas vidējā vērtība ir $\frac{3V(a)}{2\Omega(a)} = \frac{a}{n} = 3e'$ (fizikāli tā vietā raksta $\frac{3}{2}kT$).

[Redzam, ka t.s. gāzes absolūtā temperatūra T ir kaut kas proporcionāls gāzes molekulu vidējai enerģijai. Tiesa, 3.nodaļā redzēsim, ka precīzāk būtu teikt: *absolūtā temperatūra T ir kaut kas proporcionāls gāzes molekulu vienas brīvības pakāpes vidējai enerģijai e'* . Molekulas pilnā vidējā enerģija vienatomu gāzes modelī ir $3e' = \frac{3}{2}kT$, bet – kā redzēsim 3.nodaļā –

divatomu gāzes modelī tā būs $5e' = \frac{5}{2}kT$ vai pat $7e' = \frac{7}{2}kT$. Tātad tai

pašā temperatūrā T divatomu gāze ar to pašu molekulu skaitu satur vairāk enerģijas nekā vienatomu gāze. Saņemot papildus enerģiju, gāze (pēc saņemtā “satricinauma”, pārejot atkal līdzsvara stāvoklī), to “sadala” pa savu molekulu brīvības pakāpēm. Tāpēc vienas brīvības pakāpes enerģija ir molekulu kustības *intensitātes* īstais rādītājs. Temperatūras galvenā īpašība – siltums (enerģija) plūst no augstākās temperatūras uz zemāko: molekulas ar augstāku kustības intensitāti nodod enerģiju molekulām ar zemāku kustības intensitāti. Bet jebkurā gadījumā, mūsu kinētiskajā modelī lielums T kā atsevišķs jēdziens “iekšēji” nav nepieciešams.]

Šis rezultāts kļūst uzskatāmāks, ja to formulē Gibbsa ieviestajos “ansambļu” terminos. Katrs fāzu telpas virsmas Σ_a punkts P atbilst kāda gāzes trauka “momentuzņējumam”, kurā katram molekula atrodas noteiktā telpas punktā un tai ir noteikts ātruma vektors. Visi šie trauki pēc formas un tilpuma ir vienādi, un gāzes molekulu kopējā enerģija katrā traukā ir vienāda ar a . Katrā šī “momentuzņējumam ansambļa” traukā mēs aplūkojam i -to molekulu. Un rēķinām šo i -tās molekulas “eksemplāru” vidējo enerģiju par visu ansambli. Viegli tas nav, jo mēs uzskatām, ka “momentuzņējumam” varbūtību sadalījums nav vis vienmērīgs, bet ir t.s. *mikrokanoniskais varbūtību sadalījums*, kura blīvums punktā P ir $\frac{1}{\Omega(a) \text{ grad } E(P)}$. **Secinājums 1.** Vienatomu ideālās gāzes modelī, vidēji pa visu mikrokanonisko ansambli Σ_a , i -tās molekulas

kinētiskā enerģija ir $3e' = \frac{a}{n}$ (fizikājiem $\frac{3}{2}kT$), t.i. tā sakrīt ar molekulu enerģijas vidējo aritmētisko lielumu.

Tātad, neatkarīgi no masas m_i , **i-jai molekulai pa visu ansambli Σ_a ir viena un tā pati vidējā kinētiskā enerģija!** (Un ja tā ir tā pati, tad, protams, tai ir jābūt $\frac{a}{n}$!) Un tā kā molekulas kinētiskā enerģija ir $\frac{1}{2}m_i v_i^2$, tad (fantazējam tālāk...) **smagākās molekulas "vidēji" kustas lēnāk nekā vieglākās!**

[Fiziķi šo rezultātu varētu mēģināt skaidrot ar to, ka molekulu sadursmēs notiek *enerģijas* pārdale, tāpēc, kad gāze ir “nomierinājusies”, molekulu enerģijas ir lielā mērā “vienādojušās”. Bet mums šis skaidrojums ir liegts, jo mūsu modelī molekulas ir punktveida un tāpēc nekad savā starpā nesaduras un katra saglabā savu enerģiju nemainīgu. Mums neatliek nekas cits kā skaidrot šo rezultātu ar ansambļa Σ_a “ārkārtīgo simetriskumu”.]

Tā kā molekulas vienas brīvības pakāpes vidējā enerģija ir

$$e' = \left(\frac{1}{2} \hat{p}_{ix}^2 \right) (\Sigma_a) = \left(\frac{1}{2} m_i v_{ix}^2 \right) (\Sigma_a) = \frac{a}{3n} ; \text{ tad:}$$

$$\hat{p}_{ix}^2 (\Sigma_a) = \hat{p}_{iy}^2 (\Sigma_a) = \hat{p}_{iz}^2 (\Sigma_a) = \frac{2a m_i}{3n} = 2e' m_i ;$$

$$v_{ix}^2 (\Sigma_a) = v_{iy}^2 (\Sigma_a) = v_{iz}^2 (\Sigma_a) = \frac{2a}{3m_i n} = \frac{2e'}{m_i} , \text{ un:}$$

Secinājums 2. Vienatomu ideālās gāzes modelī, vidēji pa visu mikrokanonisko ansambli Σ_a i-tās molekulas **ātruma komponentes kvadrāta** vidējā vērtība ir $\frac{2e'}{m_i}$ (fizikāji tā vietā raksta $\frac{kT}{m_i}$). Līdz ar to visa **ātruma kvadrāta** v_i^2 vidējā vērtība ir $\frac{6e'}{m_i}$ (fizikājiem $\frac{3kT}{m_i}$).

Secinājums 2'. Vienatomu ideālās gāzes modelī, vidēji pa visu mikrokanonisko ansambli Σ_a i-tās molekulas **impulsa**

komponentes kvadrāta vidējā vērtība ir $2e'm_i$ (fiziķi tā vietā raksta kTm_i). Līdz ar to visa **impulsa kvadrāta** \mathbf{p}_i^2 vidējā vērtība ir $6e'm_i$ (fiziķiem $3kTm_i$).

Interesants ir arī secinājums no *Equipartition Theorem* punkta e):

Secinājums 3. Vienatomu ideālās gāzes modelī: ar \mathbf{n} apzīmēsim patvaļīgu vienības vektoru (n_x, n_y, n_z), un ar \mathbf{v}_i – i-tās molekulas **ātruma** vektoru. Tad mikrokanoniskajā ansamblī Σ_a skalārā reizinājuma $\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}$ vidējā vērtība ir 0, bet kvadrāta $(\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n})^2$ vidējā vērtība ir $\frac{2e'}{m_i}$ (fiziķiem $\frac{kT}{m_i}$).

Tātad, i-tās molekulas ātruma projekcijas vidējā vērtība visos virzienos ir 0, bet tās kvadrāta vidējā vērtība nav atkarīga no vektora \mathbf{n} virziena. Fantazējam tālāk: (kaut kādā ziņā) mūsu **ideālā gāze “vidēji necenšas izrauties no trauka un vidēji ir izotropā”!**

Secinājums 3'. Vienatomu ideālās gāzes modelī: ar \mathbf{n} apzīmēsim patvaļīgu vienības vektoru (n_x, n_y, n_z), un ar \mathbf{p}_i – i-tās molekulas **impulsa** vektoru. Tad mikrokanoniskajā ansamblī Σ_a skalārā reizinājuma $\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n}$ vidējā vērtība ir 0, bet kvadrāta $(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2$ vidējā vērtība ir $6e'm_i$ (fiziķiem $3kTm_i$).

Pierādījums.

$$\frac{V(a)}{2(m_i/2)\Omega(a)} = \frac{V(a)}{m_i\Omega(a)} = \frac{2a}{3m_i n} = \frac{2e'}{m_i}.$$

Bet vai jēdzieni "i-tās molekulas kinētiskā enerģija (un ātruma vektors) vidēji pa visu ansamblī Σ_a " nav bezjēdzīgi? Vai šādi iegūto rezultātu var attiecināt uz reālām gāzēm?

Liekas, mums nevajadzētu ar saviem secinājumiem pārāk aizrauties. Lielas jēgas jebkuram tādām "vidējam" (trauku ansamblī) **it kā** nav, jo Hamiltona vienādojumi mums saka, ka katrā konkrētā mūsu gāzes trauka modelī, laikam ejot, t.i. uz katras

trajektorijas fāzu telpā **katras molekulas ātruma lielums un enerģija visu laiku paliek nemainīgi!**

Katrā ansambļa Σ_a konkrētā traukā molekulu enerģiju vidējais aritmētiskais, protams, ir $\frac{a}{n}$, bet ko tas dod, ja katra molekula kustas ar nemainīgu ātrumu, kas var atšķirties no $\frac{a}{n}$? Vai tad jēga tādām vidējam būtu tikai tad, ja jau pašā sākumā visām trauka molekulām enerģija būtu "iestādīta" vienāda ar $\frac{a}{n}$?

Tādā veidā no ansambļa Σ_a mēs esam sākuši atvasināt savdabīgu **“vidējo gāzi”**. Bet ja ansambļa gāzes ir “moment-fotogrāfijas”, kurās katrai molekulai ir fiksēta atrašanās vieta un fiksēts ātruma vektors, tad **“vidējā gāze” vairs nav “moment-fotogrāfija”**. Bet kas tad tā ir?

Uz šo jautājumu centīsimies atbildēt pakāpeniski. Ja jāatbild tūlīt, tad būtu jāsaka “tā nav nekas”, jo visa pamatā mums ir diezgan dīvaina varbūtību telpa – tā sastāv no gāzes “moment-fotogrāfiju” (fāzu telpas punktu) kolekcijas V_a , kur visas “fotogrāfijas” skaitās vienādi varbūtīgas. Bet pakāpeniski izdarot secinājumus, mēs konstatēsim, ka **“vidējai gāzei” piemīt daudzas reālo gāzu īpašības...**

[Esam pieraduši domāt, ka mūsu traukā “katrā laika momentā gāze atrodas noteiktā stāvoklī”, ko attēlo kāds fāzu telpas punkts. Bet kā mēs šo stāvokli varētu uzzināt? Noteikt katras molekulas atrašanās vietu un izmērīt ātrumu? Visā pilnībā to izdarīt nekad nebūs iespējams! Lai kaut ko izmērītu, uz mērāmo objektu vajag iedarboties. Kā varam iedarboties uz gāzi traukā, lai par tās stāvokli uzzinātu maksimāli daudz? Un cik daudz tas būtu? Laikam nedaudz... Bet ja tā – vai mums vispār ir jēga domāt, ka “katrā laika momentā gāze atrodas noteiktā stāvoklī”? Gāzes molekulas atrodas traukā un vairāk neko uzzināt mēs nevaram? Ja nevaram, tad, varbūt, labāk būtu domāt, ka katra molekula ir “vienmērīgi izsmērēta” trauka robežās? Bet kā šādas molekulas var kustēties, atsisties pret trauka sienām, radīt gāzes spiedienu?]

2.5. i-tā molekula savā fāzu telpā.

Pieņemsim, ka vēlamies mūsu modeļa gāzes i-to molekulu aplūkot atsevišķi. Tās stāvokli uzdod 6 parametri – molekulas koordinātes x_i, y_i, z_i (šim punktam jāatrodas dotā trauka robežās) un impulsa komponentes p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} (tās var mainīties no $-\infty$ līdz $+\infty$).

Mūsu modelī i-tā molekula atbilst neatkarīgas komponentes definīcijai sadaļā 1.2, jo tās enerģija ir atkarīga tikai no šīs molekulas 6 koordinatēm fāzu telpā:

$$e_i = \frac{1}{2m_i}(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + U_i(x_i, y_i, z_i) = \frac{1}{2m_i}(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)$$

(molekula atrodas trauka iekšienē, un tur $U_i=0$).

Šīs neatkarības dēļ i-jai molekulai un atlikušajai gāzes daļai (bez i-tās molekulas) varam aplūkot atsevišķas fāzu telpas – 6-dimensiju telpu i-jai molekulai un $(6n-6)$ -dimensiju telpu – atlikušajai daļai. Šajās telpās varam nedefinēt labi zināmās strukturālās funkcijas:

$V_1(x)$ – apgabala $V_{1x} = \{P_1 \mid e_i(P_1) < x\}$ tilpums;

$\Omega_1(x)$ – virsmas $\Sigma_{1x} = \{P_1 \mid e_i(P_1) = x\}$ laukums mikrokanoniskajā metrikā;

$V_2(x)$ – apgabala $V_{2x} = \{P_2 \mid E_2(P_2) < x\}$ tilpums;

$\Omega_2(x)$ – virsmas $\Sigma_{2x} = \{P_2 \mid E_2(P_2) = x\}$ laukums mikrokanoniskajā metrikā.

Ja pieņemam, ka gāzes kopējais stāvoklis P pieder ansamblim Σ_a atbilstoši mikrokanoniskajam varbūtību sadalījumam (a ir gāzes kopējā enerģija), tad kāds būs i-tās molekulas stāvokļu P_1 varbūtību blīvums tās (6-dimensiju) fāzu telpā?

Izmantosim sadaļas 1.2 vispārīgos rezultātus:

varbūtību i -tās molekulas stāvoklim atrasties apgabala V_{1a} vai virsmas Σ_{1a} punktā P_1 nosaka varbūtību sadalījuma blīvums

$$p(P_1) = \frac{\Omega_2(a - e_i(P_1))}{\Omega(a)},$$

bet i -tās molekulas enerģijas e_i varbūtību sadalījuma blīvums ir

$$p(x) = \frac{\Omega_1(x)\Omega_2(a-x)}{\Omega(a)}.$$

Gan $\Omega_1(x)$, gan $\Omega_2(a-e_i)$, gan $\Omega(a)$ mēs varam aprēķināt no formulām (3) un (4):

$$V_2(a) = V^{n-1} \frac{(2\pi)^{\frac{3(n-1)}{2}}}{\Gamma(\frac{3(n-1)}{2} + 1)} \frac{1}{m_i^{\frac{3}{2}}} \left(\prod_{i=1}^n m_i^{\frac{3}{2}} \right) a^{\frac{3(n-1)}{2}};$$

$$\Omega_2(a) = V_2'(a) = V^{n-1} \frac{(2\pi)^{\frac{3(n-1)}{2}}}{\Gamma(\frac{3(n-1)}{2} + 1)} \frac{1}{m_i^{\frac{3}{2}}} \left(\prod_{i=1}^n m_i^{\frac{3}{2}} \right) \frac{3(n-1)}{2} a^{\frac{3(n-1)}{2}-1};$$

$$p(P_1) = \frac{\Omega_2(a-e_i)}{\Omega(a)} = \frac{C(n)}{Vm_i^{\frac{3}{2}}} \frac{(a-e_i)^{\frac{3}{2}(n-1)-1}}{a^{\frac{3}{2}n-1}} = \frac{C(n)}{Vm_i^{\frac{3}{2}} a^{\frac{3}{2}}} \left(1 - \frac{e_i}{a}\right)^{\frac{3}{2}(n-1)-1}; \quad (5)$$

$$C(n) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \frac{\Gamma(\frac{3}{2}n+1)}{\Gamma(\frac{3}{2}n-\frac{1}{2})} \frac{n-1}{n} \approx \left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{sadaļas 1.7 secinājums 5);}$$

$$\Omega_1(e_i) = 2^{\frac{5}{2}} \pi V m_i^{\frac{3}{2}} \sqrt{e_i};$$

$$p(e_i) = \frac{\Omega_1(e_i)\Omega_2(a-e_i)}{\Omega(a)} = \frac{C_1(n)}{a^{\frac{3}{2}}} \sqrt{e_i} \left(1 - \frac{e_i}{a}\right)^{\frac{3}{2}(n-1)-1}; \quad (5')$$

$$C_1(n) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}n+1\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}n-\frac{1}{2}\right)} \frac{n-1}{n} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3n}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{sadaļas 1.7 secinājums 5}).$$

Interesanti, ka i-tās molekulas enerģijas varbūtību sadalījums (5') nav atkarīgs no molekulas masas m_i .

Izmantojot sadaļas 1.7 secinājumu 5, iegūstam šādus $C(n)$ un $C_1(n)$ patiesā lieluma novērtējumus:

$$\left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{\frac{3}{2}} (1-4\cdot 10^{-11}) \left(1-\frac{1}{n}\right) < C(n) < \left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{\frac{3}{2}}; \quad (5'')$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3n}{2}\right)^{\frac{3}{2}} (1-4\cdot 10^{-11}) \left(1-\frac{1}{n}\right) < C_1(n) < \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3n}{2}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (5''')$$

Starp citu, ja $n > 10^{12}$, tad $1-42\cdot 10^{-12} < (1-4\cdot 10^{-11}) \left(1-\frac{1}{n}\right)$.

No molekulas stāvokļa formulās (5) un (5') ir atkarīga tikai i-tās molekulas enerģija e_i :

$$e_i = \frac{1}{2m_i} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2).$$

Tātad:

$$p(P_1) = \frac{1}{V} f(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2), \quad (5a)$$

kur funkcijas $f(x)$ "izskats" ir atkarīgs tikai no a , n un m_i .

Ievērosim, ka ja kāds lielums $F(P)$ ir atkarīgs tikai no i-tās molekulas, tad tā vidējo vērtību ansamblī Σ_a var aprēķināt arī kā vidējo vērtību i-tās molekulas fāzu telpā:

$$\hat{F}(\Sigma_a) = \int F(x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) p(P_1) dx_i dy_i dz_i dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} .$$

Tāpēc, runājot par šādiem lielumiem, varam teikt “lieluma vidējā vērtība ansamblī Σ_a ” vai tikpat labi – “lieluma vidējā vērtība i-tās molekulas fāzu telpā”.

Secinājums 4. Vienatomu ideālās gāzes modelī, i-tās molekulas stāvokļu varbūtību sadalījuma blīvums tās fāzu telpā nav atkarīgs no koordinātēm x_i, y_i, z_i , tas ir simetrisks pret impulsa komponentēm p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} , un ir atkarīgs tikai no to kvadrātu summas.

Secinājums 4'. Vienatomu ideālās gāzes modelī, i-tās molekulas fāzu telpā, **koordinātu** (x_i, y_i, z_i) varbūtību sadalījums trauka iekšienē ir **vienmērīgs**, un šī sadalījuma blīvums ir $\frac{1}{V}$. Molekulas koordinātes (x_i, y_i, z_i) ir statistiski neatkarīgas no molekulas impulsiem (p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) (un tātad – arī no ātrumiem (v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})).

Tiešām,

$$\int_V \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} p(P_1) dx_i dy_i dz_i dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} = 1 = V \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} p(P_1) dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} ,$$

tātad:

$$p(x_i, y_i, z_i) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} p(P_1) dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} = \frac{1}{V} .$$

Secinājums 4''. Vienatomu ideālās gāzes modelī, i-tās molekulas fāzu telpā, visu triju **impulsa komponentu** varbūtību **sadalījumi ir vienādi**, tie ir simetriski pret 0, un to vidējās vērtības ir 0. Tātad arī i-tās molekulas **ātrumu komponentu** varbūtību sadalījumi ir vienādi, tie ir simetriski pret 0, un to vidējās vērtības ir 0.

Tiešām,:

$$p(p_{ix}) = \int_V \int_{-\infty}^{+\infty} \int p(P_1) dx_i dy_i dz_i dp_{iy} dp_{iz} = V \int_{-\infty}^{+\infty} \int p(P_1) dp_{iy} dp_{iz} = p(p_{iy}) = p(p_{iz})$$

Pamazām noskaidrojas, ka i-tās molekulas “uzvedība savā fāzu telpā” ir tuva reālo gāzu molekulu uzvedībai...

Atkāpe. Formāli matemātiski (1.2.sadaļas terminos), mēs varam uzskatīt par atsevišķu gāzes komponenti arī katru no impulsiem p_{ix} , p_{iy} , p_{iz} atsevišķi. Tad, piemēram ($e_{ix} = \frac{1}{2m_i} p_{ix}^2$):

$$V_{2x}(a) = V^n \frac{(2\pi)^{\frac{3n-1}{2}}}{\Gamma(\frac{3n-1}{2} + 1)} \frac{1}{m_i^{\frac{1}{2}}} \left(\prod_{i=1}^n m_i^{\frac{3}{2}} \right) a^{\frac{3n-1}{2}} ;$$

$$\Omega_{2x}(a) = V_{2x}'(a) = V^n \frac{(2\pi)^{\frac{3n-1}{2}}}{\Gamma(\frac{3n-1}{2} + 1)} \frac{1}{m_i^{\frac{1}{2}}} \left(\prod_{i=1}^n m_i^{\frac{3}{2}} \right) \frac{3n-1}{2} a^{\frac{3n-1}{2}-1} ;$$

$$p(P_{1x}) = \frac{\Omega_{2x}(a - e_{ix})}{\Omega(a)} = \frac{C_x(n)}{m_i^{\frac{1}{2}}} \frac{(a - e_{ix})^{\frac{3n-1}{2}-1}}{a^{\frac{3}{2}n-1}} = \frac{C_x(n)}{\sqrt{m_i} a} \left(1 - \frac{e_{ix}}{a}\right)^{\frac{3n-1}{2}-1} ; \quad (6)$$

$$C_x(n) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \frac{\Gamma(\frac{3}{2}n + 1)}{\Gamma(\frac{3}{2}n + \frac{1}{2})} \frac{3n-1}{3n} ;$$

$$V_{1x}(a) = 2^{\frac{3}{2}} m_i^{\frac{1}{2}} a^{\frac{1}{2}} ; \Omega_{1x}(a) = V_{1x}'(a) = 2^{\frac{1}{2}} m_i^{\frac{1}{2}} a^{-\frac{1}{2}} ;$$

$$p(e_{ix}) = \frac{\Omega_{1x}(e_{ix}) \Omega_{2x}(a - e_{ix})}{\Omega(a)} = \frac{C_{1x}(n)}{\sqrt{a}} \frac{1}{\sqrt{e_{ix}}} \left(1 - \frac{e_{ix}}{a}\right)^{\frac{3n-1}{2}-1} ; \quad (6)$$

$$C_{1x}(n) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}n + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}n + \frac{1}{2}\right)} \frac{3n-1}{3n} .$$

Izmantojot sadaļas 1.7 secinājumu 5, iegūstam šādus $C_x(n)$ un $C_{1x}(n)$ patiesā lieluma novērtējumus:

$$\sqrt{\frac{3n}{4\pi}} \left(1 - \frac{1}{3n}\right) < C_x(n) = \sqrt{\frac{3n}{4\pi}} (1 + 2 \cdot 10^{-11}) ; \quad (6'')$$

$$\sqrt{\frac{3n}{2\pi}} \left(1 - \frac{1}{3n}\right) < C_{1x}(n) = \sqrt{\frac{3n}{2\pi}} (1 + 2 \cdot 10^{-11}) . \quad (6''')$$

Starp citu, ja $n > 10^{12}$, tad $1 - 4 \cdot 10^{-13} < 1 - \frac{1}{3n}$.

Atkāpes beigas.

“Vidējās gāzes” blīvums

Vispirms pamēģināsim noskaidrot mūsu gāzes “vidējo blīvumu”. Konkrētiem fāzu telpas punktiem P uz virsmas Σ_a var atbilst visdažādākie gāzes blīvuma stāvokļi – no ekstrēmas molekulu koncentrācijas vienā punktā līdz vienmērīgai izkliedei. Bet, ja mēģināsim aprēķināt visu šo variantu vidējo (mikrokanoniskajā metrikā, protams), kas tad sanāks?

Iepriekšējās sadaļas secinājums par to, ka i -tās molekulas koordinātu (x_i, y_i, z_i) varbūtību sadalījums trauka iekšienē ir vienmērīgs, liek domāt, ka “vidējās gāzes” blīvums visās trauka vietās būs vienāds.

Iezīmēsim gāzes traukā kādu patvaļīgu apgabalu, kura tilpums ir U . Katrā gāzes stāvoklī P šajā apgabalā atrodas noteikts molekulu skaits $N_U(P)$. Mēs gribam aprēķināt lieluma $N_U(P)$ vidējo vērtību. Pārliecināsimies, ka šī vidējā vērtība ir $\frac{U}{V}n$, t.i. ka tiešām mūsu “**vidējās gāzes**” **molekulu skaits visās trauka vietās ir vienāds**. Līdzīgi varam aplūkot arī apgabalā U atrodošās gāzes

masu $M_U(P)$, un pārlicināties, ka tās vidējā vērtība ir $\frac{U}{V}M$ (kur M ir gāzes kopēja masa), tātad **visās trauka vietās “vidējās gāzes” blīvums $\frac{M}{V}$** .

Darīsim to. Vispirms ievēsim lielumu $N_{U,i}(P)$, kas pieņem vērtību 1, ja stāvoklī P i -tā molekula atrodas apgabalā U , un 0 – ja neatrodas. Protams,

$$N_U(P) = \sum_{i=1}^n N_{U,i}(P) \quad ,$$

un tā kā i -tās molekulas koordinātu varbūtību sadalījums traukā ir vienmērīgs, un tā blīvums ir $\frac{1}{V}$, tad $\hat{N}_{U,i}(\Sigma_a) = \frac{U}{V}$ un $\hat{N}_U(\Sigma_a) = \frac{U}{V}n$.

Līdzīgi varam aprēķināt vidējo gāzes masu apgabalā U , t.i. ievērosim molekulu masas m_i . Stāvoklī P tā ir

$$M_U(P) = \sum_{i=1}^n N_{U,i}(P)m_i \quad ,$$

tātad:

$$\hat{M}_U(\Sigma_a) = \sum_{i=1}^n \hat{N}_{U,i}(\Sigma_a)m_i = \frac{U}{V} \sum_{i=1}^n m_i = \frac{U}{V}M \quad .$$

Q.E.D.

Kā vērtēt šo rezultātu? No matemātiķa viedokļa, mēs esam konstatējuši tikai ansambļa Σ_a simetriskumu pret katru atsevišķu i -to molekulu (un pret trauka V un apgabala U formām). Bet no fiziķa viedokļa? Vai “vidējās gāzes” vienmērīgais blīvums neatgādina reālas gāzes vienmērīgo blīvumu, kad šī gāze ir “nomierinājusies”, t.i. kad uz to vairs neiedarbojas “satraucoši” ārēji spēki?

“Vidējās gāzes” molekulu kustība

Jau agrāk secinājām (Secinājums 4"), ka i -tās molekulas visu triju **ātruma komponentu** varbūtību **sadalījumi ir vienādi**, tie ir

simetriski pret 0, un to vidējās vērtības ir 0. Jebkuram virziena vektoram \mathbf{o} :

$$(\hat{\mathbf{v}}_i \mathbf{o})(\Sigma_a) = (v_{ix} o_x + v_{iy} o_y + v_{iz} o_z)(\Sigma_a) = 0,$$

t.i. *jebkurā virzienā* i-tās molekulas ātruma vidējā vērtība ir 0. Vai tas nozīmē, ka “vidējās gāzes” visas molekulas “stāv uz vietas”? Protams, nenozīmē, jo – kā jau noskaidrojām Secinājumā 3: $(\mathbf{v}_i \mathbf{o})^2$ vidējā vērtība ir $\frac{2e'}{m_i}$ (nevis 0!). Tātad $(\hat{\mathbf{v}}_i \mathbf{o})(\Sigma_a) = 0$ nozīmē tikai to, ka **“vidējā gāze” netiecas “izrauties” no trauka kādā noteiktā virzienā**. Bet tas, ka $(\mathbf{v}_i \mathbf{o})^2$ vidējā vērtība nav atkarīga no vektora \mathbf{o} virziena, nozīmē, ka **“vidējā gāze” arī molekulu kustības ātrumu ziņā ir “izotropā”**.

“Vidējās gāzes” spiediens

Kādus secinājumus mūsu modelis dos par gāzes spiedienu? Vai tas saskanēs ar Krēniga modeli iegūto vienādojumu $pV = \frac{2}{3} a$?

Atgādinu vēlreiz, ka šajā “modeļbūves” situācijā mums precīzāk vajadzētu runāt par gāzes “teorētisko” spiedienu (vai “modeļ-spiedienu”), jo modelī nedefinēto un aprēķināto spiediena vērtību sakrišana ar fiziski izmērāmiem reālu gāzu spiedieniem (ja tāda vispār būs novērojama) attiecībā pret mūsu modeli ir “ārējs fakts”.

Ja iedomājamies kaut kur gāzes traukā ļoti mazu nekustīgu plāksnīti un īpaši iezīmējam vienu tās pusi, tad palaikam gāzes molekulas šai pusei uzskries virsū un atlēks atpakaļ. To tad mēs arī uztveram kā **gāzes “teorētisko” spiedienu mūsu modeli** (sevišķi – ja plāksnīte novietota iekšpusē uz trauka virsmas).

Precīzāk runājot, mums vajadzētu ievest jēdzienu par gāzes teorētisko spiedienu uz mūsu ļoti mazo plāksnīti ΔS jebkurā dotajā gāzes stāvoklī P , t.i. to vajadzētu apzīmēt ar $p_{\Delta S}(P)$ un tad mēs varētu aprēķināt $p_{\Delta S}(P)$ vidējo vērtību ansablī Σ_a . Bet kā var nedefinēt $p_{\Delta S}(P)$, ja P ir gāzes moment-uzņēmuks, kurā katra molekula atrodas “tur, kur tā atrodas”, t.i. praktiski neviena no tām neatradīsies precīzi uz plāksnītes ΔS virsmas, lai radītu spiedienu?

Izeja no šīs situācijas: ievēsim vēl vienu parametru – laika periodu Δt , un aplūkosim gāzes stāvoklī P visas tās molekulas, kuras, kustoties no P uz priekšu laika periodā no 0 līdz Δt trāpīs plāksnītes ΔS iezīmētajai pusei. Pieņemsim, ka i -tā molekula ir viena no tām.

Spiediens nozīmē molekulu atsitienu spēku uz plāksnītes laukuma vienību. Atsitienu spēks ir molekulas impulsa $\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$ atvasinājums pēc laika ($F=ma=d(mv)/dt$ – otrais Ņūtona likums). T.i. šai gadījumā – impulsa izmaiņa, atsitoties no plāksnītes. Ar \mathbf{n} apzīmēsim plāksnītes normālvektoru (garumā 1), kas rāda kustības virzienu molekulām, kuras atsitas pret plāksnītes iezīmēto pusi. Molekula vispirms uzsit pa plāksnīti, bet pēc tam plāksnīte uzsit molekulai, t.i. impulsa vektora $\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$ projekcija vektora \mathbf{n} virzienā mainās uz pretējo. Citiem vārdiem, impulsa izmaiņa ir divkārtšs skalārais reizinājums $2\mathbf{p}_i \mathbf{n}$. Dalot to ar laiku Δt (atvasināšanas vietā), iegūsim i -tās molekulas vidējo atsitienu spēku pret plāksnīti laikā Δt . Lai iegūtu i -tās molekulas radīto vidējo spiedienu, šis spēks ir jāizdala ar plāksnītes laukumu ΔS . Formāli, ansamblī Σ_a tas ir gadījuma lielums $p_{i,\Delta S,\Delta t}(P)$, kas atkarīgs no plāksnītes ΔS (tās novietojumu ieskaitot) un laika Δt . Ja i -tā molekula no gāzes stāvokļa P laikā Δt plāksnītes iezīmēto pusi sasniegt nevar, tad uzskatīsim, ka $p_{i,\Delta S,\Delta t}(P)=0$.

Summējot visus šos atsevišķos spiedienus, iegūsim kopējo spiedienu uz plāksnīti ΔS vidēji laikā Δt :

$$p_{\Delta S,\Delta t}(P) = \sum_{i=1}^n p_{i,\Delta S,\Delta t}(P) .$$

Tā tad arī ir gāzes “**teorētiskā**” **spiediena precīzā definīcija**. Formāli, ansamblī Σ_a tas ir gadījuma lielums, kas atkarīgs no plāksnītes ΔS (tās novietojumu ieskaitot) un laika Δt .

Tā kā mūsu punktveida gāzes modelī visām molekulām ir nemainīgi ātrumu lielumi, tad (mūsu modelī!) dažādās trauka vietās gāzes spiediens var būt dažāds, un tas var laikā mainīties.

Bet atkal izrādās, ka daudz regulārāka aina paveras, ja aplūkojam mūsu fiksēto plāksnīti vienlaicīgi visos traukos, kas pieder ansamblim Σ_a un aprēķinām spiediena vidējo vērtību pa visu ansamblī.

Šai situācijai Hinčina grāmatas, 87.-90.lpp. ir veikts aprēķins (šo aprēķinu sk. zemāk), kas rāda, ka i -tās molekulas spiediena

$p_{i,\Delta S,\Delta t}(P)$ vidējā vērtība ansamblī Σ_a ir $p_i = \frac{2a}{3V_n}$, t.i. tā nav atkarīga ne no i -tās molekulas masas m_i , ne no plāksnītes novietojuma, laukuma ΔS un laika perioda lieluma Δt .

Visu n molekulu kopējā spiediena $p_{\Delta S,\Delta t}(P)$ vidējā vērtība ansamblī Σ_a tāpat ir:

$$p = n p_i = \frac{2}{3} \frac{a}{V}, \text{ jeb } pV = \frac{2}{3} a.$$

T.i. vidēji pa visu ansamblī Σ_a "vidējās gāzes" teorētiskais spiediens nav atkarīgs no plāksnītes novietojuma – vai tā ir novietota gāzes trauka iekšienē, vai jebkurā vietā pie trauka sienas. **“Vidējās gāzes” spiediens visās trauka vietās ir vienāds!**

[Ar mērvienību dimensijām mūsu formulā viss ir kārtībā: spēks ir masa reiz paātrinājums, t.i. $\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$, tāpat pV ir $(\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}/\text{m}^2)\cdot\text{m}^3 = \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$, t.i. enerģija (un a ir enerģija).]

Esam ieguvuši jau zināmo vienādojumu Krēniga izvestajā versijā. Protams, Krēniga izmantotais modelis bija daudz vienkāršāks, un viņš varēja ļoti vienkāršotā veidā aprēķināt tikai gāzes spiedienu uz *kubiska* trauka sienām. Bet viņa formula precīzi atbilst mūsu formulai, kuru ieguvām *daudz vispārīgākam gadījumam* – t.sk. jebkurai trauka formai.

Pierādījums. Hinčina grāmatas, 87.-90.lpp. ir veikts aprēķins, kas rāda, ka *vidēji pa visu ansamblī* Σ_a i -tā molekula vidēji laikā “spiež” perpendikulāri iezīmētajai plāksnītes pusei ar spēku $p_i = \frac{2a}{3V_n}$ uz laukuma vienību.

Pats izvedums ir diezgan asprātīgs.

Novietosim gāzes traukā mazu, nekustīgi nostiprinātu plāksnīti, kuras laukums ir ds , kuras normālvektors (garumā 1) ir \mathbf{n} un kura atrodas punktā (x_0, y_0, z_0) . Un aplūkosim kādu gāzes stāvokli P un i -to molekulu šajā gāzes stāvoklī. Molekulas koordinātes stāvoklī P apzīmēsim ar (x_i, y_i, z_i) , ātruma vektoru – ar \mathbf{v}_i , impulsa vektoru – ar $\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$.

Spiediens nozīmē molekulu atsitienu spēku uz plāksnītes laukuma

vienību. Atsitiena spēks ir molekulas impulsa $\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$ atvasinājums pēc laika ($F=ma=d(mv)/dt$ – otrais Ņūtona likums). T.i. šai gadījumā – impulsa izmaiņa, atsitoties no plāksnītes. Molekula vispirms uzsit pa plāksnīti, bet pēc tam plāksnīte uzsit molekulai, t.i. impulsa vektora $\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$ projekcija vektora \mathbf{n} virzienā mainās uz pretējo. Citiem vārdiem, impulsa izmaiņa ir divkārtš skalārais reizinājums $2\mathbf{p}_i \mathbf{n}$. Dalot to ar laiku dt (atvasināšanas vietā), iegūsim i-tās molekulas vidējo atsitiena spēku pret plāksnīti laikā dt . Lai iegūtu i-tās molekulas radīto vidējo spiedienu, šis spēks būs jāizdala ar plāksnītes laukumu ds .

Lai laika periodā no 0 līdz dt i-tā molekula uzsistu pa plāksnīti vektora \mathbf{n} virzienā, gāzes stāvoklī P :

1) Vektoram $(x_i, y_i, z_i) + \mathbf{v}_i dt$ ir jāšķērso plāksnīte. T.i. molekulai ir jāatrodas virs plāksnītes slīpā cilindrā (cilindra slīpums ved no plāksnītes vektoram \mathbf{v}_i pretējā virzienā) ar pamatni ds un augstumu $|\mathbf{v}_i \mathbf{n}| dt = \frac{|\mathbf{p}_i \mathbf{n}|}{m_i} dt$, kur $\mathbf{v}_i \mathbf{n}$ ir molekulas ātruma vektora projekcija virzienā \mathbf{n} . Molekulas ir punktveida, t.i. tās nekad savā starpā nesaduras, tātad mums nav jānodarbojas ar problēmu “un ja nu i-tā molekula laikā no 0 līdz dt saduras ar citu”. Šis mums būs apgabals (1, \mathbf{p}_i) molekulas koordinātu (x_i, y_i, z_i) telpā – tas ir atkarīgs no impulsa vektora \mathbf{p}_i .

2) Skalārajam reizinājumam $\mathbf{v}_i \mathbf{n}$ ir jābūt pozitīvam, citādi molekula lidos prom no cilindra. Šis mums būs apgabals (2) – tas sastāda precīzi pusi no i-tās molekulas impulsa \mathbf{p}_i telpas.

Tātad i-tās molekulas (6-dimensiju) fāzu telpā mums ir noteikts apgabals (12), kurā ir jāaprēķina vidējā vērtība divkārtšam skalārajam reizinājumam $2\mathbf{p}_i \mathbf{n} = 2m_i \mathbf{v}_i \mathbf{n}$. Tādā veidā mēs “vidējošanu” pa ansambli Σ_a aizstājam ar “vidējošanu” i-tās molekulas fāzu telpā. Rezultāts no tā nemainīsies, jo visa pamatā ir un paliek tā pati varbūtību telpa – ansamblis Σ_a .

Kāds ir molekulas stāvokļu varbūtību blīvums tās (6-dimensiju) fāzu telpā? Protams – pieņemot, ka gāzes kopējais stāvoklis pieder ansamblim Σ_a atbilstoši mikrokanoniskajam varbūtību sadalījumam (un a ir gāzes kopējā enerģija). To var izteikt ar formulu (5a):

$$p(P_1) = \frac{1}{V} f(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) = \frac{1}{V} f(\mathbf{p}_i^2),$$

kur funkcijas f “izskats” ir atkarīgs tikai no a , n un m_i (kas mūsu modelī nemainās), bet nav atkarīgs no i-tās molekulas koordinātēm x_i, y_i, z_i .

Tagad varam rēķināt vidējo vērtību divkāršajam skalārajam reizinājumam $2\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n}$ apgabalā (12):

$$(2 \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n}) = \int_{(12)} 2 \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} p(P_1) dV_1 = \frac{2}{V} \int_{(12)} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} f(\mathbf{p}_i^2) dx_i dy_i dz_i d\mathbf{p}_i .$$

Tā kā funkcija $\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} f(\mathbf{p}_i^2)$ nav atkarīga no koordinātēm x_i, y_i, z_i , tad integrāciju pa apgabalu (1) varam izpildīt neatkarīgi:

$$(2 \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n}) = \frac{2}{V} \int_{(2)} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} f(\mathbf{p}_i^2) d\mathbf{p}_i \int_{(1, \mathbf{p}_i)} dx_i dy_i dz_i ;$$

$$\int_{(1, \mathbf{p}_i)} dx_i dy_i dz_i = \text{slīpā cilindra tilpums} = \frac{|\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n}|}{m_i} dt ds ;$$

$$(2 \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n}) = \frac{2}{Vm_i} dt ds \int_{(2)} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 f(\mathbf{p}_i^2) d\mathbf{p}_i ,$$

kur integrācija notiek vairs tikai apgabalā (2): $\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} > 0$, t.i. pusē no molekulas impulsa telpas. Tieši tāpēc mēs drīkstējām rakstīt, ka: $|\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n}| \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} = (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2$.

Tā kā $(-\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 = (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2$, tad integrālis apgabalā (2): $\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} > 0$ ir vienāds ar integrāli apgabalā $\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} < 0$ (t.i. impulsa telpas otrajā pusē) un tāpēc:

$$(2 \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n}) = \frac{1}{Vm_i} dt ds \int (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 f(\mathbf{p}_i^2) d\mathbf{p}_i ,$$

kur integrācija tagad notiek jau pa visu i-tās molekulas impulsa telpu.

No otras puses (te tad arī parādās šī izveduma asprātīgais moments), aprēķināsim kvadrāta $(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2$ vidējo vērtību visā i-tās molekulas fāzu telpā:

$$((\hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n})^2) = \int (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 p(P_1) dV_1 = \frac{1}{V} \int (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 f(\mathbf{p}_i^2) dx_i dy_i dz_i d\mathbf{p}_i .$$

Tā kā funkcija $(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 f(\mathbf{p}_i^2)$ nav atkarīga no koordinātēm x_i, y_i, z_i , tad integrāciju pa koordinātu telpu varam izpildīt neatkarīgi:

$$\int dx_i dy_i dz_i = \text{gāzes trauka tilpums} = V ;$$

$$((\hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n})^2) = \frac{1}{V} V \int (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 f(\mathbf{p}_i^2) d\mathbf{p}_i = \int (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 f(\mathbf{p}_i^2) d\mathbf{p}_i ,$$

kur integrācija notiek pa visu i-tās molekulas impulsa telpu.

Tātad:

$$(2 \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n}) = \frac{1}{Vm_i} dt ds \int (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 f(\mathbf{p}_i^2) d\mathbf{p}_i = \frac{1}{Vm_i} dt ds ((\hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n})^2) .$$

No “trešās puses”, ievērosim, ka $((\hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n})^2)$ ir arī $(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2$ vidējā vērtība visā ansamblī Σ_a , t.i.:

$$((\hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n})^2) = ((\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2) (\Sigma_a) .$$

Tā kā gāzes pilnās enerģijas izteiksmē

$$a = e_i + (a - e_i) = \frac{1}{2m_i} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + U_i(x_i, y_i, z_i) + (a - e_i)$$

atlikušās daļas $a - e_i$ izteiksme nav atkarīga no \mathbf{p}_i , tad, saskaņā ar augšminēto secinājumu 3 (kas seko no *Equipartition Theorem* punkta e), $(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2$ vidējā vērtība visā ansamblī Σ_a ir $\frac{2m_i a}{3n}$. Tātad:

$$(2 \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n}) = \frac{1}{Vm_i} dt ds \frac{2m_i a}{3n} = \frac{2}{3V} \frac{a}{n} dt ds .$$

Dalot šo lielumu ar $dt ds$, iegūsim *laikā vidējo* spiedienu p_i uz plāksnītes vienu pusi:

$$p_i = \frac{2}{3V} \frac{a}{n} , \text{ jeb } p_i V = \frac{2}{3} \frac{a}{n} .$$

Tā arī ir i -tās molekulas spiediena $p_{i, \Delta S, \Delta t}(P)$ vidējā vērtību uz plāksnītes vienu pusi ansamblī Σ_a . Q.E.D.

[Laikā vidējā spiediena rēķināšanas “likumību” jau apspriedām Krēniga izveduma sakarā 0.nodaļā.]

Ja ar $e' = \frac{a}{3n}$ apzīmējam molekulas vienas brīvības pakāpes vidējo aritmētisko enerģiju, tad $p_i V = 2e'$ un, summējot pa visām molekulām:

$$pV = n p_i V = \frac{2}{3} a = 2n e'$$

Uzdevums. Atkārtojiet šo izvedumu un pārlicinieties, ka formula $pV = 2n e'$ der arī vien- un divdimensiju gāzes modeļiem (ievērojot, ka šajos modeļos attiecīgi $e' = \frac{a}{n}$ un $e' = \frac{a}{2n}$).

Fiziķu neievērots (iespējams, tāpēc, ka nenozīmīgs) fakts: vienādojuma $pV = \frac{2}{3}a$ izvedums formāli der jebkuram molekulu skaitam n , t.i. arī mazam molekulu skaitam n . Tiesa, minētā “laikā vidējā spiediena” aprēķinam ir fizikāla jēga tikai pietiekami liela molekulu skaita gadījumā...

Varbūtību sadalījumi molekulu enerģijām un ātrumiem

Kā secinājām 1.nodaļā, īstenībā slavenie varbūtību sadalījumi gāzes molekulu enerģijām un ātrumu lielumiem nebūt nav paši fundamentālākie likumi – to pamatā ir fundamentālāks likums: gāzes molekulu ātruma komponentu statistiskā neatkarība un to vienādie normālie varbūtību sadalījumi ar centru 0. No šiem pēdējiem slavenie sadalījumi seko tīri matemātiskā ceļā, bez jebkādiem papildus fizikāliem pieņēmumiem – sk. sadaļu 1.4A.

Tūlīt redzēsīm, ka šos statistiskās fizikas rezultātus var iegūt no punktveida gāzes modeļa, kā jau pierasts, rēķinot vidējos lielumus ansamblī Σ_a , kurā ir pieņemts mikrokanoniskais varbūtību sadalījums.

Visi līdz šim iegūtie rezultāti ir formāli derīgi jebkuram traukā esošo gāzes molekulu skaitam n , arī ļoti maziem n .

Tālāk sekos rezultāti, ko mūsu “vidējai gāzei” var iegūt, tikai pieņemot, ka **molekulu skaits n ir ļoti liels**. Tas ir ļoti svarīgs moments, jo bez šī pieņēmuma zemāk formulētās smalkās teorēmas nebūtu pierādāmas – piemēram, secinājums, ka i -tās molekulas ātruma komponentes ir statistiski neatkarīgi gadījuma lielumi. **Bet arī lieliem n šīs teorēmas izpildās tikai tuvināti** – jo lielāks n , jo precīzāk. Tā ir interesanta situācija: mēs esam izveidojuši gāzes trauka modeļu šablonu, kura instances “nekam neder”, jo tajos katras molekulas enerģija nekad nemainās (molekulas savā starpā nesaduras). Bet ar mikrokanoniskā ansambļa palīdzību mēs esam atvasinājuši “vidējās” molekulas kustību tās fāzu telpā. Burtiski ņemot šo kustību, mēs esam ieguvuši vairākus “dabiskus” secinājumus, no kuriem

interesantākie ir *Equipartition Theorem* un vienādojums $pV = \frac{2}{3} a$. Šie rezultāti izpildās precīzajā “vidējās” molekulas modelī, t.i. **der arī mazam molekulu skaitam!** Bet visi tālākie secinājumi šajā modelī izpildās tikai tuvināti – tikai ļoti lielumam molekulu skaitam.

Jau agrāk mēs ieguvām formulu (5), kas uzdod *i*-tās molekulas varbūtību sadalījuma blīvumu tās fāzu telpā:

$$p(P_1) = \frac{C(n)}{Vm_i^{\frac{3}{2}} a^{\frac{3}{2}}} \left(1 - \frac{e_i}{a}\right)^{\frac{3}{2}(n-1)-1},$$

kur reizinātājs $C(n)$ ir atkarīgs tikai no n . Šī izteiksme nav atkarīga no *i*-tās molekulas koordinātēm x_i, y_i, z_i (ja vien tās atrodas trauka iekšienē), bet ir atkarīga no impulsiem p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} , kuriem, ir jāizpildās nosacījumam $e_i \leq a$. Mēs ieguvām arī formulu, kas uzdod *i*-tās molekulas enerģijas e_i sadalījuma blīvumu:

$$p(e_i) = \frac{C_1(n)}{a^{\frac{3}{2}}} \sqrt{e_i} \left(1 - \frac{e_i}{a}\right)^{\frac{3}{2}(n-1)-1},$$

kur reizinātājs $C_1(n)$ ir atkarīgs tikai no n . Arī šeit ir jāizpildās nosacījumam $e_i \leq a$. Vēlreiz: interesanti, ka *i*-tās molekulas enerģijas varbūtību sadalījums nav atkarīgs no molekulas masas m_i .

Tikai šai brīdī mēs pieņemsim, ka molekulu skaits n ir ļoti liels skaitlis.

Abās pēdējās formulās e_i un x ir vienas molekulas enerģija, bet a ir visu n molekulu kopējā enerģija. Tātad vidējais aritmētiskais $e^o = \frac{a}{n}$ varētu būt gāzei nozīmīgs raksturlielums, ar ko salīdzināt e_i un x . Bet, kā tūlīt redzēsīm, vēl skaistākas formulas sanāk, ja $e^o = \frac{a}{n}$ vietā ievēdīsīm $e' = \frac{a}{3n}$, t.i. molekulas vienas brīvības pakāpes vidējo enerģiju (no *Equipartition Theorem* mēs jau zinām, ka enerģija starp brīvības pakāpēm sadalās “vidēji

vienmērīgi”).

(Kā jau minējām agrāk, fiziķi drīkst uzskatīt to par gāzes *temperatūras* aizvietotāju, viņi raksta $e' = \frac{1}{2}kT$).

Tad:

$$\left(1 - \frac{e_i}{a}\right)^{\frac{3}{2}(n-1)-1} = \left(1 - \frac{e_i}{3ne'}\right)^{\frac{3}{2}(n-1)-1} = \left(1 - \frac{e_i}{3ne'}\right)^{-\frac{5}{2}} \left(1 - \frac{e_i}{3ne'}\right)^{\frac{3n}{2}}$$

Pirmais reizinātājs pie $n \rightarrow \infty$ tiecas uz 1. Un mēs zinām, ka pie fiksētiem x, y :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{n}\right)^{yn} = e^{-xy} .$$

Tātad, ja $\frac{e_i}{e'}$ te būtu fiksēts skaitlis, tad visa iegūtā izteiksme pie

$n \rightarrow \infty$ tiektos uz $e^{-\frac{e_i}{2e'}}$. (Fiziķiem $e' = \frac{1}{2}kT$, tāpēc viņiem iznāk, ka

izteiksme tiecas uz $e^{-\frac{e_i}{kT}}$.) Tādā veidā mums ir radusies iespēja iegūt skaistas tuvinātas formulas (izmantojam arī (5'') un (5''')):

$$p(P_1) \approx \frac{C(n)}{Vm_i^{\frac{3}{2}} a^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{e_i}{2e'}} \approx \left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{Vm_i^{\frac{3}{2}} a^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{e_i}{2e'}} = \frac{1}{V} \left(\frac{1}{4\pi e' m_i}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{e_i}{2e'}}$$

;

$$p(e_i) \approx \frac{C_1(n)}{a^{\frac{3}{2}}} \sqrt{e_i} e^{-\frac{e_i}{2e'}} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3n}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{a^{\frac{3}{2}}} \sqrt{e_i} e^{-\frac{e_i}{2e'}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{e_i} e^{-\frac{e_i}{2e'}}$$

Otrā formula ir fiziķiem ļoti zināmais un pat slavenais **varbūtību sadalījums vienas molekulas enerģijai**. Tiesa, mēs jau zinām (sk. sadaļu 1.6), ka šī slavenā formula nav fundamentāls likums – tā ir pavisams matemātisks secinājums no fundamentālāka likuma, ko

būtībā izsaka pirmā formula.

Taču sadaļā 1.6 mēs pierādījām secinājumu 2, kas ļauj mums situāciju analizēt precīzāk nekā cilvēki to dara citās grāmatās, un raksturot abu tikko izmantoto tuvinājuma zīmju precīzo nozīmi – cik īsti tālu tuvinājumi ir no mūsu modeļa precīzajām varbūtību blīvuma funkcijām? Konkrēti:

$$(1 - 74 \cdot 10^{-6}) e^{-\frac{3}{2}x} < \left(1 - \frac{x}{n}\right)^{\frac{3}{2}n} < e^{-\frac{3}{2}x},$$

kur labējā nevienādības izpildās, ja $n > 0; 0 < x < n$, bet kreisā – ja $n > 10^{12}; 0 < x < n^{1/3}$. Mums $x = \frac{e_i}{3e'}$; $e' = \frac{a}{3n}$, tātad:

$$(1 - 74 \cdot 10^{-6}) e^{-\frac{e_i}{2e'}} < \left(1 - \frac{e_i}{3ne'}\right)^{\frac{3}{2}n} < e^{-\frac{e_i}{2e'}},$$

kur labējā nevienādības izpildās, ja $n > 0; 0 < \frac{e_i}{3e'} < n$, jeb $0 < e_i < a$ t.i. labējā nevienādības izpildās vienmēr, bet kreisā – ja $n > 10^{12}; 0 < \frac{e_i}{3e'} < n^{1/3}$, jeb $n > 10^{12}; 0 < e_i < an^{-\frac{2}{3}} = 3e'n^{\frac{1}{3}}$, t.i. kreisā nevienādība izpildās tikai relatīvi mazām i-tās molekulas enerģijas vērtībām.

Savukārt, ja $n > 10^{12}; 0 < \frac{e_i}{3e'} < n^{1/3}$, tad

$$1 < \left(1 - \frac{e_i}{3ne'}\right)^{-\frac{5}{2}} < \left(1 - n^{-\frac{2}{3}}\right)^{-\frac{5}{2}} < (1 - 10^{-8})^{-\frac{5}{2}} < 1 + 3 \cdot 10^{-8} \quad (\text{rēķinot}$$

ar *WolframAlpha*).

Kopā sanāk, ka relatīvi mazām i-tās molekulas enerģijas vērtībām, t.i. ja $n > 10^{12}; 0 < e_i < 3e'n^{\frac{1}{3}}$, tad:

$$(1 - 74 \cdot 10^{-6}) e^{-\frac{e_i}{2e'}} < \left(1 - \frac{e_i}{a}\right)^{\frac{3}{2}(n-1)-1} < (1 + 3 \cdot 10^{-8}) e^{-\frac{e_i}{2e'}};$$

$$\frac{C(n)}{Vm_i^2 a^2} (1 - 74 \cdot 10^{-6}) e^{-\frac{e_i}{2e'}} < p(P_1) < \frac{C(n)}{Vm_i^2 a^2} (1 + 3 \cdot 10^{-8}) e^{-\frac{e_i}{2e'}} ;$$

$$\frac{C_1(n)}{a^2} (1 - 74 \cdot 10^{-6}) \sqrt{e_i} e^{-\frac{e_i}{2e'}} < p(e_i) < \frac{C_1(n)}{a^2} (1 + 3 \cdot 10^{-8}) \sqrt{e_i} e^{-\frac{e_i}{2e'}}$$

Izmantojot formulās (5''), (5''') dotos $C(n)$ un $C_1(n)$ novērtējumus, un to, ka $e' = \frac{a}{3n}$, iegūstam:

$$\left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{Vm_i^{\frac{3}{2}} a^{\frac{3}{2}}} (1 - 41 \cdot 10^{-8}) < \frac{C(n)}{Vm_i^{\frac{3}{2}} a^{\frac{3}{2}}} < \left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{Vm_i^{\frac{3}{2}} a^{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{V} \left(\frac{1}{4\pi e' m_i}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3n}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{a^{\frac{3}{2}}} (1 - 41 \cdot 10^{-8}) < \frac{C_1(n)}{a^{\frac{3}{2}}} < \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3n}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{a^{\frac{3}{2}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'}\right)^{\frac{3}{2}} ;$$

$$(1 - 75 \cdot 10^{-6}) \frac{1}{V} \left(\frac{1}{4\pi e' m_i}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{e_i}{2e'}} < p(P_1) < (1 + 3 \cdot 10^{-8}) \frac{1}{V} \left(\frac{1}{4\pi e' m_i}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{e_i}{2e'}} ; \quad (7)$$

$$(1 - 75 \cdot 10^{-6}) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{e_i} e^{-\frac{e_i}{2e'}} < p(e_i) < (1 + 3 \cdot 10^{-8}) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{e_i} e^{-\frac{e_i}{2e'}} \quad (7')$$

Redzam, ka lielam molekulu skaitam n un relatīvi mazām i -tās molekulas enerģijām (konkrēti: $n > 10^{12}$; $0 < e_i < 3e'n^{\frac{1}{3}}$) abas varbūtību blīvuma funkcijas vairs tikpat kā nav atkarīgas atsevišķi no n un a , bet ir atkarīgas tikai no $e' = \frac{a}{3n}$:

$$p(P_1) \approx \frac{1}{V} \left(\frac{1}{4\pi e' m_i}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{e_i}{2e'}} ;$$

$$p(e_i) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{e_i} e^{-\frac{e_i}{2e'}},$$

pie tam tagad mēs zinām, ka relatīvā kļūda šeit ir mazāka par 10^{-4} .

Taču mums kā matemātiķiem te ir vēl viena problēma – kā abas šīs blīvuma funkcijas uzvedas relatīvi *lielākām* i -tās molekulas enerģijas vērtībām, t.i. ja $e_i > 3e'n^{\frac{1}{3}}$? Kāda vispār (mūsu modelī) ir varbūtība, ka $e_i > 3e'n^{\frac{1}{3}} = an^{-\frac{2}{3}}$?

To varam aprēķināt šādi:

$$\int_{an^{-\frac{2}{3}}}^a p(x) dx = \frac{C_1(n)}{a^{\frac{3}{2}}} \int_{an^{-\frac{2}{3}}}^a \sqrt{x} \left(1 - \frac{x}{a}\right)^{\frac{3}{2}(n-1)-1} dx.$$

Aizvietojot $x=ay$:

$$\int_{an^{-\frac{2}{3}}}^a p(x) dx = C_1(n) \int_{n^{-\frac{2}{3}}}^1 \sqrt{y} (1-y)^{\frac{3}{2}(n-1)-1} dy < C_1(n) \int_{n^{-\frac{2}{3}}}^1 (1-y)^{\frac{3}{2}(n-1)-1} dy$$

Izmantojot secinājumu 4 no sadaļas 1.7, redzam, ka pēdējais integrālis ir mazāks par $6 \cdot 10^{-7} n^{-3}$, tātad, ņemot vērā arī (5'''):

$$\int_{an^{-\frac{2}{3}}}^a p(x) dx < 6 \cdot 10^{-7} n^{-3} C_1(n) < 6 \cdot 10^{-7} n^{-3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3n}{2} \right)^{\frac{3}{2}} < 13 \cdot 10^{-7} n^{-\frac{3}{2}}$$

Tātad varbūtība, ka $e_i > 3e'n^{\frac{1}{3}}$, ir niecīga – mazāka par $13 \cdot 10^{-7} n^{-\frac{3}{2}}$.

Tuvinātā varbūtību sadalījuma

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{e_i} e^{-\frac{e_i}{2e'}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{e_i} e^{-\frac{e_i}{kT}}$$

vidējā vērtība, protams, ir $\frac{a}{n} = 3e' = \frac{3}{2}kT$. Tiešām, rēķinot ar *WolframAlpha*:

$$\int_0^{+\infty} x^{\frac{3}{2}} e^{-rx} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} r^{-\frac{5}{2}}.$$

Mums $r = \frac{1}{2e'}$, tātad vidējā vērtība tiešām ir:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} x^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{rx}{2e'}} dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{1}{2e'}\right)^{-\frac{5}{2}} = 3e'.$$

Savukārt, i-tās molekulas enerģijas *precīzajam* varbūtību sadalījumam $p(e_i)$ vidējā vērtība ir (precīzi!) vienāda $3e'$, to mēs zinām jau no secinājuma 1 (tur tas tika konstatēts, izmantojot *Equipartition Theorem*).

Secinājums 5. Ja $n > 10^{12}$; $0 < e_i < 3e'n^{\frac{1}{3}}$, tad i-tās molekulas **enerģijas** varbūtību sadalījuma blīvums tuvināti ir:

$$p(e_i) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{e_i} e^{-\frac{e_i}{2e'}},$$

kur relatīvā kļūda ir mazāka par 10^{-4} . Savukārt, varbūtība, ka molekulas enerģija $e_i > 3e'n^{\frac{1}{3}}$, ir mazāka par $13 \cdot 10^{-7} n^{-\frac{3}{2}}$. Gan precīzā, gan tuvinātā varbūtību sadalījuma *vidējā vērtība* ir $3e'$.

[Fiziķi raksta $e' = \frac{1}{2}kT$, tāpēc viņiem te sanāk:

$$p(e_i) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{e_i} e^{-\frac{e_i}{kT}} \text{ ar vidējo vērtību } \frac{3}{2}kT \text{ .}]$$

Līdzīgā veidā varam izteikt arī mūsu iegūtos rezultātus par i-tā molekulas stāvokļa sadalījuma blīvumu.

$$e_i = \frac{1}{2m_i} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2).$$

Secinājums 5'. Ja $n > 10^{12}$; $0 < e_i < 3e'n^{\frac{1}{3}}$, tad i -tās molekulas **stāvokļa** varbūtību sadalījuma blīvums tuvināti ir:

$$p(P_1) = p(x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) \approx \frac{1}{V} \left(\frac{1}{4\pi e' m_i} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{e_i}{2e'}} ,$$

kur relatīvā kļūda ir mazāka par 10^{-4} . Savukārt, varbūtība, ka $e_i > 3e'n^{\frac{1}{3}}$, ir mazāka par $13 \cdot 10^{-7} n^{-\frac{3}{2}}$.

[Fiziķi raksta $e' = \frac{1}{2} kT$, tāpēc viņiem te sanāk:

$$p(x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) \approx \frac{1}{V} \left(\frac{1}{2\pi kT m_i} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{e_i}{kT}} .]$$

Atkāpe. Līdzīgā veidā, pieņemot, ka molekulu skaits n ir ļoti liels skaitlis, apstrādāsim arī formulas i -tās molekulas impulsa komponentes p_{ix} un enerģijas “komponentes” $e_{ix} = \frac{1}{2m_i} p_{ix}^2$ varbūtību blīvuma funkcijas. Ievēsim atkal

$e' = \frac{a}{3n}$, tad:

$$\left(1 - \frac{e_{ix}}{a}\right)^{\frac{3n-1}{2}-1} = \left(1 - \frac{e_{ix}}{3ne'}\right)^{\frac{3n-1}{2}-1} = \left(1 - \frac{e_i}{3ne'}\right)^{-\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{e_i}{3ne'}\right)^{\frac{3n}{2}} .$$

Pirmais reizinātājs pie $n \rightarrow \infty$ tiecas uz 1. Un mēs zinām, ka pie fiksētiem x, y :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{n}\right)^{yn} = e^{-xy} .$$

Tātad, ja $\frac{e_{ix}}{e'}$ te būtu fiksēts skaitlis, tad visa iegūtā izteiksme pie $n \rightarrow \infty$

tiektos uz $e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}}$. (Fiziķiem $e' = \frac{1}{2} kT$, tāpēc viņiem iznāk, ka izteiksme

tiecas uz $e^{-\frac{e_{ix}}{kT}}$.) Tādā veidā mums ir radusies iespēja no formulām (6) un (6') iegūt tuvinātās formulas (izmantojam arī (6'') un (6''')):

$$p(p_{ix}) \approx \frac{C_x(n)}{\sqrt{m_i a}} e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}} \approx \sqrt{\frac{3n}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{m_i a}} e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}} = \left(\frac{1}{4\pi e' m_i}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}};$$

$$p(e_{ix}) \approx \frac{C_{ix}(n)}{\sqrt{a}} \frac{1}{\sqrt{e_{ix}}} e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}} \approx \sqrt{\frac{3n}{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{a}} \frac{1}{\sqrt{e_{ix}}} e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{e_{ix}}} e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}}.$$

Taču sadaļā 1.6 mēs pierādījām secinājumu 2, kas ļauj mums situāciju analizēt precīzāk, un raksturot abu tikko izmantoto tuvinājuma zīmju precīzo nozīmi – cik īsti tālu tuvinājumi ir no mūsu modeļa precīzajām varbūtību blīvuma funkcijām? Konkrēti:

$$(1 - 74 \cdot 10^{-6}) e^{-\frac{3}{2}x} < \left(1 - \frac{x}{n}\right)^{\frac{3}{2}n} < e^{-\frac{3}{2}x},$$

kur labējā nevienādības izpildās, ja $n > 0; 0 < x < n$, bet kreisā – ja $n > 10^{12}; 0 < x < n^{1/3}$. Mums $x = \frac{e_{ix}}{3e'}$; $e' = \frac{a}{3n}$, tātad:

$$(1 - 74 \cdot 10^{-6}) e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}} < \left(1 - \frac{e_{ix}}{3ne'}\right)^{\frac{3}{2}n} < e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}},$$

kur labējā nevienādības izpildās, ja $n > 0; 0 < \frac{e_{ix}}{3e'} < n$, jeb $0 < e_i < a$ t.i.

labējā nevienādības izpildās vienmēr, bet kreisā – ja $n > 10^{12}; 0 < \frac{e_{ix}}{3e'} < n^{1/3}$,

jeb $n > 10^{12}; 0 < e_{ix} < an^{\frac{2}{3}} = 3e'n^{\frac{1}{3}}$, t.i. kreisā nevienādība izpildās tikai relatīvi mazām i-tās molekulas enerģijas vērtībām.

Savukārt, ja $n > 10^{12}; 0 < \frac{e_{ix}}{3e'} < n^{1/3}$, tad

$$1 < \left(1 - \frac{e_{ix}}{3ne'}\right)^{\frac{3}{2}} < \left(1 - n^{-\frac{2}{3}}\right)^{\frac{3}{2}} < \left(1 - 10^{-8}\right)^{\frac{3}{2}} < 1 + 16 \cdot 10^{-9} \quad (\text{rēķinot ar } WolframAlpha).$$

Kopā sanāk, ka relatīvi mazām i-tās molekulas enerģijas vērtībām, t.i.

ja $n > 10^{12}; 0 < e_{ix} < 3e'n^{\frac{1}{3}}$, tad:

$$(1 - 74 \cdot 10^{-6}) e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}} < \left(1 - \frac{e_{ix}}{a}\right)^{\frac{3}{2}(n-1)-1} < (1 + 16 \cdot 10^{-9}) e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}};$$

$$\frac{C_x(n)}{\sqrt{m_i a}} (1 - 74 \cdot 10^{-6}) e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}} < p(p_{ix}) < \frac{C_x(n)}{\sqrt{m_i a}} (1 + 16 \cdot 10^{-9}) e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}} ;$$

$$\frac{C_{ix}(n)}{\sqrt{a}} (1 - 74 \cdot 10^{-6}) \frac{1}{\sqrt{e_{ix}}} e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}} < p(e_{ix}) < \frac{C_{ix}(n)}{\sqrt{a}} (1 + 16 \cdot 10^{-9}) \frac{1}{\sqrt{e_{ix}}} e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}}$$

Izmantojot formulās (6''), (6''') dotos $C_x(n)$ un $C_{ix}(n)$ novērtējumus, un to, ka

$$e' = \frac{a}{3n} , \text{ iegūstam:}$$

$$(1 - 3 \cdot 10^{-13}) \left(\frac{1}{4\pi e' m_i} \right)^{\frac{1}{2}} < \frac{C_x(n)}{\sqrt{m_i a}} < (1 + 2 \cdot 10^{-11}) \left(\frac{1}{4\pi e' m_i} \right)^{\frac{1}{2}} ;$$

$$(1 - 3 \cdot 10^{-13}) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'} \right)^{\frac{1}{2}} < \frac{C_{ix}(n)}{\sqrt{a}} < (1 + 2 \cdot 10^{-11}) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'} \right)^{\frac{1}{2}} ;$$

$$(1 - 75 \cdot 10^{-6}) \left(\frac{1}{4\pi e' m_i} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}} < p(p_{ix}) < (1 + 22 \cdot 10^{-10}) \left(\frac{1}{4\pi e' m_i} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}} ;$$

(8)

$$(1 - 75 \cdot 10^{-6}) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{e_{ix}}} e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}} < p(e_{ix}) < (1 + 22 \cdot 10^{-10}) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{e_{ix}}} e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}}$$

(8')

Tā kā $e_{ix} = \frac{1}{2m_i} p_{ix}^2$, tad mums sanāk šāds

Secinājums 5''. Ja $n > 10^{12}$; $0 < |p_{ix}| < \sqrt{6e' m_i n^{\frac{1}{3}}}$, tad i-tās molekulas **impulsa komponentes** p_{ix} (un arī p_{iy} , p_{iz}) varbūtību sadalījums tuvināti ir **normālais sadalījums** ar centru 0 un dispersiju $2m_i e'$:

$$p(p_{ix}) \approx \left(\frac{1}{4\pi e' m_i} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{4e' m_i} p_{ix}^2} ,$$

kur relatīvā kļūda ir mazāka par 10^{-4} . Savukārt, varbūtība, ka $|p_{ix}| > \sqrt{6e' m_i n^{\frac{1}{3}}}$ ir mazāka par $13 \cdot 10^{-7} n^{-\frac{3}{2}}$.

[Fiziķi raksta $e' = \frac{1}{2} kT$, tāpēc viņiem te sanāk:

$$p(p_{ix}) \approx \left(\frac{1}{2\pi kT m_i} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2kT m_i} p_{ix}^2} , \text{ centrs } 0, \text{ dispersija } m_i kT .]$$

Secinājums 5''. Ja $n > 10^{12}$; $0 < |v_{ix}| < \sqrt{6 e' m_i^{-1} n^{\frac{1}{3}}}$, tad i-tās molekulas **ātruma komponentes** v_{ix} (un arī v_{iy} , v_{iz}) varbūtību sadalījums tuvināti ir **normālais sadalījums** ar centru 0 un dispersiju $\frac{2e'}{m_i}$. Šī apgalvojuma relatīvā kļūda ir mazāka par 10^{-4} . Savukārt, varbūtība, ka $|v_{ix}| > \sqrt{6 e' m_i^{-1} n^{\frac{1}{3}}}$ ir mazāka par $13 \cdot 10^{-7} n^{-\frac{3}{2}}$.

(Fiziķiem te sanāktu normālie sadalījumi ar vidējo vērtību 0 un dispersiju $\frac{kT}{m_i}$.)

Atkāpes beigas.

Aplūkosim tagad vēlreiz formulu:

$$p(P_1) = p(x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) \approx \frac{1}{V} \left(\frac{1}{4\pi e' m_i} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{e_i}{2e'}}.$$

Šeit, protams, $\frac{1}{V}$ ir molekulas koordinātu (x_i , y_i , z_i) sadalījuma blīvums (šis sadalījums, kā jau zinām, ir *vienmērīgs* visā traukā, kur atrodas gāze). Savukārt, ja salīdzinām šo formulu ar impulsa komponentes p_{ix} sadalījuma blīvumu secinājumā 7'', tad iznāk, ka:

$$p(x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) \approx \frac{1}{V} p(p_{ix}) p(p_{iy}) p(p_{iz}), \quad (9)$$

t.i. i-tās molekulas impulsa (un tāpat arī – ātruma) komponentes ir (aptuveni) statistiski neatkarīgas!

Tiesa, šīs tuvinātās sakarības precīzā nozīme mums vēl jāiegūst:

$$(1 - 75 \cdot 10^{-6}) \left(\frac{1}{4\pi e' m_i} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}} < p(p_{ix}) < (1 + 22 \cdot 10^{-10}) \left(\frac{1}{4\pi e' m_i} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{e_{ix}}{2e'}};$$

$$(1 - 226 \cdot 10^{-6}) \frac{1}{V} \left(\frac{1}{4\pi e' m_i} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{e_i}{2e'}} < \frac{1}{V} p(p_{ix}) p(p_{iy}) p(p_{iz}) < (1 + 67 \cdot 10^{-10}) \frac{1}{V} \left(\frac{1}{4\pi e' m_i} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{e_i}{2e'}};$$

;

$$(1-75 \cdot 10^{-6}) \frac{1}{V} \left(\frac{1}{4\pi e' m_i} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{e_i}{2e'}} < p(P_1) < (1+3 \cdot 10^{-8}) \frac{1}{V} \left(\frac{1}{4\pi e' m_i} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{e_i}{2e'}} .$$

Tātad, dalot formulas (9) kreiso pusi ar labo, mēs iegūstam skaitli robežās starp $1-76 \cdot 10^{-6}$ un $1+227 \cdot 10^{-6}$, t.i. relatīvā kļūda ir mazāka par 10^{-3} .

Secinājums 6. Ja $n > 10^{12}$; $0 < e_i < 3 e' n^{\frac{1}{3}}$, tad i -tās molekulas impulsa (un tātad – arī ātruma) komponentes savā starpā ir **aptuveni statistiski neatkarīgas** (un neatkarīgas no molekulas koordinātēm). Šī apgalvojuma relatīvā kļūda ir mazāka par 10^{-3} .

Savukārt, varbūtība, ka $e_i > 3 e' n^{\frac{1}{3}}$, ir mazāka par $13 \cdot 10^{-7} n^{-\frac{3}{2}}$.

Atgādinām, ka šis secinājums der tikai mūsu tuvinātajiem varbūtību sadalījumiem, ko varam iegūt pie lielām n vērtībām. **Precīzajam varbūtību sadalījumam, ko uzdod formula (5), tas neizpildās!**

Tiešām, aplūkosim gadījumu $n=2$, kad gāze sastāv no divām molekulām. Tad fāzu telpai ir tikai 12 dimensijas, un mikrokanoniskajam ansamblim Σ_a – 11 dimensijas, šajā ansablī abu molekulu enerģiju summai jābūt vienādei ar a ($e_1 + e_2 = a$). Pirmās molekulas stāvokļa un enerģijas varbūtību sadalījums ansablī ir (rēķinot ar *WolframAlpha*):

$$p(x_1, y_1, z_1, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}) = \frac{C(2)}{V m_1^{\frac{3}{2}} a^{\frac{3}{2}}} \left(1 - \frac{e_1}{a}\right)^{\frac{1}{2}}; C(2) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \frac{\Gamma(4)}{\Gamma(\frac{5}{2})} \frac{1}{2} = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \frac{8}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2}$$

;

$$p(e_1) = \frac{C_1(2)}{a^{\frac{3}{2}}} \sqrt{e_1} \left(1 - \frac{e_1}{a}\right)^{\frac{1}{2}}; C_1(2) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(4)}{\Gamma(\frac{5}{2})} \frac{1}{2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{8}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2} = \frac{8}{\pi};$$

$$p(x_1, y_1, z_1, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{1}{V (m_1 a)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{1 - \frac{p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2}{2 m_1 a}};$$

$$p(e_1) = \frac{8}{\pi} \frac{1}{a} \sqrt{\frac{e_1}{a} \left(1 - \frac{e_1}{a}\right)}, \text{ vidējā vērtība } \frac{a}{2} .$$

To pašu var sarēķināt arī molekulas vienai komponentei – impulsam p_{1x} ($e_{1x} = \frac{1}{2m_1} p_{1x}^2$):

$$p(p_{1x}) = \frac{C_x(2)}{\sqrt{m_1 a}} \left(1 - \frac{e_{1x}}{a}\right)^{\frac{3}{2}}; C_{1x}(2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{16}{5\sqrt{\pi}} \frac{5}{6} = \frac{4\sqrt{2}}{3\pi};$$

$$p(e_{1x}) = \frac{C_{1x}(2)}{\sqrt{a}} \frac{1}{\sqrt{e_{1x}}} \left(1 - \frac{e_{1x}}{a}\right)^{\frac{3}{2}}; C_{1x}(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{16}{5\sqrt{\pi}} \frac{5}{6} = \frac{8}{3\pi};$$

$$p(p_{1x}) = \frac{4\sqrt{2}}{3\pi} \frac{1}{\sqrt{m_1 a}} \left(1 - \frac{p_{1x}^2}{2m_1 a}\right)^{\frac{3}{2}};$$

$$p(e_{1x}) = \frac{8}{3\pi} \frac{1}{a} \frac{1}{\sqrt{\frac{e_{1x}}{a}}} \left(1 - \frac{e_{1x}}{a}\right)^{\frac{3}{2}}, \text{ vidējā vērtība } \frac{a}{6}.$$

Redzam, ka pie $n=2$ reizinājums $\frac{1}{V} p(p_{1x}) p(p_{1y}) p(p_{1z})$ nebūt nesakrīt ar

$$p(x_1, y_1, z_1, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}) :$$

$$p(x_1, y_1, z_1, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{1}{V(m_1 a)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{1 - \frac{p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2}{2m_1 a}};$$

$$\frac{1}{V} p(p_{1x}) p(p_{1y}) p(p_{1z}) = \left(\frac{4\sqrt{2}}{3\pi}\right)^3 \frac{1}{V(m_1 a)^{\frac{3}{2}}} \left(1 - \frac{p_{1x}^2}{2m_1 a}\right) \left(1 - \frac{p_{1y}^2}{2m_1 a}\right) \left(1 - \frac{p_{1z}^2}{2m_1 a}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Konstants reizinātājs pirmās formulas priekšā ir aptuveni 0,143, bet otrās priekšā – aptuveni 0.216.

No sadaļas 1.4A tīri matemātiskajiem rezultātiem mēs zinām, ka ja ātruma komponentes ir statistiski neatkarīgas, un tām ir vienādi normālie varbūtību sadalījumi ar vidējo vērtību 0 un dispersiju σ^2 , tad ātruma absolūtā lieluma $\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ sadalījuma blīvums ir:

$$p(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sigma^3} x^2 e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (0 \leq x < +\infty, \text{ vidējā vērtība } 2\sigma \sqrt{\frac{2}{\pi}}),$$

dispersija $(3 - \frac{8}{\pi})\sigma^2$).

Esam konstatējuši, ka i -tās molekulas ātrumam $\sigma^2 = \frac{2e'}{m_i}$, tātad

Secinājums 6'. i -tās molekulas ātruma lieluma $v_i = \sqrt{v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2}$ sadalījuma blīvums ir

$$p(v) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m_i}{2e'}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m_i v^2}{4e'}} \text{ ar vidējo vērtību } 2\sqrt{\frac{2}{\pi} \cdot \frac{2e'}{m_i}} \text{ un}$$

$$\text{dispersiju } \left(3 - \frac{8}{\pi}\right) \frac{2e'}{m_i} .$$

(Fiziķiem te iznāk

$$p(v) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m_i}{kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m_i v^2}{2kT}} \text{ ar vidējo vērtību } 2\sqrt{\frac{2}{\pi} \cdot \frac{kT}{m_i}} \text{ un dispersiju}$$

$$\left(3 - \frac{8}{\pi}\right) \frac{kT}{m_i} .)$$

Tas ir slavenais **Maksvela-Bolcmana sadalījums molekulas ātruma lielumam**, sk. **Maxwell-Boltzmann distribution**. Tuvinājuma precizitāte te, droši vien, ir līdzīga secinājumā 5'' konstatētajai.

2.6. Secinājumi?

Ko tad mēs esam ieguvuši? Esam darbojušies ar *modeļu šablonu*, kas saucas “**punktveida vienatomu ideālā gāze izolētā traukā**”. Katra šī modeļu šablona *instance* ir modelis, kas attēlo kāda konkrēta gāzes trauka stāvokļa evolūciju, sākot ar noteiktu sākuma stāvokli (kurā katra molekula atrodas noteiktā vietā un tai ir noteikts sākuma ātruma vektors) un tālāk, pakļaujoties klasiskās mehānikas likumiem. Atcerēsimies arī, ka šajos modeļos molekulas viena uz otru nekādi neiedarbojas, t.i. nekad nesaduras, nepievelk un neatgrūž viena otru, toties tās maina kustības virzienu,

atsitoties pret trauka sienām.

No vienas puses, šādi modeļi ir “pilnīgi neadekvāti” reālo gāzu uzvedībai. Katrā tādā modelī ikviena molekula kustas ar nemainīgi lielu ātrumu, ar citām molekulām nesaduroties, tikai simetriski atlecot no trauka sienām. Tātad molekulu enerģijās un ātrumu lielumos nekādas izmaiņas nenotiek, un nekādas "nejaušības", "ātrumu izlīdzināšanās", “haoss” utml. neveidojas. Tiesa, ja trauka forma ir neregulāra, tad tas varētu palielināt haosu molekulu kustības virzienos – bet ne enerģijās un ātrumu lielumos, kas šādos modeļos nevienai molekulai nekādi izmainīties nevar.

No otras puses, mēs ar šo pilnīgi neadekvāto modeļu šablonu pastrādājām visai īpatnējā veidā, kuru savulaik izgudroja Gibbs. Vispirms mēs šablona instances sadalījām sīkākās daļās, kas atbilst fāzu telpas punktiem. Katrs šāds punkts attēlo kāda konkrēta gāzes trauka stāvokli noteiktā laika momentā, t.i. šie punkti ir it kā konkrētu gāzes trauku “moment-fotogrāfijas”, kurās katra molekula atrodas noteiktā vietā un tai ir noteikts ātruma vektors. Visiem šiem stāvokļiem kopīgas un fiksētas ir 3 lietas:

a) Molekulu skaits ir n un molekulu masas ir m_i , un visas tās kustas vienā traukā, kura tilpums V , forma un novietojums ir fiksēti.

b) Sistēmas Hamiltona funkcija ir izsakāma kā $H = E = \sum_1^n e_i$, kur

$$e_i = \frac{1}{2m_i} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + U_i(x_i, y_i, z_i),$$

un kur potenciālās enerģijas funkcija $U_i(x_i, y_i, z_i)$ ir vienāda ar nulli trauka iekšienē, un $+\infty$ ārpus trauka.

c) Molekulu kopējā enerģija laikā nemainās un ir vienāda ar a .

Šādas gāzes stāvokļiem atbilstošie fāzu telpas punkti aizpilda virsmu Σ_a . Šīs virsmas punktiem P mēs ievedām mikrokanonisko

varbūtību sadalījumu, kas nosaka, ka punktā P varbūtību blīvums ir $\frac{1}{\Omega(a) \text{ grad } E(P)}$. Iegūto varbūtību telpu (kas apmierina visas Kolmogorova aksiomas) mēs nosaucām par (*mikrokanonisko ansambli* Σ_a). Un tad, dažādiem gāzes stāvokļu raksturlielumiem (t.i. punkta P funkcijām $f(P)$) sākām rēķināt vidējās vērtības un varbūtību sadalījumus ansablī Σ_a .

Rezultātā mēs noskaidrojām gāzes i-tās molekulas “vidējo uzvedību” ansablī Σ_a , (jeb – kas ir tas pats – šīs molekulas uzvedību savā 6-dimensiju fāzu telpā), un to apraksta augšminētie secinājumi un izvestā formula $pV = \frac{2}{3}a$ (kas sakrīt ar Krēniga modelī iegūto formulu, tikai mums tās izvešana prasīja daudz lielākas pūles).

Kādu “ainu” tad esam ieguvuši? Ko tagad zinām par “vidējās gāzes” i-tās molekulas uzvedību savā 6-dimensiju fāzu telpā? Pirmkārt, izskatās, ka i-tā molekula ir vienmērīgi “izsmērēta” pa visu trauka tilpumu – attiecīgais varbūtību sadalījuma blīvums ir $\frac{1}{V}$. Otrkārt, šī molekula kustas “pilnīgi haotiski” visos virzienos – ātruma komponentes ir (gandrīz!) statistiski neatkarīgas un to varbūtību sadalījumi ir vienādi (gandrīz!) normālie sadalījumi ar vidējo vērtību 0 (šis secinājums der tikai ļoti lielumam molekulu skaitam n). No tā seko, ka molekulas enerģijas un ātruma lieluma varbūtību sadalījumi atbilst slavenajām Maksvela-Bolcmana formulām, kuras fiziķi atrod par atbilstošām ne pārāk saspīestu mēreni karstu reālu gāzu uzvedībai.

[Par reālo gāzu molekulu ātrumiem, to sadalījumiem – kā tos var izmērīt eksperimentos un kādi ir rezultāti.

http://www.mpcfaculty.net/mark_bishop/real_gases.htm

Google "Measurement of Molecular Velocities" vai "oxygen molecule real speed"

The Kinetic Theory of Gases Autori: Leonard B. Loeb

Dover Publications, 1961 - 687 lappuses

Courier Dover Publications, 2004 - 687 lappuses

<http://www.globalshiksha.com/content/speed-of-oxygen-molecules-in-air>

Molecular Chaos Observed For The First Time - ScienceDaily (July 31, 2007)
 — A Baylor University researcher has created the first experimental observation of molecular chaos, providing evidence that a widely accepted, yet unproven, assumption is indeed accurate. See also: Matter & Energy Physics Nanotechnology Nature of Water Biochemistry Weapons Technology Materials Science Reference Absolute zero Molecule Laws of thermodynamics Entropy Molecular chaos is an assumption that the velocities of colliding particles are uncorrelated and independent of position. An example of molecular chaos is the air in any room. While the nitrogen and oxygen atoms are flying around with some average square speed because of the temperature in the room, they are not related, so the air does not spontaneously fly off in one direction of the room without some sort of external pressure change, like a window opening. The molecular chaos assumption, which is part of the kinetic theory of gases, is widely thought to be true because everything else that...]

Gribu vēlreiz atgādināt formulu, kas nav tik populāra, bet būtībā ir visu šo sasniegumu pamatā – i-tās molekulas varbūtību sadalījuma blīvums tās fāzu telpā (lielam molekulu skaitam n):

$$p(x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) \approx \frac{1}{V} \left(\frac{1}{4\pi e' m_i} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{e_i}{2e'}} .$$

[Fiziķiem sanāk:

$$p(x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) \approx \frac{1}{V} \left(\frac{1}{2\pi kT m_i} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{e_i}{kT}} .]$$

“Pēc taisnības” tai vajadzēja būt slavenākai par Maksvela-Bolcmana formulu.

Jāsecina: kā “formulu ģenerators” mūsu modeļu šablons “punktveida vienatomu ideālā gāze izolētā traukā” ir nostrādājis izcili. Bet kā šo panākumu *izskaidrot*, ja katrs atsevišķi mūsu šablona modelis ir pilnīgi neadekvāts? Kāpēc vidējo lielumu rēķināšana, izmantojot tieši diezgan sarežģīto mikrokanonisko varbūtību sadalījumu, dod rezultātus, kas daudzos gadījumos saskan ar reālo gāzu īpašībām?

Var jau mēģināt taisnoties, ka "īstenībā" molekulas saduras viena ar otru, un tā apmainās ar enerģiju un ar laiku reālas gāzes nonāk "līdzsvara stāvoklī", kur molekulu kustība ir "pilnīgi haotiska", un tāpēc tā tik ļoti līdzinās mūsu izrēķinātajam "vidējam haosam". Bet – mūsu modeļos **tādas** "īstenības" nav!

Mēs, matemātiķi varam mēģināt prātot par to, ka, rēķinot vidējos lielumus pa visu ansambli Σ_a , mēs iegūstam rezultātus, kas raksturīgi ansamblā "nospiedošajam vairākumam", t.i. vairumam gāzes stāvokļu, kas pieder virsmai Σ_a . Un ja mēs nezīnām (un nevaram zināt!) reālas gāzes precīzu stāvokli kādā momentā, vai tad mums būtu jāuzskata, ka tā vienmēr atrodas kādā no "vairākuma" stāvokļiem?

No otras puses, tajā īsajā laika periodā, kas seko gāzes ielaišanai tukšā traukā, gāze nebūt nav "līdzsvara stāvoklī"! Šai laikā stāvokļa evolūcija ir visai turbulenta! Bet ar laiku iestājas "miers", "līdzsvars" vai kas tamlīdzīgs. Izskatās, ka īstenībā tā tiešām ir, bet *mūsu modeļos* nekas tāds nav iespējams: mums visas molekulas visu laiku kustas ar nemainīgiem ātrumiem, savā starpā nesaduroties. Tādi tie modeļi!

Starp citu, par "vairākuma" stāvokļiem. Par tiem taču varam uzdot matemātiski korektus jautājumus. Piemēram, par gāzes molekulu skaitu traukā V apgabalā U . Kā redzējām (secinājums 5), vienatomu ideālās gāzes modelī, i -tās molekulas fāzu telpā, koordinātu (x_i, y_i, z_i) varbūtību sadalījums traukā iekšienē ir vienmērīgs, un šī sadalījuma blīvums ir $\frac{1}{V}$. No tā secinājām, ka vidēji pa visu ansambli Σ_a šī skaita vidējā vērtība ir $\frac{U}{V}n$, kur n ir molekulu kopskaits traukā V .

Bet – vai mēs spēsim pierādīt arī ko vairāk: ka "vairumā stāvokļu" (ansablī Σ_a) molekulu skaits apgabalā U ir tuvu $\frac{U}{V}n$? Ja vienas molekulas atrašanās varbūtība apgabalā U ir $p = \frac{U}{V}$, tad

varbūtība, ka no n neatkarīgām molekulām apgabalā U atrodas $k(U)$ molekulas, ir $C_n^k p^k (1-p)^{n-k}$. Ja ne citādi (t.i. no tiešiem aprēķiniem), tad no Muavra-Laplasa robežteorēmas seko (sk. sadaļas 1.4 *praktisko secinājumu*), ka lielam n :

$$P(|k(U) - np| \leq 6\sqrt{np(1-p)}) \approx 0,999999998; p(1-p) \leq 0,25;$$

$$P\left(\left|\frac{k(U)}{n} - \frac{U}{V}\right| \leq \frac{3}{\sqrt{n}}\right) \approx 0,999999998 \text{ vai vairāk.}$$

Tātad, ja $n > 10^{22}$, tad “vairumā stāvokļu” gāzes molekulu skaits apgabalā U atšķiras no $\frac{U}{V}n$ ne vairāk par $3\sqrt{n}$.

“Ergodiskā taisnošanās”

Literatūrā gan populārāks ir cits paņēmieni, kā izskaidrot, kāpēc gāzu kinētiskās teorijas aprēķini pilnīgi neadekvātos modeļos tomēr dod reālistiskus rezultātus. Es šo paņēmieni sauktu par “ergodisko taisnošanos”... Fiziķi un matemātiķi ar to ir ņēmušies diezgan daudz, un problēma līdz galam tā arī vēl nav atrisināta. Arī Hinčins savā grāmatā par to daudz raksta.

Sk. http://en.wikipedia.org/wiki/Ergodic_theory;
http://en.wikipedia.org/wiki/Ergodic_hypothesis.

Varbūt, es maldos, bet man liekas, ka mūsu aprēķinu rezultātiem šie pamatošanas mēģinājumi nekādu vērtību pievienot nevar. Būtu labi, ja tie mums parādītu ceļu tajās situācijās, kad mikrokanoniskie vidējie lielumi reālo gāzu īpašībām vairs neatbilst. Tā varētu būt šī savdabīgās “ergodiskās taisnošanās” vienīgā jēga...

Bet matemātiķim te rodas vēl viens jautājums: vai mūsu iegūtās lieliskās formulas dod mums kaut vai iedomātas gāzes **korektu modeli**? Kāda varbūtību telpa stāv aiz šīm formulām? Šobrīd, atceroties formulu izvedumus, varam izteikt tikai vienu versiju: formulām pamatā ir varbūtību telpa, ko mēs nosaucām par (*mikrokanonisko*) *ansambli* Σ_a . Šīs telpas elementārie notikumi ir fāzu telpas punkti (t.i. gāzes stāvokļu “moment-fotogrāfijas”), kas atrodas uz virsmas Σ_a . Šiem punktiem ir ieviests mikrokanoniskais

varbūtību sadalījums: punktā P varbūtību blīvums ir $\frac{1}{\Omega(a) \text{grad } E(P)}$.

Šāds modelis liekas vismaz daļēji korekts: mēs “izspēlējam” elementāro notikumu – tas ir fāzu telpas punkts P uz virsmas Σ_a , kas uzdod konkrētu gāzes stāvokļa “moment-fotogrāfiju”, kurā varam “nolasīt”, piemēram, i -tās molekulas koordinātes un ātruma vektora komponentes – $(x_i, y_i, z_i, v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})$. Ja šo “izspēli” atkārtosim pietiekami daudz reižu, tad mums uzkrāsies dati, kuriem varēsim zīmēt histogrammas. Molekulas koordinātes “uzrādīs” vienmērīgu sadalījumu visā trauka tilpumā, ātruma komponentes – vienādus simetriskus zvanveida normālos sadalījumus, bet ātruma lielums – Maksvela-Bolcmana sadalījuma līkni $Ax^2 e^{-Bx^2}$.

Tā kā mūsu modelī katra molekula kustas pilnīgi neatkarīgi no pārējām, tad tādas pat līknes mēs iegūsim, ja zīmēsīm koordinātu un ātrumu histogrammas katra stāvokļa P molekulām atsevišķi (to skaits ir n), un pēc tam pietiekami daudzu “izspēlēto” stāvokļu līknes “vidējosim”.

Turpinājums sekos.

Bet ja reāli nekad nebūs iespējams uzzināt gāzes stāvokli “visās detaļās”, vai ir jēga domāt, ka tāds stāvoklis vispār “eksistē”? Varbūt, labāk vajadzētu domāt, ka katra molekula ir vienmērīgi “izsmērēta” pa visu trauka tilpumu? “Pavelk” uz kvantu mehāniku?

3. Divatomu ideālās gāzes modeļi.

3.1. Bez vibrācijām un ar vibrācijām...

Atcerēsimies no Ievada, kā ar Krēniga ļoti vienkāršā gāzes modeļa palīdzību ieguvām vienādojumu

$$pV = \frac{2}{3} E .$$

Pēc tam mēs Krēniga vienādojumu izvedām vēlreiz – jau sarežģītākā gāzes modelī, kuru nosaucām par “punktveida vienatomu ideālo gāzi”. No šī vienādojum mēs pēc tam ieguvām secinājumu, ko reālām gāzēm var eksperimentāli pārbaudīt: gāzes adiabatiskās izplešanās procesā

$$pV^{\frac{5}{3}} = \text{const} ,$$

t.i. gāzēm *heat capacity ratio* $\gamma = \frac{5}{3} \approx 1,667$.

Bet izrādās, ka starp reālajām gāzēm šāda γ vērtība ir raksturīga tikai **vienatomu gāzēm** (hēlijs, argons, neons utt.), kuru molekulas sastāv no viena atoma, un kuras tāpēc uzvedas aptuveni kā apaļas bumbiņas. Citām izplatītākajām gāzēm (ūdeņradim H₂, skābeklim O₂ utt.) γ vērtība ir jūtami mazāka. Kāpēc? Šīm gāzēm molekulas sastāv no diviem vai vairākiem atomiem, un tādas molekulas ne tikai lido, bet arī *kūleņo un vibrē*, un šajās kustībās ir *ietverta daļa no gāzes enerģijas*. Ja gāzi karsē, tā **uzkrāj enerģiju arī molekulu rotācijā un vibrācijā**. Šī enerģijas daļa nerada gāzes spiedienu. Spiedienu (sitienus!) rada tikai molekulu *pārvietošanās* (“translācijas”) enerģija!

Tāpēc mēģināsim veidot **divatomu** ideālās gāzes modeli: lai

tā joprojām sastāv no molekulām, kas lidinās izolētā traukā, savā starpā nesaduroties un ne kā citādi nemijiedarbojoties. Molekulu kopējā enerģija joprojām būs a . Bet molekulas tagad būs nevis vienatomu, bet divatomu.

Tas nozīmē, ka i -tā molekula mums sastāvēs no divām punktveida masām m_{i1} , m_{i2} , kuras savieno “kātiņš”, kura garums ir R_i . Molekulas kinētiskās enerģijas izteiksmē, kā tūlīt redzēsīm, figurēs nevis m_{i1} un m_{i2} , bet kopējā masa m_i un t.s. *reducētā masa* μ_i :

$$m_i = m_{i1} + m_{i2}; \mu_i = \frac{m_{i1} m_{i2}}{m_{i1} + m_{i2}} .$$

Molekulas *translācijas* kinētisko enerģiju $e_{i,trans}$ aprēķināsim tās smaguma centra kustības ātrumam un kopējai masai:

$$e_{i,trans} = \frac{1}{2} m_i (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) .$$

[Matemātikim te rodas jautājums: ar šīs enerģijas palīdzību mēs savā modelī definēsim gāzes “teorētisko” spiedienu, vai visas molekulas masas “sanešana” smaguma centrā nav pārāk liels vienkāršojums? Vai korektāk nebūtu rēķināt katra atoma kinētisko enerģiju atsevišķi?]

Molekulas kūleņošanas (rotācijas) aprakstam mums vispirms ir jāpapildina koordinātu sistēma. Tā ka abi atomi ir punktveida, tad ap savu “kātiņu” molekula rotēt nevar. Tātad mums ir jāapraksta tikai kātiņa kūleņošana. Aplūkosim kātiņa kustību attiecībā pret molekulas *smaguma centru*, kas atrodas attālumā

$$\frac{m_{i2} R_i}{m_{i1} + m_{i2}} \text{ no pirmā atoma, un attālumā } \frac{m_{i1} R_i}{m_{i1} + m_{i2}} \text{ no otrā atoma.}$$

Sekojošā sfērisko koordinātu sistēmas paraugam, kā pirmo koordināti aplūkosim – *polāro leņķi* θ_i , ko kātiņš veido ar z-asi. Tā būs kātiņa kustības pirmā komponente – svārstīšanās pret z-asi. Kātiņa stāvokļa precīzai noteikšanai mums jāieved vēl viena koordināte – *azimuts* (azimuta leņķis) φ_i , ko xy-plaknē kātiņa projekcija veido ar x-asi. Tā būs kātiņa kustības otra komponente – rotācija ap z-asi.

Molekulas kūleņošanas (**rotācijās**) kinētisko enerģiju $e_{i,rot}$ veidos abu kustības komponentu enerģiju summa:

$$e_{i,rot} = \frac{1}{2} \mu_i R_i^2 (\omega_{i0}^2 + \omega_{i\phi}^2 \sin^2 \theta_i) ,$$

kur $\omega_{i0} = \frac{d\theta_i}{dt}$; $\omega_{i\phi} = \frac{d\varphi_i}{dt}$ ir kustību **leņķiskie ātrumi** (t.i. atvasinājumi pēc laika).

Izvedums (matemātiķiem). Pirmā kustība – leņķa θ_i svārstības molekulas smaguma centrā ap z-asi. Pirmais atoms kustas sava “pus-kātiņa”

galā ar ātrumu $u_1 = \frac{m_{i2} R_i}{m_{i1} + m_{i2}} \omega_{i0}$, kas dod kinētisko enerģiju $\frac{1}{2} m_{i1} u_1^2$.

Līdzīgi – otram atomam: $u_2 = \frac{m_{i1} R_i}{m_{i1} + m_{i2}} \omega_{i0}$ un $\frac{1}{2} m_{i2} u_2^2$. Summā:

$$\frac{1}{2} m_{i1} \left(\frac{m_{i2} R_i}{m_{i1} + m_{i2}} \omega_{i0} \right)^2 + \frac{1}{2} m_{i2} \left(\frac{m_{i1} R_i}{m_{i1} + m_{i2}} \omega_{i0} \right)^2 = \frac{1}{2} \frac{m_{i1} m_{i2}}{m_{i1} + m_{i2}} R_i^2 \omega_{i0}^2 = \frac{1}{2} \mu_i R_i^2 \omega_{i0}^2 .$$

Otrā kustība – leņķa φ_i rotācija xy-plaknē ap smaguma centru. Leņķiskais ātrums šoreiz ir $\omega_{i\phi}$, bet “pus-kātiņu” vietā ir to projekcijas uz xy-plakni, t.i. “pus-kātiņu” garumi ir jāpareizina ar $\sin \theta_i$. Rezultātā iegūstam, ka otrās kustības kinētiskā enerģija ir $\frac{1}{2} \mu_i R_i^2 \omega_{i\phi}^2 \sin^2 \theta_i$. Q.E.D.

Molekulas **vibrācijas** enerģiju $e_{i,vib}$ veido kātiņa kā “atsperes” potenciālā enerģija un abu atomu svārstību (kātiņa virzienā) kinētiskā enerģija.

Sk. http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_vibration.

Fiziķi šīs kustības aprakstam kā vienīgo koordināti ievēd **svārstību novirzi no līdzsvara stāvokļa** (garumu) S_i , un uzskata, ka te svārstās nevis divas masas, bet viena (reducētā) masa μ_i . Kustību nosaka **Huka** likums: $F = -k_i S_i$ (t.i. spēks F darbojas pretī novirzei pretējā virzienā, bet k_i ir i-tās molekulas kātiņa “atsperes konstante” – jauns mūsu modeļu šablona parametrs). Pievienojot tam otro Nūtona likumu, iegūstam vienādojumu:

$$\mu_i \frac{d^2 S_i}{dt^2} = -k_i S_i .$$

Šī vienādojuma atrisinājums ir $S_i = A_i \cos(2\pi \nu_i t + B_i)$, kur $\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}}$ ir konstante – svārstību frekvence, bet A_i (svārstību amplitūda) un B_i (fāze) ir konstantes, ko nosaka kustības sākuma stāvoklis.

Molekulas vibrācijas kinētiskā enerģija ir ($\nu_{iS} = \frac{dS_i}{dt}$ ir **svārstību ātrums**, t.i. novirzes S_i atvasinājums pēc laika):

$$\frac{1}{2} \mu_i \nu_{iS}^2 = \frac{1}{2} \mu_i \left(\frac{dS_i}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} k_i A_i^2 \sin^2(2\pi \nu_i t + B_i),$$

Savukārt, molekulas “atsperes” potenciālā enerģija ir

$$\frac{1}{2} k_i S_i^2 = \frac{1}{2} k_i A_i^2 \cos^2(2\pi \nu_i t + B_i).$$

Molekulas vibrācijas kopējā enerģija, protams iznāk konstanta (jo molekulu tās lidojumā nekas netraucē):

$$e_{i,vib} = \frac{1}{2} k_i A_i^2 = \frac{1}{2} \mu_i \nu_{iS}^2 + \frac{1}{2} k_i S_i^2.$$

Mums te svarīgāka tomēr ir pēdējā izteiksme, kas enerģiju izsaka caur ātrumiem un koordinātēm, un kuru tāpēc var izmantot kā saskaitāmo Hamiltona funkcijas izteiksmē. Vidējo vērtību aprēķiniem mums būs svarīgi zināt arī, ka ν_{iS} un S_i var pieņemt jebkuras vērtības no $-\infty$ līdz $+\infty$.

Impulsu terminos enerģiju izteiksmes sanāk šādas:

$$p_{ix} = m_i \nu_{ix}; p_{i\theta} = \mu_i R_i^2 \omega_{i\theta}; p_{i\phi} = \mu_i R_i^2 (\sin^2 \theta_i) \omega_{i\phi}; p_{iS} = \mu_i \nu_{iS};$$

$$e_{i,trans} = \frac{1}{2m_i} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2);$$

$$e_{i,rot} = \frac{1}{2\mu_i R_i^2} \left(p_{i\theta}^2 + \frac{p_{i\phi}^2}{\sin^2 \theta_i} \right);$$

$$e_{i,vib} = \frac{1}{2\mu_i} p_{iS}^2 + \frac{1}{2} k_i S_i^2.$$

[Matemātika jautājums: bet kas notiek, ja $\sin \theta_i = 0$? Atbilde: nekas sevišķs, jo $p_{i\phi}$ tiecas uz nulli vēl ātrāk par $\sin \theta_i$.]

Tagad mēs varētu mēģināt pabeigt sava jaunā modeļu šablona definīciju līdz galam. Bet interesanti, ka dažus secinājumus varam izdarīt jau tagad, t.i. šie secinājumi nebūs atkarīgi no tā, kādā veidā mēs šablona definīciju pabeigsim. Vēl tikai pateiksim, ka sistēmas Hamiltona funkcija būs vai nu

$$H_5 = \sum_{i=1}^n (e_{i,trans} + e_{i,rot}) + U_5(\dots, x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i, \dots) ,$$

vai

$$H_7 = \sum_{i=1}^n (e_{i,trans} + e_{i,rot} + e_{i,vib}) + U_7(\dots, x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i, S_i, \dots) ,$$

kur potenciālās enerģijas funkcijas U_5 un U_7 ir atkarīgas tikai no molekulu koordinātēm.

Pirmais gadījums H_5 nozīmē pieņēmumu, ka molekulu kātiņi ir “cieti” – tie savu garumu nemaina, nedodot atomiem papildus brīvības pakāpes, t.i. nedodot molekulām iespēju uzkrāt enerģiju kātiņu vibrācijās. Hamiltona funkcijas izteiksmē kinētiskās enerģijas veido summu no $t=5n$ impulsu kvadrātiem ar koeficientiem, kas no impulsiem nav atkarīgi. Tāpēc no *Equipartition Theorem* seko, ka mikrokanoniskajā ansamblī Σ_a :

a) katra saskaitāmā $\frac{m_i}{2} v_{ix}^2$, $\frac{m_i}{2} v_{iy}^2$, $\frac{m_i}{2} v_{iz}^2$, $\frac{1}{2} \mu_i R_i^2 \omega_{i0}^2$, $\frac{1}{2} \mu_i R_i^2 \omega_{i\phi}^2 \sin^2 \theta_i$ vidējā vērtība ir $\frac{V(a)}{2\Omega(a)}$;

b) i-tās molekulas kinētiskās enerģijas e_i vidējā vērtība ir $\frac{5V(a)}{2\Omega(a)}$,
no tās $\frac{3}{5}$ ir translācijas enerģija, bet $\frac{2}{5}$ – rotācijas enerģija.

Ja mūsu sistēma ir gāze, tad šīs gāzes spiedienu rada tikai molekulu translācijas kinētiskā enerģija. Divatomu molekulu gadījumā ar cietu kātiņu tātad spiediena radīšanai aiziet $3/5$ no gāzes kinētiskā enerģijas, t.i. tikai $3/5$ no gāzei pievadītā siltuma tiek izmantots spiediena palielināšanai.

Savukārt, **otrajā gadījumā** H_7 molekulu kātiņi ir elastīgi – tie var mainīt savu garumu (vibrēt), dodot atomiem papildus brīvības pakāpes, t.i. dodot molekulām papildus iespēju uzkrāt enerģiju kātiņu vibrācijās. Hamiltona funkcijas izteiksmē kinētiskās enerģijas un “atsperu” potenciālās enerģijas veido summu no $t=7n$ impulsu kvadrātiem un koordinātu S_i kvadrātiem.

Koeficienti pie šiem kvadrātiem, un potenciālā enerģija U_7 no impulsiem nav atkarīgi. Bet no koordinātēm S_i ? Pieņemsim, ka U_7 nav atkarīga arī no šīm koordinātēm. **Tas nozīmē, ka mēs uzskatām, ka molekulu sadursmes gan savā starpā, gan ar trauka sienām neietekmē to iekšējās svārstības. Bet tādā gadījumā molekulu iekšējo svārstību enerģija paliek pilnībā to “iekšēja lieta” – molekulas nekādu enerģiju no ārienes uzkrāt nespēj, un nespēj to arī nevienam atdot, t.i. šo enerģijas daļu gāzes enerģijas bilancē mums vispār vajadzētu ignorēt! Šī enerģijas daļa tad nemaz “nav siltums”!** **VAI TE NAV KAS LOTI APSAUBAMS?**

Bet formāli, no pieņēmuma, ka potenciālā enerģija U_7 nav atkarīga ne no impulsiem, ne no koordinātēm S_i , ar *Equipartition Theorem* palīdzību mēs varam secināt, ka mikrokanoniskajā ansamblī Σ_a :

a) katra saskaitāmā $\frac{m_i}{2}v_{ix}^2$, $\frac{m_i}{2}v_{iy}^2$, $\frac{m_i}{2}v_{iz}^2$, $\frac{1}{2}\mu_i R_i^2 \omega_{i0}^2$, $\frac{1}{2}\mu_i R_i^2 \omega_{i\phi}^2 \sin^2 \theta_i$, $\frac{1}{2}\mu_i v_{is}^2$, $\frac{1}{2}k_i S_i^2$ vidējā vērtība ir $\frac{V(a)}{2\Omega(a)}$;

b) i-tās molekulas enerģijas e_i vidējā vērtība ir $\frac{7V(a)}{2\Omega(a)}$, no tās $\frac{3}{7}$ ir translācijas enerģija, $\frac{2}{7}$ – rotācijas enerģija, bet vēl $\frac{2}{7}$ – vibrācijas enerģija.

Ja mūsu sistēma ir gāze, tad šīs gāzes spiedienu rada tikai molekulu translācijas kinētiskā enerģija. Divatomu molekulu gadījumā ar elastīgu kātiņu tātad spiediena radīšanai aiziet tikai $3/7$ no gāzes kinētiskā enerģijas, t.i. tikai $3/7$ no gāzei pievadītā siltuma tiek izmantots spiediena palielināšanai. Tiesa, atcerēsimies, ka **šīs**

rezultāts ir iegūts no ļoti dīvaina pieņēmuma – ka molekulu iekšējās svārstības nekādi uz āru neizpaužas!

[Redzam, ka t.s. gāzes absolūtā temperatūra T ir kaut kas proporcionāls gāzes molekulu vidējai enerģijai. Tiesa, izrādās, ka precīzāk būtu teikt: *absolūtā temperatūra T ir kaut kas proporcionāls gāzes molekulu vienas brīvības pakāpes vidējai enerģijai e'* . Molekulas pilnā vidējā enerģija vienatomu gāzes modelī ir $3e' = \frac{3}{2}kT$, bet – kā redzēsīm 3.nodaļā – divatomu gāzes modelī tā būs $5e' = \frac{5}{2}kT$ vai pat $7e' = \frac{7}{2}kT$. Tātad tai pašā temperatūrā T divatomu gāze ar to pašu molekulu skaitu satur vairāk enerģijas nekā vienatomu gāze. Saņemot papildus enerģiju, gāze to “sadala” pa savu molekulu brīvības pakāpēm. Tāpēc vienas brīvības pakāpes enerģija ir molekulas kustības *intensitātes* īstais rādītājs. Temperatūras galvenā īpašība – siltums (enerģija) plūst no augstākās temperatūras uz zemāko: molekulas ar augstāku kustības intensitāti nodod enerģiju molekulām ar zemāku kustības intensitāti. Bet jebkurā gadījumā, mūsu kinētiskajā modelī lielums T kā atsevišķs jēdziens “iekšēji” nav nepieciešams.]

Secinājumu turpināšanai mums ir jāizved formulas strukturālajām funkcijām $V(a)$, $\Omega(a)$, tāpēc modeļu šablona definīcija ir jānovied līdz galam tādā veidā, kā to izdarījām vienatomu gāzēm sadaļā 2.2. Būtībā jau atliek tikai nedefinēt potenciālās enerģijas funkciju $U(\dots, x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i, \dots)$.

Pieņemsim atkal, ka molekulas viena uz otru nekādi neiedarbojas, t.i. nekad nesaduras, nepievelk un neatgrūž viena otru (neskatoties uz to, ka molekulu izmēri gluži vienādi ar nulli vairs nav...). Tas nozīmē, ka potenciālās enerģijas funkcija ir molekulu potenciālo enerģiju summa:

$$U = \sum_{i=1}^n U_i(x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i, S_i) .$$

Molekulas lidinās traukā, atsitoties pret tā sienām. Trauka tilpums ir V , tā forma un novietojums ir fiksēti, un tas ir izolēts no visām ārējām iedarbībām, arī no gravitācijas, nenotiek nekāda enerģijas apmaiņa ar ārējo vidi. Varbūt, varam pieņemt, ka $U_i(x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i, S_i) = 0$, ja i -tās molekulas smaguma centrs (x_i, y_i, z_i) atrodas trauka iekšienē, bet $+\infty$ – ārpus trauka? Tas

nozīmētu, ka molekulas kustības laikā tās kātiņa virziens paliek nemainīgs (paralēls savam sākuma stāvoklim), un pret trauka sienām atsitas un simetriski lido atpakaļ molekulas smaguma centrs. Arī molekulas kātiņa vibrācijas šajā procesā nemainās. It kā neadekvāts modelis? Tikpat neadekvāts kā punktveida vienatomu gāzes modelis, kurā molekulas ladinās bez sadursmēm savā starpā? Un tomēr – ar mikrokanoniskā ansambla palīdzību no vienatomu modeļa ir izdevies iegūt rezultātus, kas vismaz daļēji atbilst reālo gāzu uzvedībai. Varbūt, arī šoreiz mums paveiksies tāpat? Tāpēc paliksim pie augšminētā pieņēmuma par gāzes potenciālās enerģijas funkciju:

$$U = \sum_{i=1}^n U_i(x_i, y_i, z_i) .$$

Tādā veidā esam izveidojuši divus jaunus **modeļu šablonus** G_{25} un G_{27} – **ideāla gāze ar punktveida divatomu molekulām izolētā traukā (attiecīgi – ar cietiem vai ar elastīgiem kātiņiem)**, kam ir šādi parametri:

Gāze sastāv no n molekulām, i -tajai molekulai ir divi atomi ar masām m_{i1} , m_{i2} un tos savieno kātiņš ar garumu R_i un kam (tikai šablonā G_{27}) ir atsperes konstante k_i .

Molekulas ladinās traukā, kura tilpums ir V , tā forma un novietojums ir fiksēti.

Šablonā G_{25} molekulu kustības sākuma stāvokli uzdod $10n$ skaitļi: katrai molekulai 5 koordinātes $(x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i)$ (3 garumi un 2 leņķi) un 5 ātruma komponentes $(v_{ix}, v_{iy}, v_{iz}, \omega_{i\theta}, \omega_{i\phi})$ (3 ātrumi un 2 leņķiskie ātrumi).

Šablonā G_{27} molekulu kustības sākuma stāvokli uzdod $12n$ skaitļi: katrai molekulai 6 koordinātes $(x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i, S_i)$ (klāt nāk *svārstību novirze* S_i) un 6 ātruma komponentes $(v_{ix}, v_{iy}, v_{iz}, \omega_{i\theta}, \omega_{i\phi}, v_{iS})$ (klāt nāk *svārstību ātrums*).

Kopā tātad mūsu modeļu šablonam G_{25} ir $1+2n+1+10n = 12n+2$ (šablonam $G_{27} - 1+2n+1+1+12n = 14n+3$) parametri plus

vēl trauka forma un novietojums. Tipiska n vērtība būs 10^{20} un vairāk.

Tagad par strukturālajām funkcijām $V(a)$ un $\Omega(a)$.

Šablons G25.

$$V(a) = \int_{H \leq a} dV = V^n (2\pi)^n \int_{H_1 \leq a} d\theta_1 \dots d\theta_n dp_{1\theta} \dots dp_{n\theta} dp_{1\phi} \dots dp_{n\phi} .$$

Šeit reizinātājs V^n atbilst 3-dimensiju fiziskajai telpai, kurā lidinās n molekulas, bet $(2\pi)^n$ – integrālim pa n azimutiem ϕ_i , kas katrs mainās no 0 līdz 2π , savukārt,

$$H_1 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{2m_i} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + \frac{1}{2\mu_i R_i^2} (p_{i\theta}^2 + \frac{p_{i\phi}^2}{\sin^2 \theta_i}) \right) .$$

Pie fiksētām θ_i vērtībām nevienādība $H_1 \leq a$ uzdod elipsoīdu molekulu impulsu telpā, kurai ir $5n$ dimensijas. Saskaņā ar sadaļas 1.5 formulu, šī elipsoīda tilpums ir

$$\frac{\sqrt{\prod_{i=1}^s \frac{\pi}{c_i}} a^{\frac{s}{2}}}{\Gamma\left(\frac{s}{2} + 1\right)} = \frac{\sqrt{\prod_{i=1}^n \pi^5 2^5 m_i^3 \mu_i^2 R_i^4 \sin^2 \theta_i}}{\Gamma\left(\frac{5n}{2} + 1\right)} a^{\frac{5n}{2}} =$$

$$\frac{(2\pi)^{\frac{5n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{5n}{2} + 1\right)} \prod_{i=1}^n (m_i^{\frac{3}{2}} \mu_i R_i^2) \left(\prod_{i=1}^n \sin \theta_i \right) a^{\frac{5n}{2}} .$$

Atliek aprēķināt:

$$\int_0^\pi \dots \int_0^\pi \prod_{i=1}^n \sin \theta_i d\theta_1 \dots d\theta_n = \left(\int_0^\pi \sin x dx \right)^n = 2^n .$$

Tātad:

$$V(a) = V^n (2\pi)^n 2^n \frac{(2\pi)^{\frac{5n}{2}}}{\Gamma(\frac{5n}{2} + 1)} \prod_{i=1}^n (m_i^{\frac{3}{2}} \mu_i R_i^2) a^{\frac{5n}{2}} \quad (1)$$

Viegli uzrakstīt formulu arī otrai strukturālajai funkcijai $\Omega(a)$:

$$\Omega(a) = V'(a) = \dots \frac{5n}{2} a^{\frac{5n}{2}-1} = \frac{5n}{2a} V(a) \quad (2)$$

$$\frac{V(a)}{\Omega(a)} = \frac{2a}{5n}, \quad \frac{V(a)}{2\Omega(a)} = \frac{a}{5n}$$

[Salīdzināsim iegūto $V(a)$ formulu ar analogisko 2.nodaļas formulu:

$$V(a) = V^n \frac{(2\pi)^{\frac{3n}{2}}}{\Gamma(\frac{3n}{2} + 1)} \left(\prod_{i=1}^n m_i^{\frac{3}{2}} \right) a^{\frac{3n}{2}}$$

2.nodaļas formulā “koordinātu daļa” ir tikai V^n , kas “pārstāv” n molekulu $3n$ koordinātes 3-dimensiju telpā. Atlikusī daļa atbilst “impulsu daļas” $3n$ -dimensiju elipsoīda tilpumam. Savukārt, mūsu jaunajā formulā “koordinātu daļa” ir $V^n (2\pi)^n 2^n$, kur papildus klāt nākuši divi reizinātāji – pirmais atbilst n molekulu azimutiem, bet otrais – polārajiem leņķiem (pie tam, te nav π^n , kā varētu sagaidīt, bet 2^n , jo polārais leņķis ieiet molekulas enerģijas izteiksmē, sk. H_1 formulu. Atlikusī – “impulsu daļa” ir ļoti līdzīga 2.nodaļas formulai – tikai šoreiz tas ir $5n$ -dimensiju elipsoīda tilpums.]

Šablons G27.

$$V(a) = \int_{H \leq a} dV =$$

$$V^n (2\pi)^n \int_{H_2 \leq a} d\theta_1 \dots d\theta_n dp_{1\theta} \dots dp_{n\theta} dp_{1\phi} \dots dp_{n\phi} dp_{1S} \dots dp_{nS} dS_1 \dots dS_n$$

Šeit reizinātājs V^n atbilst 3-dimensiju fiziskajai telpai, kurā lidinās n molekulas, bet $(2\pi)^n$ – integrālim pa n azimutiem φ_i , kas katrs mainās no 0 līdz 2π , savukārt,

$$H_2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{2m_i} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + \frac{1}{2\mu_i R_i^2} (p_{i\theta}^2 + \frac{p_{i\phi}^2}{\sin^2 \theta_i}) + \frac{1}{2\mu_i} p_{iS}^2 + \frac{1}{2} k_i S_i^2 \right)$$

Pie fiksētām θ_i vērtībām nevienādība $H_2 \leq a$ uzdod elipsoīdu telpā, kurai ir $7n$ dimensijas. Saskaņā ar sadaļas 1.5 formulu, šī elipsoīda tilpums ir

$$\frac{\sqrt{\prod_{i=1}^s \frac{\pi}{c_i}} a^{\frac{s}{2}}}{\Gamma(\frac{s}{2} + 1)} = \frac{\sqrt{\prod_{i=1}^n \pi^7 2^7 m_i^3 \mu_i^3 R_i^4 \frac{1}{k_i} \sin^2 \theta_i}}{\Gamma(\frac{7n}{2} + 1)} a^{\frac{7n}{2}} =$$

$$\frac{(2\pi)^{\frac{7n}{2}}}{\Gamma(\frac{7n}{2} + 1)} \prod_{i=1}^n (m_i^{\frac{3}{2}} \mu_i^{\frac{3}{2}} R_i^2 k_i^{-\frac{1}{2}}) (\prod_{i=1}^n \sin \theta_i) a^{\frac{7n}{2}} .$$

Atliek aprēķināt:

$$\int_0^\pi \dots \int_0^\pi \prod_{i=1}^n \sin \theta_i d\theta_1 \dots d\theta_n = \left(\int_0^\pi \sin x dx \right)^n = 2^n .$$

Tātad:

$$V(a) = V^n (2\pi)^n 2^n \frac{(2\pi)^{\frac{7n}{2}}}{\Gamma(\frac{7n}{2} + 1)} \prod_{i=1}^n (m_i^{\frac{3}{2}} \mu_i^{\frac{3}{2}} R_i^2 k_i^{-\frac{1}{2}}) a^{\frac{7n}{2}} . \quad (1')$$

Viegli uzrakstīt formulu arī otrai strukturālajai funkcijai $\Omega(a)$:

$$\Omega(a) = V'(a) = \dots \frac{7n}{2} a^{\frac{7n}{2}-1} = \frac{7n}{2a} V(a) , \quad (2')$$

$$\frac{V(a)}{\Omega(a)} = \frac{2a}{7n} ; \frac{V(a)}{2\Omega(a)} = \frac{a}{7n} .$$

Pārrakstīsim tagad augšminētos secinājumus no *Equipartition Theorem* mikrokanoniskajā ansamblī Σ_a :

Šablons G25.

a) molekulas ātruma komponentu v_{ix}, v_{iy}, v_{iz} vidējās vērtības ir 0, arī leņķiskā ātruma $\omega_{i\theta}$ un lieluma $\omega_{i\varphi} \sin \theta_i$ vidējās vērtība ir 0.

b) katra saskaitāmā $\frac{m_i}{2} v_{ix}^2, \frac{m_i}{2} v_{iy}^2, \frac{m_i}{2} v_{iz}^2, \frac{1}{2} \mu_i R_i^2 \omega_{i\theta}^2, \frac{1}{2} \mu_i R_i^2 \omega_{i\varphi}^2 \sin^2 \theta_i$ vidējā vērtība ir $e' = \frac{a}{5n}$ (fiziķi tā vietā raksta $e' = \frac{1}{2} kT$, saucot to par **vienas brīvības pakāpes vidējo enerģiju**).

c) i-tās molekulas kinētiskās enerģijas e_i vidējā vērtība ir $5e' = \frac{a}{n}$ (fiziķiem: $\frac{5}{2} kT$), no tās $\frac{3}{5}$ ir translācijas enerģija, bet $\frac{2}{5}$ – rotācijas enerģija.

Šablons G27.

a) Molekulas ātruma komponentu v_{ix}, v_{iy}, v_{iz} vidējās vērtības ir 0, arī leņķiskā ātruma $\omega_{i\theta}$ un lieluma $\omega_{i\varphi} \sin \theta_i$ vidējās vērtība ir 0, un arī svārstību novirzes S_i un svārstību ātruma v_{iS} vidējās vērtības ir 0.

b) Katra saskaitāmā $\frac{m_i}{2} v_{ix}^2, \frac{m_i}{2} v_{iy}^2, \frac{m_i}{2} v_{iz}^2, \frac{1}{2} \mu_i R_i^2 \omega_{i\theta}^2, \frac{1}{2} \mu_i R_i^2 \omega_{i\varphi}^2 \sin^2 \theta_i, \frac{1}{2} \mu_i v_{iS}^2, \frac{1}{2} k_i S_i^2$ vidējā vērtība ir $e' = \frac{a}{7n}$ (fiziķi tā vietā raksta $e' = \frac{1}{2} kT$, saucot to par **vienas brīvības pakāpes vidējo enerģiju**).

c) i-tās molekulas enerģijas e_i vidējā vērtība ir $7e' = \frac{a}{n}$ (fiziķiem: $\frac{7}{2} kT$), no tās $\frac{3}{7}$ ir translācijas enerģija, $\frac{2}{7}$ – rotācijas enerģija, bet vēl $\frac{2}{7}$ – vibrācijas enerģija.

Tālākie secinājumi vienādi labi der **abiem šabloniem** (pateicoties tam, ka e' apzīmē vienas brīvības pakāpes vidējo enerģiju):

$$\text{Tā} \quad \text{kā} \quad e' = \left(\frac{1}{2} m_i \hat{v}_{ix}^2 \right) (\Sigma_a) \quad , \quad \text{tad}$$

$$\hat{v}_{ix}^2 (\Sigma_a) = \hat{v}_{iy}^2 (\Sigma_a) = \hat{v}_{iz}^2 (\Sigma_a) = \frac{2e'}{m_i} .$$

Secinājums 2. i -tās molekulas fāzu telpā:

	vidējā vērtība ir:	fiziķiem:
ātruma komponentu kvadrātu $v_{ix}^2, v_{iy}^2, v_{iz}^2$	$\frac{2e'}{m_i}$	$\frac{kT}{m_i}$
ātruma kvadrāta v_i^2	$\frac{6e'}{m_i}$	$\frac{3kT}{m_i}$
polārā leņķiskā ātruma kvadrāta ω_{i0}^2	$\frac{2e'}{\mu_i R_i^2}$	$\frac{kT}{\mu_i R_i^2}$
lieluma $\omega_{i\varphi}^2 \sin^2 \theta_i$	$\frac{2e'}{\mu_i R_i^2}$	$\frac{kT}{\mu_i R_i^2}$
(tikai šablonam G27) svārstību ātruma kvadrāta v_{iS}^2	$\frac{2e'}{\mu_i}$	$\frac{kT}{\mu_i}$
(tikai šablonam G27) svārstību novirzes kvadrāta S_i^2	$\frac{2e'}{k_i}$	$\frac{kT}{k_i}$

(Pirmās un otrās rindas rezultāti sakrīt ar vienatomu gāzei iegūto – pateicoties tam, ka e' ir vienas brīvības pakāpes vidējā enerģija).

Tāpat kā vienatoma gāzēm, mums der arī secinājums no *Equipartition Theorem* punkta e):

Secinājums 3. Ar \mathbf{n} apzīmēsim patvaļīgu vienības vektoru

(n_x, n_y, n_z) , un ar \mathbf{v}_i – i -tās molekulas ātruma vektoru. Tad skalārā reizinājuma kvadrāta $(\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n})^2$ vidējā vērtība ansamblī Σ_a ir $\frac{2e'}{m_i}$ (fiziķiem $\frac{kT}{m_i}$). Tātad, i -tās molekulas ātruma projekcijas kvadrāta vidējā vērtība nav atkarīga no vektora \mathbf{n} virziena.

3.2. i -tā molekula savā fāzu telpā.

Ja vēlamies mūsu modeļa gāzes i -to molekulu aplūkot atsevišķi, tad ir jāievēro, ka tās stāvokli uzdod 10 parametri (vai 12 – šablonam G27) – molekulas koordinātes x_i, y_i, z_i (šīm punktam jāatrodas dotā trauka robežās), impulsa komponentes p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} (tās var mainīties no $-\infty$ līdz $+\infty$), polārais leņķis θ_i (mainās no 0 līdz π), azimuta leņķis φ_i (mainās no 0 līdz 2π), attiecīgie impulsi $p_{i\theta}, p_{i\varphi}$ (var mainīties no $-\infty$ līdz $+\infty$). Šablonā G27 klāt nāk vēl svārstību novirze no līdzsvara stāvokļa S_i un svārstību impulss p_{iS} (abi mainās no $-\infty$ līdz $+\infty$).

Abos mūsu modeļos i -tā molekula atbilst neatkarīgas komponentes definīcijai sadaļā 1.2, jo tās enerģija ir atkarīga tikai no šīs molekulas koordinatēm fāzu telpā:

$$e_i = \frac{1}{2m_i}(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + U_i(x_i, y_i, z_i) + \frac{1}{2\mu_i R_i^2}(p_{i\theta}^2 + \frac{p_{i\varphi}^2}{\sin^2 \theta_i}) + \frac{1}{2\mu_i} p_{iS}^2 + \frac{1}{2} k_i S_i^2$$

Piedevām vēl molekula visu laiku atrodas trauka iekšienē, un tur $U_i=0$, tātad:

$$e_i = \frac{1}{2m_i}(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + \frac{1}{2\mu_i R_i^2}(p_{i\theta}^2 + \frac{p_{i\varphi}^2}{\sin^2 \theta_i}) + \frac{1}{2\mu_i} p_{iS}^2 + \frac{1}{2} k_i S_i^2$$

Šablonā G25 pēdējie divi saskaitāmie nav vajadzīgi.

Šīs neatkarības dēļ i -jai molekulai un atlikušajai gāzes daļai

(bez i -tās molekulas) varam aplūkot atsevišķas fāzu telpas – 10 (vai 12)-dimensiju telpu i -jai molekulai un $10n-10$ (vai $12n-12$)-dimensiju telpu – atlikušajai daļai. Šajās telpās varam nodefinēt labi zināmās strukturālās funkcijas:

$V_1(x)$ – apgabala $V_{1x} = \{P_1 \mid e_i(P_1) < x\}$ tilpums;

$\Omega_1(x)$ – virsmas $\Sigma_{1x} = \{P_1 \mid e_i(P_1) = x\}$ laukums mikrokanoniskajā metrikā;

$V_2(x)$ – apgabala $V_{2x} = \{P_2 \mid H_2(P_2) < x\}$ tilpums;

$\Omega_2(x)$ – virsmas $\Sigma_{2x} = \{P_2 \mid H_2(P_2) = x\}$ laukums mikrokanoniskajā metrikā.

Ja pieņemam, ka gāzes kopējais stāvoklis P pieder ansamblim Σ_a atbilstoši mikrokanoniskajam varbūtību sadalījumam (a ir gāzes kopējā enerģija), tad kāds būs i -tās molekulas stāvokļu P_1 varbūtību blīvums tās (10 vai 12-dimensiju) fāzu telpā?

Izmantosim sadaļas 1.2 vispārīgos rezultātus.

Pirmkārt, varbūtību i -tās molekulas stāvoklim atrasties apgabala V_{1a} vai virsmas Σ_{1a} punktā P_1 nosaka varbūtību sadalījuma blīvums

$$p(P_1) = \frac{\Omega_2(a - e_i(P_1))}{\Omega(a)} .$$

Un otrkārt, i -tās molekulas enerģijas e_i varbūtību sadalījuma blīvums ir

$$p(x) = \frac{\Omega_1(x) \Omega_2(a - x)}{\Omega(a)} .$$

Skatoties tīri matemātiski (1.2.sadaļas terminos), mūsu modeļu šablonos kā neatkarīga komponente “kvalificējas” ne tikai i -tā molekula kopumā, bet arī atsevišķi katrs no tās (5 vai 7) enerģijas e_i izteiksmes saskaitāmajiem:

$$e_i = \frac{1}{2m_i}(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + \frac{1}{2\mu_i R_i^2}(p_{i0}^2 + \frac{p_{i\phi}^2}{\sin^2 \theta_i}) + \frac{1}{2\mu_i} p_{iS}^2 + \frac{1}{2} k_i S_i^2 .$$

Tas nozīmē, ka abas minētās varbūtību blīvuma formulas mēs varēsim izmantot arī katram saskaitāmajam atsevišķi (un arī atsevišķi – molekulas *translācijas, rotācijas un vibrācijas enerģijām*).

Šablons G25.

$\Omega_1(x)$, $\Omega_2(a-e_i)$ un $\Omega(a)$ mēs varam aprēķināt no formulām (1) un (2):

$$p(P_1) = \frac{\Omega_2(a-e_i)}{\Omega(a)} = \frac{C(n)}{Vm_i^{\frac{3}{2}} \mu_i R_i^2} \frac{(a-e_i)^{\frac{5}{2}(n-1)-1}}{a^{\frac{5}{2}n-1}} = \frac{C(n)}{Vm_i^{\frac{3}{2}} \mu_i R_i^2 a^{\frac{5}{2}}} \left(1 - \frac{e_i}{a}\right)^{\frac{5}{2}(n-1)-1} ; \quad (3)$$

$$\Omega_1(e_i) = C_1 V m_i^{\frac{3}{2}} \mu_i R_i^2 e_i^{\frac{3}{2}} ;$$

$$p(x) = \frac{\Omega_1(x) \Omega_2(a-x)}{\Omega(a)} = \frac{C_1 C(n)}{a^{\frac{5}{2}}} x^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{x}{a}\right)^{\frac{5}{2}(n-1)-1} ;$$

kur C_1 ir konstante, bet reizinātājs $C(n)$ ir atkarīgs tikai no n . No molekulas stāvokļa te ir atkarīga tikai i -tās molekulas enerģija e_i :

$$e_i = \frac{1}{2m_i}(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + \frac{1}{2\mu_i R_i^2}(p_{i0}^2 + \frac{p_{i\phi}^2}{\sin^2 \theta_i}) .$$

Šablons G27.

$\Omega_1(x)$, $\Omega_2(a-e_i)$ un $\Omega(a)$ mēs varam aprēķināt no formulām (1') un (2'):

$$p(P_1) = \frac{\Omega_2(a-e_i)}{\Omega(a)} = \frac{C(n)}{Vm_i^{\frac{3}{2}} \mu_i^{\frac{3}{2}} R_i^2 k_i^{-\frac{1}{2}}} \frac{(a-e_i)^{\frac{7}{2}(n-1)-1}}{a^{\frac{7}{2}n-1}} = \frac{C(n)}{Vm_i^{\frac{3}{2}} \mu_i^{\frac{3}{2}} R_i^2 k_i^{-\frac{1}{2}} a^{\frac{7}{2}}} \left(1 - \frac{e_i}{a}\right)^{\frac{7}{2}(n-1)-1}$$

; (3')

$$\Omega_1(e_i) = C_1 V m_i^{\frac{3}{2}} \mu_i^{\frac{3}{2}} R_i^2 k_i^{-\frac{1}{2}} e_i^{\frac{5}{2}} ;$$

$$p(x) = \frac{\Omega_1(x) \Omega_2(a-x)}{\Omega(a)} = \frac{C_1 C(n)}{a^{\frac{7}{2}}} x^{\frac{5}{2}} \left(1 - \frac{x}{a}\right)^{\frac{7}{2}(n-1)-1} ;$$

kur C_1 ir konstante, bet reizinātājs $C(n)$ ir atkarīgs tikai no n . No molekulas stāvokļa te ir atkarīga tikai i -tās molekulas enerģija e_i :

$$e_i = \frac{1}{2m_i} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + \frac{1}{2\mu_i R_i^2} \left(p_{i\theta}^2 + \frac{p_{i\phi}^2}{\sin^2 \theta_i} \right) + \frac{1}{2\mu_i} p_{is}^2 + \frac{1}{2} k_i S_i^2$$

Daži pirmie secinājumi sanāk tādi paši kā vienatomu gāzes gadījumā.

Secinājums 4. i -tās molekulas stāvokļu varbūtību sadalījuma blīvums tās fāzu telpā nav atkarīgs no koordinātēm x_i, y_i, z_i , tas ir simetrisks pret impulsa komponentēm p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} .

Secinājums 5. i -tās molekulas fāzu telpā, **koordinātu** (x_i, y_i, z_i) varbūtību sadalījums trauka iekšienē ir **vienmērīgs**, un šī sadalījuma blīvums ir $\frac{1}{V}$.

Secinājums 6. i -tās molekulas fāzu telpā, **impulsa komponentu** p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} varbūtību **sadalījumi ir vienādi**, tie ir simetriski pret 0, un to vidējās vērtības ir 0. Tātad arī i -tās molekulas **ātrumu komponentu** v_{ix}, v_{iy}, v_{iz} varbūtību sadalījumi ir vienādi, tie ir simetriski pret 0, un to vidējās vērtības ir 0.

Bet atcerēsimies arī secinājumu 2: i -tās molekulas **ātruma**

komponentes kvadrāta vidējā vērtība ir $\frac{2e'}{m_i}$ (fiziķiem $\frac{kT}{m_i}$).

“Vidējās gāzes” blīvums un molekulu kustība

Līdzīgi kā 2.nodaļā, no tā, ka i-tās molekulas koordinātu (x_i , y_i , z_i) varbūtību sadalījums trauka iekšienē ir vienmērīgs, viegli secināt, ka **“vidējās gāzes” molekulu skaits visās trauka vietās ir vienāds**. Līdzīgi varam aplūkot arī apgabalā U atrodošās gāzes masu $M_U(P)$, un pārlicināties, ka tās vidējā vērtība ir $\frac{U}{V}M$ (kur M ir gāzes kopēja masa), tātad **visās trauka vietās “vidējās gāzes” blīvums $\frac{M}{V}$** .

Tāpat, zinot, ka i-tās molekulas visu triju **ātruma komponentu** varbūtību **sadalījumi ir vienādi**, tie ir simetriski pret 0, un to vidējās vērtības ir 0. Tātad jebkuram virziena vektoram \mathbf{o} :

$$(\hat{\mathbf{v}}_i \cdot \mathbf{o})(\Sigma_a) = (v_{ix} o_x + v_{iy} o_y + v_{iz} o_z)(\Sigma_a) = 0,$$

[Ko var pateikt par šīs ātruma projekcijas simetriskumu pret 0 un varbūtību sadalījumu?]

t.i. *jebkurā virzienā*, i-tās molekulas ātruma projekcijas vidējā vērtība ir 0. Vai tas nozīmē, ka “vidējās gāzes” visas molekulas “stāv uz vietas”? Protams, nenozīmē, jo – kā jau noskaidrojām

Secinājumā 3: $(\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{o})^2$ vidējā vērtība ir $\frac{2e'}{m_i}$ (nevis 0!). Tātad

$(\hat{\mathbf{v}}_i \cdot \mathbf{o})(\Sigma_a) = 0$ nozīmē tikai to, ka **“vidējā gāze” netiecas “izrauties” no trauka kādā noteiktā virzienā**. Bet tas, ka $(\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{o})^2$ vidējā vērtība nav atkarīga no vektora \mathbf{o} virziena, nozīmē, ka **“vidējā gāze” arī molekulu kustības ātrumu ziņā ir “izotropā”**.

“Vidējās gāzes” spiediens

Kādus secinājumus mūsu jaunie modeļi dos par gāzes

spiedienu?

Ja iedomājamies kaut kur gāzes traukā ļoti mazu nekustīgu plāksnīti un īpaši iezīmējam vienu tās pusi, tad palaikam gāzes molekulas šai pusei uzskries virsū un atlēks atpakaļ. To tad mēs arī uztveram kā gāzes “teorētisko” spiedienu mūsu modelī (sevišķi – ja plāksnīte novietota iekšpusē uz trauka virsmas). Tā kā mūsu modeļos divatomu molekulas kustas, atsitiesos nemainot kātiņa stāvokli un vibrācijas ritmu, tad 2.nodaļas vidējā spiediena aprēķina loģika var palikt pamatos tā pati.

Spiediena aprēķinam mums no varbūtību sadalījuma blīvuma $p(P_1)$ ir jāaprēķina blīvums

$$p(x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) = \int \dots \int p(P_1) d\dots ,$$

kur integrācija notiek par visiem parametriem, izņemot vienādības kreisajā pusē redzamos. Galarezultātā mums būtu jāiegūst, ka

$$p(x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) = \frac{1}{V} f(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) = \frac{1}{V} f(\mathbf{p}_i^2) \quad (*)$$

Tad 2.nodaļas spiediena aprēķini būtu saglabājami gandrīz bez izmaiņām.

Diemžēl, atšķirībā no vienatomu gāzes, tas vairs nav izdarāms mazam molekulu skaitam n . Mums ir jāpieņem, ka molekulu skaits n ir ļoti liels skaitlis. Tad no zemāk iegūtajiem rezultātiem par i -tās molekulas stāvokļa varbūtību sadalījumu tās fāzu telpā sekos, ka

$$p(x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) = \frac{1}{V} p(p_{ix}) p(p_{iy}) p(p_{iz}) ,$$

kur:

$$p(p_{ix}) = \sqrt{\frac{1}{4\pi e' m_i}} e^{-\frac{1}{4e' m_i} p_{ix}^2} ; p(p_{iy}) = \sqrt{\frac{1}{4\pi e' m_i}} e^{-\frac{1}{4e' m_i} p_{iy}^2} ; p(p_{iz}) = \sqrt{\frac{1}{4\pi e' m_i}} e^{-\frac{1}{4e' m_i} p_{iz}^2}$$

Tas arī dod mums vajadzīgo formulu (*).

Tādā veidā mēs varam saglabāt bez izmaiņām visu 2.nodaļas spiediena aprēķinu, izņemot pašas beigas:

... saskaņā ar augšminēto secinājumu 3 (kas seko no *Equipartition Theorem* punkta e), $(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2$ vidējā vērtība visā ansamblī Σ_a ir $\frac{2m_i a}{3n}$. Tātad:

$$(2 \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n}) = \frac{1}{Vm_i} dt ds \frac{2m_i a}{3n} = \frac{2}{3V} \frac{a}{n} dt ds .$$

Dalot šo lielumu ar $dt ds$, iegūsim i -tās molekulas *laikā vidējo* spiedienu p_i uz plāksnītes vienu pusi:

$$p_i = \frac{2}{3V} \frac{a}{n} , \text{ jeb } p_i V = \frac{2}{3} \frac{a}{n} .$$

Tā arī ir i -tās molekulas spiediena $p_{i,\Delta S,\Delta t}(P)$ vidējā vērtību uz plāksnītes vienu pusi ansamblī Σ_a . Q.E.D.

Mūsu divatomu gāzes modeļos G_{25} u G_{27} tas skan nedaudz savādāk:

... saskaņā ar augšminēto secinājumu 3 (kas seko no *Equipartition Theorem* punkta e), $(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2$ vidējā vērtība visā ansamblī Σ_a ir $2m_i e'$, kur $e' = \frac{a}{5n}$

(vai attiecīgi $e' = \frac{a}{7n}$) ir molekulas vienas brīvības pakāpes vidējā enerģija.

Tātad:

$$(2 \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n}) = \frac{1}{Vm_i} dt ds 2m_i e' = \frac{2e'}{V} dt ds .$$

Dalot šo lielumu ar $dt ds$, iegūsim i -tās molekulas *laikā vidējo* spiedienu p_i uz plāksnītes vienu pusi:

$$p_i = \frac{2e'}{V} , \text{ jeb } p_i V = 2e' .$$

Tā arī ir i -tās molekulas spiediena $p_{i,\Delta S,\Delta t}(P)$ vidējā vērtību uz plāksnītes vienu pusi ansamblī Σ_a . Q.E.D.

Visu n molekulu kopējā spiediena $p_{\Delta S,\Delta t}(P)$ vidējā vērtība ansamblī Σ_a tātad ir:

$$p = n p_i = \frac{2ne'}{V}, \text{ jeb } pV = 2ne' \text{ (fiziķiem } e' = \frac{1}{2}kT \text{, tātad: } pV = nkT \text{)}.$$

Modelī G25 $e' = \frac{a}{5n}$, tātad

$$pV = \frac{2}{5}a = \frac{2}{3}E_{trans}.$$

Savukārt, modelī G27 $e' = \frac{a}{7n}$, tātad

$$pV = \frac{2}{7}a = \frac{2}{3}E_{trans}.$$

Šeit E_{trans} apzīmē $3ne'$ – gāzes molekulu kopējo **translācijas kinētisko enerģiju**. Tas nav nekāds pārsteigums – gāzes spiedienu rada molekulu pārvietošanās, nevis kūleņošana vai vibrācija. No molekulas 5 (vai 7) brīvības pakāpēm tikai 3 atbilst translācijas enerģijai.

Kā redzam, šī pēdējā formula iznāk vienāda gan vienatomu ideālās gāzes modelim (kurā gāzei ir *tikai* molekulu translācijas enerģija), gan *abiem* divatomu ideālās gāzes modeļiem.

Maksvela-Bolcmana varbūtību sadalījumi

Šai brīdī mēs pieņemsim, ka molekulu skaits n ir ļoti liels skaits.

Šablons G25.

Apzīmēsim ar $e' = \frac{a}{5n}$ molekulas vienas brīvības pakāpes vidējo enerģiju.

(Kā jau minējām agrāk, fiziķi drīkst uzskatīt to par gāzes *temperatūras* aizvietotāju, viņi raksta $e' = \frac{1}{2}kT$).

Tad:

$$\left(1 - \frac{e_i}{a}\right)^{\frac{5}{2}(n-1)-1} = \left(1 - \frac{e_i}{5ne'}\right)^{\frac{5}{2}(n-1)-1} = \left(1 - \frac{e_i}{5ne'}\right)^{-\frac{7}{2}} \left(1 - \frac{e_i}{5ne'}\right)^{\frac{5n}{2}}$$

Mēs zinām, ka pie fiksētiem x , y :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{x}{n}\right)^{yn} = e^{xy},$$

tātad, ja $\frac{e_i}{e'}$ te būtu fiksēts skaitlis, tad tikko iegūtā izteiksme pie $n \rightarrow \infty$ tiektos uz $e^{-\frac{e_i}{2e'}}$. (Šis rezultāts sakrīt ar vienatomu gāzei iegūto – pateicoties tam, ka e' ir vienas brīvības pakāpes vidējā enerģija).

(Fiziķi raksta $e' = \frac{1}{2}kT$, tāpēc viņiem te iznāk, ka izteiksme tiecas uz

$$e^{-\frac{e_i}{kT}}.)$$

[Te mums derētu sameklēt kādu precīzāku analītisku novērtējumu starpībai $(1+x/n)^{yn} - e^{xy}$, kas liecinātu, ka pie “normāliem” x , y un pie $n=10^{22}$ tā ir “maza”.]

Tāpēc uzskatīsim, ka ar lielu precizitāti (jo n ir ļoti liels skaitlis) i-tās molekulas stāvokļu varbūtību sadalījuma blīvums tās fāzu telpā ir

$$p(P_1) \approx \frac{C(n)}{Vm_i^{\frac{3}{2}} \mu_i R_i^2 a^{\frac{5}{2}}} e^{-\frac{e_i}{2e'}}.$$

Tiesa, koeficients $e^{-\frac{e_i}{2e'}}$ priekšā tagad vairs nav gluži korekts, jo oriģinālo izteiksmi mēs esam aizstājuši ar tuvinājumu.

Savukārt, i-tās molekulas enerģijas e_i sadalījuma blīvums ir

$$p(x) \approx \frac{C_1 C(n)}{a^{\frac{5}{2}}} x^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{x}{2e'}}$$

Arī te koeficients $e^{-\frac{x}{2e'}}$ priekšā vairs nav gluži korekts.

Bet “īstos” koeficientus tagad nav grūti aprēķināt, jo blīvuma funkciju integrāļiem ir jābūt vienādiem ar 1.

Sāksim ar molekulas enerģiju. Integrāļus aprēķinām ar WolframAlpha:

$$\int_0^{+\infty} x^{3/2} e^{-rx} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} r^{-5/2} ; \int_0^{+\infty} x^{5/2} e^{-rx} dx = \frac{15\sqrt{\pi}}{8} r^{-7/2}$$

Šeit mums $r = \frac{1}{2e'}$, tātad $x^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{x}{2e'}}$ priekšā mums jāliek

$$\frac{4}{3\sqrt{\pi}} r^{\frac{5}{2}} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'}\right)^{\frac{5}{2}}$$

Secinājums 3. i-tās molekulas enerģijas varbūtību sadalījuma blīvums ir:

$$p(x) \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'}\right)^{\frac{5}{2}} x^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{x}{2e'}} \text{ ar vidējo vērtību } 5e' = \frac{a}{n}$$

[Fiziķiem te sanāk:

$$p(x) \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{5}{2}} x^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{x}{kT}} \text{ ar vidējo vērtību } \frac{5}{2} kT .]$$

Tas vairs nav gluži Maksvela-Bolcmana sadalījums!

Bet kāds ir kinētiskās enerģijas sadalījums? Ar $x^{1/2}$!!!!

Un rotācijas enerģijas sadalījums?

Arī stāvokļu sadalījuma blīvuma funkcijas

$$p(P_1) = p(x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}, p_{i\theta}, p_{i\phi})$$

integrālim pa visu i-tās molekulas (10-dimensiju) fāzu telpu ir jābūt vienādam ar 1. Tāpēc aprēķināsim vispirms 10-kārtīgo integrāli, kur (x_i, y_i, z_i) mainās trauka robežās (tā tilpums ir V), θ_i mainās no 0 līdz π , ϕ_i mainās no 0 līdz 2π , bet impulsu vērtības nekas neierobežo:

$$\begin{aligned} & \int e^{-\frac{e_i}{2e'}} dx_i dy_i dz_i d\theta_i d\phi_i dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} dp_{i\theta} dp_{i\phi} = \\ & V 2\pi \int_0^\pi d\theta_i \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{e_i}{2e'}} dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} dp_{i\theta} dp_{i\phi} = \\ & V 2\pi \int_0^\pi d\theta_i \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{4e'm_i}(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) - \frac{1}{4e'\mu_i R_i^2}(p_{i\theta}^2 + \frac{p_{i\phi}^2}{\sin^2\theta_i})} dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} dp_{i\theta} dp_{i\phi} \\ & = \\ & V 2\pi D^3 D_1 \int_0^\pi d\theta_i \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{4e'\mu_i R_i^2} \frac{p_{i\phi}^2}{\sin^2\theta_i}} dp_{i\phi} , \end{aligned}$$

kur:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-rx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{r}} \quad (r > 0); \\ & D = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{4e'm_i} p_{ix}^2} dp_{ix} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{4e'm_i} p_{iy}^2} dp_{iy} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{4e'm_i} p_{iz}^2} dp_{iz} = \sqrt{\frac{\pi}{r}} = \sqrt{4\pi e' m_i}; r = \frac{1}{4e' m_i} \\ & D_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{4e'\mu_i R_i^2} p_{i\theta}^2} dp_{i\theta} = \sqrt{\frac{\pi}{r}} = \sqrt{4\pi e' \mu_i R_i^2}; r = \frac{1}{4e' \mu_i R_i^2} . \end{aligned}$$

Atlikušos integrāļus rēķinām tā:

$$D_2(\theta_i) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{4e'\mu_i R_i^2} \frac{p_{i\phi}^2}{\sin^2\theta_i}} dp_{i\phi} = \sqrt{\frac{\pi}{r}} = \sqrt{4\pi e' \mu_i R_i^2 \sin^2\theta_i}; r = \frac{1}{4e' \mu_i R_i^2 \sin^2\theta_i}$$

;

$$D_2 = \int_0^\pi D_2(\theta_i) d\theta_i = \sqrt{4\pi e' \mu_i R_i^2} \int_0^\pi \sin x dx = 2\sqrt{4\pi e' \mu_i R_i^2} .$$

Savelkot visu kopā, iegūstam mūsu jaunās tuvinātās blīvuma funkcijas precīzo izteiksmi:

$$\frac{1}{V 2\pi D^3 D_1 D_2} e^{-\frac{e_i}{2e'}} ,$$

jeb:

$$p(x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}, p_{i0}, p_{i\phi}) = \frac{1}{V} \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{4\pi e'}\right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{1}{m_i}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\mu_i R_i^2} e^{-\frac{e_i}{2e'}} ,$$

kur

$$e_i = \frac{1}{2m_i} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + \frac{1}{2\mu_i R_i^2} \left(p_{i0}^2 + \frac{p_{i\phi}^2}{\sin^2 \theta_i}\right) .$$

[Fiziķiem te sanāktu:

$$p(x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}, p_{i0}, p_{i\phi}) = \frac{1}{V} \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{2\pi kT}\right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{1}{m_i}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\mu_i R_i^2} e^{-\frac{e_i}{kT}} .]$$

Šeit, protams, $\frac{1}{V}$ ir molekulas koordinātu (x_i, y_i, z_i) sadalījuma blīvums (šis sadalījums ir *vienmērīgs*), bet $\frac{1}{2\pi}$ ir azimuta ϕ_i sadalījuma blīvums (arī tas ir *vienmērīgs*). Savukārt, ja aprēķinām, piemēram, impulsa komponentes p_{ix} sadalījuma blīvumu, tad iegūstam:

$$p(p_{ix}) = \frac{1}{V 2\pi D^3 D_1 D_2} \int e^{-\frac{e_i}{2e'}} dx_i dy_i dz_i d\theta_i d\phi_i dp_{iy} dp_{iz} dp_{i0} dp_{i\phi} ,$$

kur diferenciāļu rindā iztrūkst tikai dp_{ix} .

Tālāk:

$$p(p_{ix}) = \frac{1}{V 2\pi D^3 D_1 D_2} e^{-\frac{1}{4e'm_i} p_{ix}^2} = \frac{1}{D} e^{-\frac{1}{4e'm_i} p_{ix}^2} = \sqrt{\frac{1}{4\pi e'm_i}} e^{-\frac{1}{4e'm_i} p_{ix}^2}$$

Tāpat sanāk arī ar p_{iy} un p_{iz} , un arī ar p_{i0} :

$$p(p_{i0}) = \frac{1}{D_1} e^{-\frac{1}{4e'\mu_i R_i^2} p_{i0}^2} = \sqrt{\frac{1}{4\pi e'\mu_i R_i^2}} e^{-\frac{1}{4e'\mu_i R_i^2} p_{i0}^2}$$

Savukārt, ar θ_i sanāk tā:

$$p(\theta_i) = \frac{1}{D_2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{4e'\mu_i R_i^2} \frac{p_{i\phi}^2}{\sin^2 \theta_i}} dp_{i\phi} = \frac{D_2(\theta_i)}{D_2} = \frac{1}{2} \sin \theta_i$$

Bet ar $p_{i\phi}$ sanāk pavisam sarežģīti:

$$\int_0^{\pi} e^{-\frac{r}{\sin^2 x}} dx = \pi \operatorname{erfc}(\sqrt{r}) ; \quad r = \frac{1}{4e'\mu_i R_i^2} p_{i\phi}^2 ;$$

$$p(p_{i\phi}) = \frac{1}{D_2} \int_0^{\pi} e^{-\frac{1}{4e'\mu_i R_i^2} \frac{p_{i\phi}^2}{\sin^2 \theta_i}} d\theta_i = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{1}{4\pi e'\mu_i R_i^2}} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{1}{4e'\mu_i R_i^2}} |p_{i\phi}|\right)$$

Toties ar **pāri** $(\theta_i, p_{i\phi})$ sanāk daudz labāk:

$$p(\theta_i, p_{i\phi}) = \frac{1}{D_2} e^{-\frac{1}{4e'\mu_i R_i^2} \frac{p_{i\phi}^2}{\sin^2 \theta_i}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4\pi e'\mu_i R_i^2}} e^{-\frac{1}{4e'\mu_i R_i^2} \frac{p_{i\phi}^2}{\sin^2 \theta_i}}$$

Kopā tātad:

$$p(x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}, p_{i0}, p_{i\phi}) =$$

$$\frac{1}{V} \frac{1}{2\pi} p(p_{ix}) p(p_{iy}) p(p_{iz}) p(p_{i0}) p(\theta_i, p_{i\phi}) ;$$

$$p(x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) = \frac{1}{V} p(p_{ix}) p(p_{iy}) p(p_{iz})$$

Secinājums 4. i-tās molekulas impulsa komponentes $p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}, p_{i0}$ un pāris $(\theta_i, p_{i\phi})$ (un tātad – arī ātruma komponentes $v_{ix}, v_{iy}, v_{iz}, \omega_{i0}$ un pāris $(\theta_i, \omega_{i\phi})$) ir savā starpā **statistiski neatkarīgi**.

Atgādinām, ka šis secinājums der tikai mūsu tuvinātajiem varbūtību sadalījumiem, ko varam iegūt pie lielām n vērtībām. **Precīzajam sadalījumam, ko uzdod formula (3), tas neizpildās!**

Atcerēsimies, ka normālā sadalījuma blīvums ar vidējo vērtību 0 un dispersiju σ^2 ir $\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$, tātad ņemot $\sigma^2 = 2e' m_i$, sanāk

LABAK KOPSAVILKUMU PAR VISIEM PARAMETRIEM

Secinājums 5. i-tās molekulas **impulsa** komponentēm p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} ir vienādi sadalījuma blīvumi. Tie ir **normālie** sadalījumi ar vidējo vērtību 0 un dispersiju $\sigma^2 = 2e' m_i$. (Fiziķiem te sanāk normālie sadalījumi ar vidējo vērtību 0 un dispersiju $\sigma^2 = kT m_i$.)

Secinājums 5'. i-tās molekulas **ātruma** komponentēm v_{ix}, v_{iy}, v_{iz} ir vienādi sadalījuma blīvumi. Tie ir **normālie** sadalījumi ar vidējo vērtību 0 un dispersiju $\sigma^2 = \frac{2e'}{m_i}$. (Fiziķiem te sanāktu normālie sadalījumi ar vidējo vērtību 0 un dispersiju $\sigma^2 = \frac{kT}{m_i}$.)

Šablons G27.

Tikai šai brīdī mēs pieņemsim, ka molekulu skaits n ir ļoti liels skaitlis.

Apzīmēsim ar $e' = \frac{a}{7n}$ molekulas vienas brīvības pakāpes vidējo enerģiju.

(Kā jau minējām agrāk, fiziķi drīkst uzskatīt to par gāzes *temperatūras* aizvietotāju, viņi raksta $e' = \frac{1}{2}kT$).

Tad:

$$\left(1 - \frac{e_i}{a}\right)^{\frac{7}{2}(n-1)-1} = \left(1 - \frac{e_i}{7ne'}\right)^{\frac{7}{2}(n-1)-1} = \left(1 - \frac{e_i}{7ne'}\right)^{-\frac{9}{2}} \left(1 - \frac{e_i}{7ne'}\right)^{\frac{7n}{2}}$$

Mēs zinām, ka pie fiksētiem x, y :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{x}{n}\right)^{yn} = e^{xy} ,$$

tātad, ja $\frac{e_i}{e'}$ te būtu fiksēts skaitlis, tad tikko iegūtā izteiksme pie

$n \rightarrow \infty$ tiektos uz $e^{-\frac{e_i}{2e'}}$. (Šis rezultāts sakrīt ar vienatomu gāzei iegūto – pateicoties tam, ka e' ir vienas brīvības pakāpes vidējā enerģija).

(Fiziķi raksta $e' = \frac{1}{2}kT$, tāpēc viņiem te iznāk, ka izteiksme tiecas uz

$$e^{-\frac{e_i}{kT}} .)$$

[Te mums derētu sameklēt kādu precīzāku analītisku novērtējumu starpībai $(1+x/n)^{yn} - e^{xy}$, kas liecinātu, ka pie “normāliem” x, y un pie $n=10^{22}$ tā ir “maza”.]

Tāpēc uzskatīsim, ka ar lielu precizitāti (jo n ir ļoti liels skaitlis) i-tās molekulas stāvokļu varbūtību sadalījuma blīvums tās fāzu telpā ir

$$p(P_1) \approx \frac{C(n)}{Vm_i^{\frac{3}{2}} \mu_i^{\frac{3}{2}} R_i^2 k_i^{\frac{1}{2}} a^{\frac{7}{2}}} e^{-\frac{e_i}{2e'}} .$$

Tiesa, koeficients $e^{-\frac{e_i}{2e'}}$ priekšā tagad vairs nav gluži korekts, jo oriģinālo izteiksmi mēs esam aizstājuši ar tuvinājumu.

Savukārt, i-tās molekulas enerģijas e_i sadalījuma blīvums ir

$$p(x) \approx \frac{C_1 C(n)}{a^{\frac{7}{2}}} x^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{x}{2e'}} .$$

Arī te koeficients $e^{-\frac{x}{2e'}}$ priekšā vairs nav gluži korekts.

Bet "īstos" koeficientus tagad nav grūti aprēķināt, jo blīvuma funkciju integrāļiem ir jābūt vienādiem ar 1.

Sāksim ar molekulas enerģiju. Integrāļus aprēķinām ar WolframAlpha:

$$\int_0^{+\infty} x^{5/2} e^{-rx} dx = \frac{15\sqrt{\pi}}{8} r^{-7/2} ; \quad \int_0^{+\infty} x^{7/2} e^{-rx} dx = \frac{105\sqrt{\pi}}{16} r^{-9/2} .$$

Šeit mums $r = \frac{1}{2e'}$, tātad $x^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{x}{2e'}}$ priekšā mums jāliek $\frac{4}{3\sqrt{\pi}} r^{\frac{7}{2}} = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'}\right)^{\frac{7}{2}}$.

Secinājums 3. i-tās molekulas enerģijas varbūtību sadalījuma blīvums ir:

$$p(x) \approx \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2e'}\right)^{\frac{7}{2}} x^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{x}{2e'}} \quad \text{ar vidējo vērtību } 7e' = \frac{a}{n} .$$

[Fiziķiem te sanāk:

$$p(x) \approx \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{7}{2}} x^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{x}{kT}} \quad \text{ar vidējo vērtību } \frac{7}{2}kT .]$$

Tas vairs nav gluži Maksvela-Bolcmana sadalījums!

Bet kāds ir kinētiskās enerģijas sadalījums? Ar $x^{1/2}$!!!!

Un rotācijas enerģijas sadalījums?

Un vibrācijas enerģijas sadalījums?

Arī stāvokļu sadalījuma blīvuma funkcijas

$$p(P_1) = p(x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}, p_{i\theta}, p_{i\phi}, S_i, p_{iS})$$

integrālim pa visu i -tās molekulas (12-dimensiju) fāzu telpu ir jābūt vienādam ar 1. Tāpēc aprēķināsim vispirms 12-kārtīgo integrāli, kur (x_i, y_i, z_i) mainās trauka robežās (tā tilpums ir V), θ_i mainās no 0 līdz π , ϕ_i mainās no 0 līdz 2π , bet impulsu un S_i vērtības nekas neierobežo:

$$\int e^{-\frac{e_i}{2e'}} dx_i dy_i dz_i d\theta_i d\phi_i dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} dp_{i\theta} dp_{i\phi} dS_i dp_{iS} = V 2\pi D^3 D_1 D_2 D_3 D_4$$

kur D, D_1, D_2 ir tie paši, kas šablonam G25, bet:

$$D_3 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{k_i}{4e'} S_i^2} dS_i = \sqrt{\frac{\pi}{r}} = \sqrt{\frac{4\pi e'}{k_i}}; r = \frac{k_i}{4e'};$$

$$D_4 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{4e'\mu_i} p_{iS}^2} dp_{iS} = \sqrt{\frac{\pi}{r}} = \sqrt{4\pi e'\mu_i}; r = \frac{1}{4e'\mu_i}.$$

Savelkot visu kopā, iegūstam mūsu jaunās tuvinātās blīvuma funkcijas precīzo izteiksmi:

$$\frac{1}{V 2\pi D^3 D_1 D_2 D_3 D_4} e^{-\frac{e_i}{2e'}},$$

jeb:

$$p(x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}, p_{i\theta}, p_{i\phi}, S_i, p_{iS}) =$$

$$\frac{1}{V} \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{4\pi e'}\right)^2 \left(\frac{1}{m_i}\right)^2 \left(\frac{1}{\mu_i}\right)^2 k_i^2 \frac{1}{2R_i^2} e^{-\frac{e_i}{2e'}}.$$

[Fiziķiem te sanāktu:

$$p(x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}, p_{i\theta}, p_{i\phi}, S_i, p_{iS}) = \frac{1}{V} \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{2\pi kT}\right)^{\frac{7}{2}} \left(\frac{1}{m_i}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{\mu_i}\right)^{\frac{3}{2}} k_i^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2R_i^2} e^{-\frac{e_i}{kT}}$$

.]

Atsevišķo parametru varbūtību sadalījumu blīvumi te sanāk tādi paši kā šablonam G25, tikai papildus nāk klāt:

$$p(S_i) = \frac{1}{D_3} e^{-\frac{k_i}{4e'} S_i^2} = \sqrt{\frac{k_i}{4\pi e'}} e^{-\frac{k_i}{4e'} S_i^2} ;$$

$$p(p_{iS}) = \frac{1}{D_4} e^{-\frac{1}{4e'\mu_i} p_{iS}^2} = \sqrt{\frac{1}{4\pi e'\mu_i}} e^{-\frac{1}{4e'\mu_i} p_{iS}^2} .$$

Kopā tātad:

$$p(x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}, p_{i\theta}, p_{i\phi}, S_i, p_{iS}) =$$

$$\frac{1}{V} \frac{1}{2\pi} p(p_{ix}) p(p_{iy}) p(p_{iz}) p(p_{i\theta}) p(\theta_i, p_{i\phi}) p(S_i) p(p_{iS})$$

$$p(x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) = \frac{1}{V} p(p_{ix}) p(p_{iy}) p(p_{iz})$$

Secinājums 4. i-tās molekulas impulsa komponentes $p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}, p_{i\theta}, p_{iS}$, svārstību novirze S_i un pāris $(\theta_i, p_{i\phi})$ (un tātad – arī ātruma komponentes $v_{ix}, v_{iy}, v_{iz}, \omega_{i\theta}, v_{iS}$, S_i un pāris $(\theta_i, \omega_{i\phi})$) ir savā starpā **statistiski neatkarīgi**.

Atgādinām, ka šis secinājums der tikai mūsu tuvinātajiem varbūtību sadalījumiem, ko varam iegūt pie lielām n vērtībām. **Precīzajam sadalījumam, ko uzdod formula (3), tas neizpildās!**

3.3. Eksperimentu dati

Atcerēsimies sadaļu 0.2, kur no gāzes kinētiskā modeļa ieguvām

eksperimentāli pārbaudāmu secinājumu par gāzes *adiabatiskās izplešanās* procesu. Aplūkosim procesu, kurā gāzei traukā ļauj izplesties no tilpuma V_1 līdz tilpumam V_2 , saglabājot trauka izolētību (to pieņemts saukt par adiabatisko izplešanos). Piemēram, vienā no trauka sienām ir virzulis, kas gāzes spiediena ietekmē virzās uz āru. Gāzes spiediens šai laikā, protams, samazināsies no p_1 līdz p_2 . Kinētiskais modelis ļauj izvest likumu, kas saista p un V šī procesa laikā.

Sadaļā 0.2 mēs šo likumu izvedām vienatomu gāzes modelī, kur $pV = \frac{2}{3}E$, un E apzīmē gāzes molekulu kopējo enerģiju. Divatomu gāzes modeļos G_{25} un G_{27} mums tā vietā ir vienādojumi $pV = \frac{2}{5}E$ un $pV = \frac{2}{7}E$. Tāpēc vispārināsim sadaļas 0.2 izvedumu, pieņemot, ka mums ir gāzes modelis, kurā

$$pV = (\gamma - 1)E.$$

Vienatomu gāzes modelī mums sanāca $\gamma = \frac{5}{3}$, bet divatomu gāzes modeļos – attiecīgi $\gamma = \frac{7}{5}$ un $\gamma = \frac{9}{7}$.

Sk. Feinmana lekcijas [3], 39.nod., 2.paragr.

Ja kādā adiabatiskās izplešanās procesa momentā gāzes spiediens ir p , ja virzuļa virsmas laukums ir S , un tas pavirzās uz āru par mazu gabaliņu dx , tad gāze pastrādā darbu $pSdx$ (pS ir spēks, dx – ceļš). Tieši par šo lielumu samazinās gāzes enerģija E , t.i.

$$dE = -pSdx = -pdV.$$

Tā kā $E = \frac{1}{\gamma - 1}pV$, tad

$$dE = \frac{1}{\gamma - 1}d(pV) = \frac{1}{\gamma - 1}(Vdp + pdV) = -pdV, \text{ jeb} \\ Vdp + \gamma pdV = 0$$

Tagad ievērosim, ka $d(pV^\gamma) = V^\gamma dp + \gamma pV^{\gamma-1}dV = V^{\gamma-1}(Vdp + \gamma pdV)$.

Tātad, ja $Vdp + \gamma pdV = 0$, tad $d(pV^\gamma) = 0$ un

$$pV^\gamma = \text{const}.$$

Tas nozīmē, ka adiabatiskās izplešanās procesā lielums pV^γ paliek nemainīgs. Un šis likumsakarības izpildīšanos reālam gāzēm var eksperimentāli pārbaudīt!

Kādi ir pārbaudes rezultāti? Katrai gāzei var samērā precīzi noteikt lielumu γ , kam adiabatiskās izplešanās procesā $pV^\gamma = \text{const}$. To sauc par gāzes *heat capacity ratio* (siltumietilpības koeficients). Kā redzam, mūsu kinētiskie modeļi prognozē, ka vienatomu gāzēm $\gamma = \frac{5}{3} \approx 1,667$, bet divatomu gāzēm vai nu $\gamma = \frac{7}{5} = 1,400$ (cietam "kātiņam", vai $\gamma = \frac{9}{7} \approx 1,286$ (elastīgam "kātiņam"). Reālu gāzu mērījumos iegūtos datus sk. Wikipedia: [Heat capacity ratio](#).

Sk. arī Feinmana [3], 40.nod., 5. un 6.paragr.

Vienatomu gāzēm hēlijam He, neonam Ne, argonam Ar, kriptonam Kr un ksenonam Xe (istabas temperatūrā) γ ir attiecīgi 1,660; 1,640; 1,670; 1,668; 1,660. Dzīvsudraba Hg tvaikiem pie 360°C γ ir 1,670. Tas diezgan precīzi atbilst vērtībai 1,667, ko mūsu modelis prognozē vienatomu ideālajai gāzei.

"Prognozē" ir jāliek pēdiņās, jo no sava dīvainā modeļa mēs ņemam "ansamblu vidējos", kuriem ar konkrētām modeļa gāzes pudelēm nekāda sakara nav.

Divatomu gāzēm ar "cietu kātiņu": molekula lido un rotē, bet nevibrē, tātad $\gamma = 1 + 2/5 = 1,400$. Dažām reālām divatomu gāzēm: ūdeņradim H₂ un skābeklim O₂ pie 100°C iznāk attiecīgi $\gamma = 1,404$ un 1,399. Vai tas nozīmētu, ka abām šīm gāzēm pie 100°C patiešām ir "ciets kātiņš"?

Divatomu gāzēm ar "elastīgu kātiņu": $\gamma = 1 + 2/7 \approx 1,286$. Diemžēl, reālām divatomu gāzēm šādas γ vērtības īsti nesanāk:

broma Br_2 tvaikiem pie 300°C $\gamma=1,32$, bet joda I_2 tvaikiem pie 185°C – $\gamma=1,30$.

Un, mērot precīzāk, var konstatēt arī, ka γ ir atkarīgs no temperatūras – tai samazinoties, γ palielinās. Piemēram, ūdeņradim H_2 :

pie 2000°C $\gamma=1,30$ (gandrīz elastīgs kātiņš?);

pie 100°C $\gamma=1,404$ (kātiņš palicis ciets? sasalis?);

pie -185°C $\gamma=1,60$ (gandrīz kā vienatoma molekulai?).

Divatomu gāzēm mūsu "ansambļu vidējie lielumi" tāpat atbilst eksperimentu datiem tikai dažos gadījumos. Bet kāpēc mums par to būtu jāuztraucas, ja šiem "ansambļu vidējiem" nevar būt nekāda sakara ar konkrētiem gāzes traukiem?

Un tomēr, 1859.gadā Maksvels, attīstījis gāzu kinētisko teoriju "līdz gammai", iespējams, pirmais konstatēja, ka "molekulu teorijai" te rodas grūtības. Feinmans to min kā pirmo gadījumu, kad fiziķi pietuvojušies klasiskās fizikas likumu darbības robežām. Kas sekoja tālāk, mēs zinām...

http://www.csc.liv.ac.uk/~ctag/seminars/grigory_qm.pdf

A 40 min Intro to Quantum Mechanics

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/debrog.html> – SUPER!

http://en.wikipedia.org/wiki/Double-slit_experiment

4. Cieto bumbiņu ideālās gāzes modelis

4.1. Molekulas vidējā noskrējiena aprēķins

Pirmā lieta, ko fiziķi secina par gāzēm, un kura nav izvedama punktveida molekulu modelos, ir molekula vidējā noskrējiena ceļa aprēķins starp divām sadursmēm (*mean free path*). Aprēķina metodes ir visai asprātīgas, sk. piemēram, [Mean Free Path](#) by [C. R. Nave](#).

Pieņemsim, ka gāzes molekulu diametrs ir d , to vidējais ātrums ir v . Pavisam mums ir n molekulas, kas kustas traukā ar tilpumu V . Laikā t molekula noskrien attālumu vt , “skenējot” cilindrisku koridoru, kura tilpums ir $\pi d^2 vt$ (cilindra rādiuss ir d , bet garums – vt). Šajā tilpumā atrodas vidēji $\pi d^2 vt \frac{n}{V}$ gāzes molekulu, tātad vidējais noskrējieni starp divām sadursmēm būs

$$\frac{vt}{\pi d^2 vt \frac{n}{V}} = \frac{V}{\pi d^2 n} .$$

Bet mūsu aprēķins esot jākorrigē, ievērojot, ka molekula kustas nevis uz vietas stāvošu “konkurējošu” molekulu laukā, bet tikpat ātri kustošu molekulu laukā. Tas nozīmē, ka vidējā ātruma v vietā mums esot jāņem v_{rel} – molekulu vidējais relatīvais ātrums vienai pret otru.

To var aprēķināt šādi (sk. [Average Relative Velocity](#) by [C. R. Nave](#)): ja divu molekulu ātrumu vektori ir \mathbf{v}_1 un \mathbf{v}_2 , tad to savstarpējais ātrums ir $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$, tā lielums:

$$\sqrt{(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^2} = \sqrt{v_1^2 - 2\mathbf{v}_1\mathbf{v}_2 + v_2^2} .$$

Ja mēs jau kaut kā zinām (*Equipartition Theorem*), ka skalārā

reizinājuma $\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_2$ vidējā vērtība ir 0, bet v_1 un v_2 vidējās vērtības ir vienādas ar v , tad

$$v_{rel} = E(\sqrt{\mathbf{v}_1^2 - 2\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_2 + \mathbf{v}_2^2}) = E(\sqrt{(2|\mathbf{v}|^2)}) = \sqrt{2} E(|\mathbf{v}|) = \sqrt{2} v .$$

(Šis aprēķins nav matemātiski korekts, tas dodot pareizu rezultātu tikai tad, ja vektoru \mathbf{v}_1 un \mathbf{v}_2 komponentes ir vienādi un normāli sadalītas,

sk. http://en.wikipedia.org/wiki/Mean_free_path).

Līdz ar to, laikā t noskrienot ceļu vt , molekula faktiski “skenēšot” lielāku tilpumu – $\sqrt{2}\pi d^2 vt$. Šajā tilpumā atrodas vidēji $\sqrt{2}\pi d^2 vt \frac{n}{V}$ gāzes molekulu, tātad vidējais noskrējiens starp divām sadursmēm būšot

$$\lambda = \frac{vt}{\sqrt{2}\pi d^2 vt \frac{n}{V}} = \frac{V}{\sqrt{2}\pi d^2 n} .$$

Šo formulu var pārrakstīt arī savādāk, tai skaitā, ievērojot, ka $pV = nkT$ (kurā modelī – šo taču izvedām punktveida molekulām?!):

$$\lambda = \frac{V}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_V} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} .$$

Šeit n_V ir gāzes *skaitliskais blīvums* (molekulu skaits tilpuma vienībā).

Skaitliskos datus sk.
http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_2/2_2_4.html.

Vai šīs formulas var izvest arī korektā matemātiskā ceļā no precīzi definētiem gāzes modeļiem? Vēlāk pamēģināsim...

Sīkāk sk.

The Mathematical Theory of Non-uniform Gases

Sydney Chapman (Author), T. G. Cowling (Author)

Paperback: 448 pages

Publisher: Cambridge University Press; 3 edition (January 25, 1991)

4.2. Dator-simulācijas kā gāzes modeļi.

Jau esam sapratuši, ka reālas gāzes detalizētu dator-simulāciju izveidot nav iespējams. Nekad mums nebūs datora, kas spētu glabāt 3 koordinātes un 3 ātruma komponentes katrai no vairāk kā 10^{20} molekulām, kas ietilpst 1 litrā gaisa. Un – kas spētu visu šo datu daudzumu – reāla laikā vai nereālā – “simulēt uz priekšu”, precīzi aprēķinot arvien jaunus gāzes stāvokļus.

Bet cik lielam molekulu skaitam mēs varētu dator-simulāciju tomēr izveidot? Cilvēki ar to ir nodarbojušies jau diezgan sen. Protams, visos šajos modeļos gāzes molekulas vairs nav punkti, bet gan mazas lodītes, kas palaikam saduras savā starpā un tā apmainās ar enerģiju.

Gāzes dator-simulācija divās dimensijās

Piemēram, 1983.gadā publicētajā rakstā:

J. Ftacnik, P. Lichard and J. Pisut. A simple computer simulation of molecular collisions leading to Maxwell distribution. *Eur. J. Phys.* 4(1983), 68-71 (pieejama [kopija tiešsaistē](#))

trīs slovāku fiziķi no Bratislavas apraksta, kā (ar tā laika galda datora palīdzību) mēģinājuši simulēt divdimensiju gāzi, kas sastāv no 5, 10 un 50 molekulām, kas lidinās traukā, savā starpā saduroties. Lai process ātrāk konverģētu uz “haosu”, viņi sava programmā molekulu atsītieniem no trauka sienām pieslēguši nejaušo skaitļu ģeneratoru, ar tā palīdzību imitējot trauka formas “irregularitātes”, kas ienes haosu molekulu kustības virzienos, bet ne enerģiju sadalījumā. Pēdējais mainās tikai molekulu sadursmēs. Rezultāts viņus pārsteidzis: ne tikai 50 molekulu “gāze”, bet pat 5 molekulu “gāze” ātri vien konverģējusi uz “haosu”, kurā molekulu ātrumu lielumu sadalījums bijis tuvu Maksvela sadalījumam (kura blīvums divdimensiju gadījumā ir proporcionāls $v e^{-cv^2}$, nevis $v^2 e^{-cv^2}$ kā “īstai” trīsdimensiju gāzei).

Kā savus priekštečus autori slavē grāmatu:

John R. Merrill. Using Computers in Physics. *Houghton Mifflin Harcourt*, 1976, 384 pp.

un piemin arī divu citu autoru *G. E. Murch* un *G. Sauer* rakstus, kas publicēti 70-o gadu beigās.

No tā brīža ir pagājis daudz laika, tehnika ir attīstījusies tālu uz priekšu, un tagad tādu simulācijas programmu veidošana vairs neskaitās kas īpašs. Bet liekas, ka gāzes molekulu kustības datorsimulāciju tagad izmanto galvenokārt **pedagoģiskiem mērķiem** (jau sākot ar vidusskolām) – lai uzskatāmi demonstrētu gāzu kinētiskās teorijas principus. Un uzskatāmi simulēt tagad var ne tikai 50, bet arī 1000 molekulu kustību.

Piemēram,

U. Wilensky, E. Hazzard, R. Froemke. GasLab: An Extensible Modeling Toolkit for Exploring Statistical Mechanics. Paper presented at the Seventh European Logo Conference - EUROLOGO '99, Sofia, Bulgaria, 1999

piedāvāta visdažādāko simulācijas modeļu bibliotēka [NetLogo](#), tai skaitā – eleganta [Gas in a Box](#) (autors *Uri Wilensky*, 1997) simulācijas programma, kas ļauj simulēt līdz 1000 molekulu kustību, analizējot dažādus tās aspektus un variantus.

Iespaidīgu simulācijas [modeļu bibliotēku](#) piedāvā arī *Paul Falstad*, tai skaitā – [Gas Molecules Simulation](#) (2009) programmu, kas ļauj simulēt līdz 1000 molekulu kustību.

Mācību materiālā [Molecular Dynamics Simulation of Hard Spheres](#) (autori *Ben Tsou and Kevin Wayne*, 2004) izklāstītas molekulu kustības simulācijas programmēšanas metodes, un piedāvāts šādas programmas veidot pašiem studentiem.

Kopumā tomēr izskatās, ka vienīgais nopietnais secinājums, par ko sajūsminās visu programmu autori, ir viens un tas pats: pat neliela skaita molekulu simulētā kustībā ātri vien iestājas “līdzsvars” un “haoss”, kurā molekulu ātrumu lielumu un enerģiju histogrammas ir tuvu tām līknēm, ko prognozē Maksvela-Bolcmana formulas. Un simulēta vienmēr tiek divdimensiju gāze, nevis trīsdimensiju.

Vēl viens novērojums: minētās programmas izdod uz ekrāna

molekulu ātrumu histogrammu gandrīz katru sekundi. Tā var pamanīt, ka pilnīga sakrišana ar teorētisko Maksvela-Bolcmana līkni (divām dimensijām) nekad neiestājas, bet histogramma it kā svārstās ap šo līkni. Un jo lielāks ir molekulu skaits, jo mazāka ir šo svārstību amplitūda.

Tiesa, mēs jau zinām, ka fundamentālais fakts te ir nevis Maksvela-Bolcmana varbūtību sadalījumi molekulu ātrumu lielumiem un enerģijām, bet gan ātrumu *komponentu normālie sadalījumi*. No šiem pēdējiem Maksvela-Bolcmana formulas ir izvedamas ar tīri matemātiskiem līdzekļiem (sk. 1.nodaļu). Šai ziņā divu un triju dimensiju gadījumi neatšķiras.

Otrs fundamentālais fakts, ko vairums fiziķu, liekas, jau gandrīz aizmirsuši (tiesa, minētā 1983.gada raksta autori to vēl atceras – sk. raksta beigās), ir tas, ko apzinājās Maksvels un ko konstatējām sadaļas 1.3 beigās. Gāzes molekulu simulācijas programmu veidotājiem tas skanētu tā: saskaņā ar Darmua-Skitoviča teorēmu, **nav svarīgi, cik daudzu molekulu kustību jūs imitējat, un kādus tieši likumus jūs ieprogrommējat molekulu sadursmēs** (Nūtona mehāniku, sadursmju elastības pieņēmumu vai jebkādu citus pieņēmumus). Ja vien šie likumi noved pie tā, ka molekulu ātrumu projekcijas uz ortogonālām koordinātu asīm ir *neatkarīgi un vienādi sadalīti gadījuma lielumi ar vidējo vērtību 0*, tad viss tālākais seko tīri matemātiskā ceļā – no Darmua-Skitoviča teorēmas. Arī Maksvela-Bolcmana histogrammu parādīšanās, simulējot pat neliela molekulu skaita kustību, ko mēs visi tik ļoti apbrīnojam!

Bet vai gāzes molekulu kustības dator-simulāciju var izmantot arī **pētniecībā**? Piemērs: raksta

A. Gabrielov, V. Keilis-Borok, Ya. Sinai, I. Zaliapin. Statistical Properties of the Cluster Dynamics of the Systems of Statistical Mechanics. In: *Boltzmann's Legacy*, ESI Lectures in Mathematics and Physics, EMS Publishing House, 2008, p.203-216 (pieejama [kopija tiešsaistē](#))

rezultātu pamatā ir līdz pat 10 000 molekulu kustības simulācija divās dimensijās. Līdz ar saviem galvenajiem rezultātiem, autori ir novērojuši:

“We have verified that any (non-degenerate) initial velocity distribution

eventually transforms to the Maxwellian distribution (16). The rate of convergence is rather fast; say, the isotropic uniform initial velocity distribution for $N = 500$ balls transforms into the Maxwellian distribution after 2 000 ball collisions, which is 4 collisions per ball on average.”

Ar (16) šeit ir domāts molekulas ātruma komponentu normālais sadalījums. Darmua-Skitoviča teorēmu autori nepiemin.

Gāzes dator-simulācija trijās dimensijās

Cik man zināms, tas ir izdevies tikai manam kolēģim Paulim Ķikustam. Viņam ir izdevies radīt ļoti īsu un elegantu programmu (vai varat uzrakstīt vēl īsāku?), kas modelē līdz 10000 un pat vairāk molekulu kustību kubiskā traukā.

Piemēram, lūk, kā šī programma aprēķina divu molekulu (k_0 un k_1) sadursmes rezultātus:

```
int CalculateCollisionSimple(int k0, int k1)
{
float x0 = x[k0], y0 = y[k0], z0 = z[k0],
vX0 = vX[k0], vY0 = vY[k0], vZ0 = vZ[k0];

float x1 = x[k1], y1 = y[k1], z1 = z[k1],
x01 = x1 - x0, y01 = y1 - y0, z01 = z1 - z0,
nn = x01*x01 + y01*y01 + z01*z01;
float vX1 = vX[k1], vY1 = vY[k1], vZ1 = vZ[k1];

if (k0 != k1 && 0 < nn && nn < 16 &&
x01*(vX1 - vX0) + y01*(vY1 - vY0) + z01*(vZ1 - vZ0) < 0)
{
float n = sqrt(nn),
nx = x01 / n, ny = y01 / n, nz = z01 / n;
float v01sn = vX1*nx + vY1*ny + vZ1*nz -
(vX0*nx + vY0*ny + vZ0*nz);
vX[k0] += v01sn*nx;
vY[k0] += v01sn*ny;
vZ[k0] += v01sn*nz;
vX[k1] -= v01sn*nx;
vY[k1] -= v01sn*ny;
vZ[k1] -= v01sn*nz;
return 1; // sadursme notikusi
}
return 0; // sadursme nav notikusi
}
```

Izmēģiniet šo programmu darbībā: [programmas exe](#) (izgatavots 09/10/2009) – lejuplādējiet to, pārbaudiet ar savu anti-

vīrusu programmu, un tad startējiet. Varat izvēlēties modelējamo molekulu skaitu, modelēšanas ilgumu (t.i. iterāciju skaitu), molekulu rādiusu un sākuma ātrumu, kā arī kustības animācijas biežumu (lielāka apjoma eksperimentiem to labāk ir samazināt, 1 vietā izvēloties 10 vai 100).

Tāpat kā visu iepriekšējo gāzes dator-simulāciju autori, arī mēs varam pārlicināties, piemēram, ka pat 1000 gāzes molekulu, pat ja tās visas sāk savu kustību no trauka centra, jau pēc 2000 laika vienībām (modeļa laiks ir diskrēts) gāze nonāk "līdzsvara stāvoklī", kur ar ievērojamu precizitāti izpildās Bolcmana un Maksvela statistiskie likumi.

Es mēģināju šo programmu papildināt, cenšoties palielināt molekulu sadursmju (savā starpā un ar trauka sienām) modelēšanas precizitāti, bet uz programmas darba rezultātiem jūtamu iespaidu tas nav atstājis. Tagad zinu, kāpēc tā notiek, un atkārtoju: saskaņā ar Darmua-Skitoviča teorēmu, **nav svarīgi, cik daudzu molekulu kustību jūs imitējat, un kādus tieši likumus jūs ieprogrammējat molekulu sadursmēs** (Ņūtona mehāniku, sadursmju elastības pieņēmumu vai jebkādas citas pieņēmumus). Ja vien šie likumi noved pie tā, ka molekulu ātrumu projekcijas uz ortogonālām koordinātu asīm ir neatkarīgi un vienādi sadalīti gadījuma lielumi ar vidējo vērtību 0, tad viss tālākais seko tīri matemātiskā ceļā – no Darmua-Skitoviča teorēmas. Arī Maksvela-Bolcmana histogrammu parādīšanās, simulējot pat neliela molekulu skaita kustību, ko mēs visi tik ļoti apbrīnojam!

4.3. Kā reālas gāzes “izskatās no iekšpuses?”

Sk. [Mean Free Path](#) by [C. R. Nave](#) - Mean Free Path Perspective

Tālāk – līdz sadaļai 4.4 – seko negatavs teksta gabals:

Tipiskā mūsu eksperimentā trauka izmēri ir 400x400x400 garuma vienības, jeb $64 \cdot 10^6$ tilpuma vienības; molekulas rādiuss – 2, t.i. tā

aizņem 64 tilpuma vienības. Kriptona gāzes situācijā tas atbilstu ap $(64 \cdot 10^6)/(64 \cdot 580) = 1700$ molekulām.

Cik liels "īstenībā" ir mūsu trauks? Ja 1 litrā ir $2,7 \cdot 10^{22}$ molekulu, tad 1700 molekulas kustas $1700/(2,7 \cdot 10^{22})$ litros = $63 \cdot 10^{-21}$ litros = $63 \cdot 10^{-18}$ cm³. Tas ir aptuveni kubs ar malu $4 \cdot 10^{-6}$ cm.

Bet kā ar molekulu ātrumiem? Reālās molekulas kustas ar ātrumu 10^{10} molekulas diametru sekundē. Mūsu izvēlētais ātrums ir 5 garuma vienības laika vienībā, t.i. aptuveni 1 molekulas diametrs laika vienībā. Tātad mūsu laika vienība ir aptuveni 10^{-10} sekundes (0,1 nanosekunde).

Sarkanā līnija atbilst teorētiskajam Maksvela sadalījuma blīvumam $\sqrt{2/\pi}/s^3 \cdot v^2 \cdot \exp(-v^2/2s^2)$, kur standartnovirzes s vērtība (programmā - *devV*) aprēķināta no formulas: $2 \cdot \sqrt{2/\pi} \cdot s =$ molekulu ātrumu vidējais aritmētiskais (programmā - *meanV*).

Atbilstība teorētiskajam Maksvela sadalījuma blīvumam te ir acīmredzama.

Pēc kādiem likumiem molekulas šajā simulācijas modelī kustas?

Modeļa laiks ir diskrēts.

Sākumā visas molekulas ar vienādiem sākuma ātrumiem vādekļveidīgi izlido no trauka centra, tālāk tās lido un saduras savā starpā un ar trauka sienām.

Molekulas *brīvais lidojums* ir vienmērīga taisnvirziena kustība - cik nu precīzi to var atveidot diskrētā laikā, izmantojot programmēšanas valodas C datu tipu *float*.

Molekulas sadursme ar trauka sienu tiek modelēta, vienkārši pavēršot atpakaļ to ātruma komponenti, kas ir perpendikulāra sienai.

Divu molekulu savstarpējā sadursme tiek modelēta, molekulām apmainoties ar ātrumu t.s. frontālajām komponentēm.

Sadursmju modelēšanā var izmantot vairāku veidu "aptuvenas" idejas (sk. programmas tekstu). Precīza modelēšana "pilnīgā saskaņā ar Ņūtona likumiem", protams, nav iespējama. Varētu pat minēt, ka mūsu programma realizē tikai 10% no Ņūtona likumiem, ne vairāk...

Bet secinājums ir viens: visos variantos pēc ne sevišķi ilga laika **molekulu kustība modelī "līdzsvarojas" tā, ka ātrumu statistika diezgan precīzi atbilst Maksvela sadalījumam.**

Ikvienu no šiem modelēšanas eksperimentiem var precīzi atkārtot, iegūstot "līdz pēdējam bitam" to pašu rezultātu.

Nevienā no modeļa versijām netiek izmantoti pseido-nejaušo skaitļu ģeneratori.

Gribētos iet vēl tālāk un apgalvot, ka "gandrīz visiem" ("pietiekami simetriskajiem") sadursmju modelēšanas algoritmiem tiktu iegūts tas pats rezultāts: pēc pietiekami ilga laika **molekulu kustība modelī "līdzsvarojas" tā, ka tās statistika diezgan precīzi atbilst Maksvela sadalījumam.**

Un ja tā, tad molekulu "haotiskā līdzsvara" neizbēgamību nosaka nevis to kustības likumi, bet gan sadursmju rezultātu neizbēgami pieaugošā skaitliskā sarežģītība. Un sarežģīts - pēc Kolmogorova - nozīmē "nejaušs", "haotisks". Vai tieši te būtu jāmeklē iespēja izvest termodinamiku no gāzu kinētiskās teorijas?

4.4. Modelis: cieto bumbiņu ideālā gāze (*hard ball gas*).

Ja mēs gribam ieviest savā vienatomu ideālās gāzes modelī molekulu sadursmes, tad mums uzreiz ir **jāatsakās no punktveida molekulām**. Jo punktveida molekulu sadursmes tikpat kā nekad nenotiks. Tātad uzskatīsim, ka i-tā molekula ir bumbiņa (lodīte) ar rādiusu r_i un masu m_i ?

Un kāds būs sadursmju mehānisms, ja divas bumbiņas nonāks viena otrai pārāk tuvu? Ja pirmajā tuvinājumā negribam ieviest spēku laukus, tad būs jāiztiek ar vienkāršiem “cieto bumbiņu elastīgiem triecieniem”.

(Fiziķi gan tādu modeli aplūkot negribēs, jo eksperimentu datiem daudz tuvāks ir modelis, kurā divas molekulas, lai arī elastīgi saduras kā cietas lodītes, bet lielākos attālumos *pievelkas* ar spēku, kas ir proporcionāls r^{-7} , kur r – attālums starp molekulu centriem.

T.i. fiziķi labi apzinās, ka reālo molekulu sadursmēs spēku laukiem ir svarīga loma. Un viņi (jau no Rezerforda laikiem) apzinās, ka katra atoma masa gandrīz pilnīgi ir koncentrēta tā kodolā. Piemēram,

<http://mysite.du.edu/~jcalvert/phys/hydrogen.htm> ir doti šādi dati:

Protona diametrs: $1,6 \cdot 10^{-13}$ cm = $1,6 \cdot 10^{-3}$ pm, ūdeņraža atoma diametrs *in its ground state*: $1 \cdot 10^{-8}$ cm = 100 pm, t.i. šī atoma kodols ir 10^5 reizi mazāks par atomu kopumā. Wikipedia: protona masa $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg.

Tātad divu sarežģītāku molekulu sadursme jau ir divu gandrīz “caurspīdīgu” struktūru tuvošanās, saplūšana un atkal atdalīšanās. Kā to vismaz aptuveni varētu uzmodelēt? Ne jau kā cietu lodīšu sadursmi?)

Tie ir t.s. **dinamisko biljardu modeļi** (*dynamic billiards*, citi termini: *hard ball systems*, *hard ball gas*).

Sk. http://en.wikipedia.org/wiki/Dynamical_billiards. Pirmo tādu modeli jau 1898.gadā pētījis Ž.Adamārs (http://en.wikipedia.org/wiki/Jacques_Hadamard), otro – E.Artins 1924.gadā (http://en.wikipedia.org/wiki/Emil_Artin), bet īstais klasiķis šai nozarē ir **Yakov Grigorevich Sinai**, kura pirmais raksts par biljardu modeli publicēts 1963.gadā.

Mums – matemātiķiem, droši vien, liekas, ka tieši šim **bija jābūt īstajam gāzu kinētiskās teorijas attīstības virzienam**. Taču, šķiet, ka ar to nopietni nodarbojušies tikai matemātiķi. Fiziķus tas, šķiet, neinteresē? Jo, runa atkal ir par modeļiem, kas ir adekvātāki par punktveida molekulu modeļiem, bet kas tomēr acīm redzami ir neadekvāti realitātei. Cik tad tādus var pētīt...

Un tomēr, iedomāsimies, ka traukā kustas n molekulas, i-tā molekula ir bumbiņa ar rādiusu r_i un masu m_i . Bumbiņu sadursmes notiek pēc elastīgo triecienu likumiem (t.i. abu bumbiņu translācijas kinētisko enerģiju summa un impulsu summa sadursmes rezultātā nemainās, t.sk. tā nepāriet bumbiņu rotācijas un/vai pulsācijas enerģijā).

Ko matemātiķis te varētu prognozēt uzreiz?

Jau punktveida vienatomu ideālās gāzes gadījumā, ja trauka forma ir "neregulāra" (piemēram, kaste, kuras malu attiecības ir skaitļi, kas kvadrāt- vienādojumu saknes ar racionāliem koeficientiem), tad molekulu atsišanās pret trauka sienām palielina "haosu" tai ziņā, ka molekulu ātrumu x,y,z -komponentes vidēji arvien vairāk "izsmērējas" (ātrumu absolūtie lielumi gan nevienai molekulai nemainās).

Šis spriedums ir variācija pa labi zināmo efektu: ņemam disku, kura diametrs ir 1 (t.i. perimetrs ir π), un bezgalīgu diegu, kurā ir iesieti mezgli attālumā d , kura attiecība pret π ir iracionāls skaitlis. Tad, tinot šo diegu ap disku, *mezgli vienmērīgi blīvi piepildīs visu diska perimetru.*

Bumbiņu modelī, ja molekulu masu m_i un/vai rādiusu r_i savstarpējās attiecības būs iracionāli skaitļi, tad tādu molekulu sadursmes novedīs pie enerģiju arvien "haotiskākas" pārdales, tāpēc te būs novērojama "haosa" stabilizēšanās - tuvošanās Maksvela-Bolcmana sadalījumiem utml.

Šī prognoze pamazām apstiprinās ar teorēmām, sk. piemēram,

Nandor Simanyi, Domokos Szasz. [The Boltzmann-Sinai Ergodic Hypothesis for Hard Ball Systems](#), Vienna, Preprint ESI 337 (1996).

"Abstract. We consider the system of N (≥ 2) elastically colliding hard balls with masses m_1, \dots, m_N moving uniformly in the flat unit torus T^k ($k \geq 3$). It is proved here that the arising billiard flow possesses the K-mixing property for almost every distribution of the masses m_1, \dots, m_N ."

Jaunāks:

Simanyi, N., 2004, "Proof of the Ergodic Hypothesis for Typical Hard Ball Systems," Ann. Henri Poincare, 5: 203–233.

Hard ball systems and the Lorentz gas

Autori: D. Szász, L. A. Bunimovich

Bet ja molekulu masas un diametri ir vienādi, un to attiecības

ar trauka izmēriem nav "speciāli" iracionālas? Vai šajā gadījumā precīza matemātiska analīze šādam idealizētam modelim nekādu "haosa" ģenerāciju neuzrādīs?

Šajā sadaļā mēs centīsimies izpētīt, ko var izsecināt no konsekventa "cieto bumbiņu" gāzes modeļa (molekulu pievilkšanās spēku laukus pilnīgi ignorējot), lai cik neadekvāts reālam gāzēm tas arī neliktos.

Precīzāk runājot, tāpat kā iepriekš, mēs definēsim nevis kādu vienu konkrētu modeli, bet veselu līdzīgu modeļu klasi – **modeļu šablonu** (*model template*).

Tātad tagad – modeļu šablons B_1 – **ideāla gāze ar cietām lodveida molekulām izolētā traukā:**

a) Gāze sastāv no n cietām lodveida molekulām, i -jai molekulai ir rādiuss r_i un masa m_i , šīs masas var nebūt vienādas. (Molekulu skaits n un daudzās rādiusi r_i un masas m_i ir **modeļu šablona B_1 parametri**.)

b) Visa molekulas masa ir koncentrēta lodes centrā. T.i. šīs lodes nerotē un citādi "nemētajas". Tas nozīmē, ka i -tās molekulas kinētiskā enerģija ir izsakāma vienkārši kā

$$e_i = \frac{1}{2m_i} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) .$$

c) Molekulas lidinās traukā, simetriski atsitoties pret tā sienām. Trauka tilpums ir V , tā forma un novietojums ir fiksēti, un tas ir izolēts no visām ārējām iedarbībām (arī no gravitācijas), nenotiek nekāda enerģijas apmaiņa ar ārējo vidi. Tas nozīmē, ka i -tās molekulas mijiedarbību ar trauka sienām var izteikt ar potenciālās enerģijas funkciju $U_i(x_i, y_i, z_i)$, kas ir vienāda ar nulli, ja molekula atrodas trauka iekšienē un attālums no molekula centra (x_i, y_i, z_i) līdz trauka sienai ir lielāks par molekulas rādiusu r_i , citādi $U_i(x_i, y_i, z_i) = +\infty$. (Trauka tilpums V , tā forma un novietojums ir **modeļu šablona B_1 parametri**.)

[Te mūsu modelī parādās fizikāli nereāls pieņēmums: atsitoties pret trauka sienu, molekula

maina kustības virzienu *momentāni*. Lai tā notiktu, molekulai ir jāpieliek bezgalīgi liels spēks. Hamiltona vienādojumi ar šo situāciju tiek galā. Ja mēs vēlētos atsitienu mehānismu padarīt reālistiskāku, tad potenciālās enerģijas funkcijai lēciena vietā no 0 uz bezgalību varētu ieviest “pārejas periodu”. Bet mēs to nedarīsim.]

d) Molekulas viena uz otru nekādi neiedarbojas, nepievelk un neatgrūž viena otru, tās var tikai elastīgi sadurties. Tas nozīmē, ka *i*-tās un *j*-tās molekulas savstarpējo mijiedarbību var izteikt ar potenciālās enerģijas funkciju $U_{ij}(x_i, y_i, z_i, x_j, y_j, z_j)$, kas ir atkarīga tikai no šo divu molekulu koordinātēm. Šī funkcija ir $+\infty$, ja attālums starp molekulu centriem nepārsniedz $r_i + r_j$:

$$(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \leq (r_i + r_j)^2 ,$$

citādi $U_{ij}(x_i, y_i, z_i, x_j, y_j, z_j) = 0$.

Daži autori šajā punktā cenšas modeli padarīt reālistiskāku. Piemēram,

Mazur, P., and van der Linden, J. Asymptotic form of the structure function for real systems. *J. Math. Phys.* 4:271–277 (1963).

Te divu molekulu savstarpējās potenciālās enerģijas funkcija ir bezgalīga, ja attālums starp to centriem ir mazāks par *a*, vienāda ar 0, ja šis attālums ir lielāks par *b* (kur $a < b$), bet “pa vidu” šī funkcija ir $-\epsilon$, kas nozīmē, ka molekulas īsu brīdi pievelk viena otru. Mēs tā nedarīsim, paliekot pie tīra “cieto bumbiņu” modeļa.

e) Šādas “cieto bumbiņu” gāzes Hamiltona funkcija *H* ir izsakāma kā tās pilnā enerģija *E*, t.i. kā visu minēto enerģiju summa:

$$H = E = \sum_{i=1}^n e_i + \sum_{i=1}^n U_i + \sum_{i, j: i < j} U_{ij} .$$

Molekulu kustību nosaka Ņūtona likumi, t.i. skaitā pavisam $6n$ Hamiltona vienādojumi funkcijai *H*. Kustības sākuma stāvokli uzdod $6n$ skaitļi: molekulu centru koordinātes un ātrumu vektori. (Šie $6n$ skaitļi ir **modeļu šablona B₁ parametri**.)

Kopā tātad mūsu modeļu šablonam B₁ ir $1 + 2n + 1 + 6n = 8n + 2$ parametri plus vēl trauka forma un novietojums. Tipiska *n* vērtība būs 10^{20} un vairāk.

Tas, ko nupat nedefinējām, nav konkrēta gāzes trauka modelis, bet **modeļu šablons**, t.i. liela vienveidīgu modeļu klase.

Strukturālās funkcijas $V(a)$ un $\Omega(a)$ šablonam B_1

$V(a)$ ir fāzu telpas apgabala $V_a = \{P \mid E(P) < a\}$ tilpums, t.i. integrālis funkcijai 1 pa visu šo apgabalu.

$E(P)$ izteiksme sastāv no kinētisko enerģiju summas

$$E_{kin}(P) = \sum_{i=1}^n e_i, \text{ kas ir atkarīga tikai no molekulu impulsiem, un}$$

potenciālo enerģiju summas $U(P) = \sum_{i=1}^n U_i + \sum_{i,j:i < j} U_{ij}$, kas ir

atkarīga tikai no molekulu koordinātēm. Atbilstoši punktu c) un d) nosacījumiem, $U(P) = 0$ vai $U(P) = +\infty$. Līdz ar to apgabalam $V_a = \{P \mid E(P) < a\}$ pieder tikai tie gāzes stāvokļi P , kam $U(P) = 0$. Un šajos stāvokļos $E(P) = E_{kin}(P)$.

Tātad apgabals $V_a = \{P \mid E(P) < a\}$ ir Dekarta reizinājums no diviem šādiem apgabaliem:

a) elipsoīds $E_{kin}(P) < a$ molekulu *impulsu* telpā,

b) apgabals W molekulu *koordinātu* telpā, ko uzdod nosacījums $U(P) = 0$.

Pat nemēģinot aprēķināt apgabala W tilpumu kaut cik precīzi, varam secināt, ka tas būs atkarīgs tikai no trauka izmēriem un formas (t.i. vispārīgajā gadījumā – ne tikai no tilpuma V) un molekulu rādiusiem r_i . T.i. $W = W(n, r_1, \dots, r_n, V, \dots)$, kur daudzpunkti apzīmē parametrus, kas nosaka trauka formu. (No trauka koordinātēm (novietojuma telpā) funkcija W atkarīga nebūs: ja trauku pārvieto telpā vai pagroza, no tā W nemainīsies.) Skaidrs, ka $W \leq V^n$, un ka W ir *simetriska* funkcija no molekulu rādiusiem r_1, \dots, r_n . Bet iegūt precīzāku novērtējumu, liekas, nebūs tik vienkārši (nezinu, vai kādam tas ir izdevies).

Savukārt elipsoīda $E_{kin}(P) < a$ tilpuma izteiksme būs tāda pati kā 2.nodaļas formulā (3).

Līdz ar to varam secināt, ka šablonam B_1 :

$$V(a) = W(n, r_1, \dots, r_n, V, \dots) \frac{(2\pi)^{\frac{3n}{2}}}{\Gamma(\frac{3n}{2} + 1)} \left(\prod_{i=1}^n m_i^{\frac{3}{2}} \right) a^{\frac{3n}{2}} ;$$

$$\Omega(a) = V'(a) = W(n, r_1, \dots, r_n, V, \dots) \frac{(2\pi)^{\frac{3n}{2}}}{\Gamma(\frac{3n}{2} + 1)} \left(\prod_{i=1}^n m_i^{\frac{3}{2}} \right) \frac{3n}{2} a^{\frac{3n}{2}-1} = \frac{3n}{2a} V(a)$$

Tātad – šablonā G_1 , tieši tāpat kā punktveida gāzes modeļu šablonā G_1 :

$$\frac{V(a)}{\Omega(a)} = \frac{2a}{3n} = 2e' ,$$

kur ar $e' = \frac{a}{3n}$ apzīmēta gāzes vienas brīvības pakāpes vidējā aritmētiskā enerģija. (Atceramies, ka a ir mūsu izolētajā traukā esošās gāzes pilnā enerģija, kas laikā nemainās. Tātad $\frac{a}{n}$ ir vienas molekulas vidējā aritmētiskā enerģija.)

(Fiziķi e' vietā raksta $\frac{1}{2}kT$, tātad viņiem $\frac{V(a)}{\Omega(a)} = kT$.)

Viendimensiju gāzes cieto bumbiņu modelis

Šajā modelī n lodītes ar rādiusiem r_1, \dots, r_n kustas “traukā” – koordinātu x -ass segmentā $[0, V]$, saduroties savā starpā, un atsitoties pret “sienām” punktus $x=V_1$ un $x=V_2$. Šim modelim:

$$V(a) = W(n, r_1, \dots, r_n, V_1, V_2) \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} \left(\prod_{i=1}^n m_i^{\frac{1}{2}} \right) a^{\frac{n}{2}} ;$$

un izrādās, ka te koordinātu telpas tilpuma funkciju $W(n, r_1, \dots, r_n, V_1, V_2)$ var aprēķināt līdz galam.

Tā kā lodītes viena otrai cauri iziet nevar, tad to *sakārtojums* kustības laikā nemainās. **Ja uzskatām lodītes par atšķiramām**, tad pavisam tādu

sakārtojumu ir $n!$ un katram no tiem atbilst *vienāda* koordinātu telpas tilpuma funkcija $W_1(n, r_1, \dots, r_n, V_1, V_2)$, bet

$$W(n, r_1, \dots, r_n, V_1, V_2) = n! W_1(n, r_1, \dots, r_n, V_1, V_2) .$$

[Ja toties visi rādiusi r_1, \dots, r_n būtu vienādi un lodītes – neatšķiramas – ko tad?]

Aprēķināsim $W_1(n, r_1, \dots, r_n, V_1, V_2)$ lodīšu sakārtojumam $1, 2, \dots, n$, t.i. tam sakārtojumam, kuram kustības laikā: $0 \leq x_1 < x_2 < \dots < x_n \leq V$. Lodīšu izmēru dēļ:

$$V_1 + r_1 \leq x_1 ;$$

$$x_1 + r_1 + r_2 \leq x_2 ;$$

$$x_i + r_i + r_{i+1} \leq x_{i+1} \quad (\text{ja } i < n);$$

$$x_n + r_n \leq V_2 .$$

Mums ir jāaprēķina integrālis

$$W_1(n, r_1, \dots, r_n, V_1, V_2) = \int dx_1 \dots dx_n$$

pa visu n -dimensiju telpas apgabalu, kuru definē tikko minētie nosacījumi. Kā pirmo veiksīm integrāciju pa koordināti x_1 , kas var mainīties no $V_1 + r_1$ līdz $x_3 - r_2 - r_3$:

$$\int_{V_1 + r_1}^{x_3 - r_2 - r_3} dx_1 = x_2 - V_1 - 2r_1 - r_2 = x_2 - R_2; \quad R_2 = V_1 + 2r_1 + r_2$$

$$W_1(n, r_1, \dots, r_n, V_1, V_2) = \int (x_2 - R_2) dx_2 \dots dx_n .$$

Otrā integrācija – pa koordināti x_2 , kas var mainīties no $R_2 = V_1 + 2r_1 + r_2$ līdz $x_3 - r_2 - r_3$, jeb pa $y = x_2 - R_2$, kas var mainīties no 0 līdz $x_3 - r_2 - r_3 - R_2$

$$\int_{R_2}^{x_3 - r_2 - r_3} (x_2 - R_2) dx_2 = \int_0^{x_3 - r_2 - r_3 - R_2} y dy = \frac{1}{2} (x_3 - r_2 - r_3 - R_2)^2 = \frac{1}{2} (x_3 - R_3)^2; \quad R_3 = V_1 + 2r_1 + 2r_2 + r_3$$

Utt., ja integrācija pa x_{k-1} ir devusi $\frac{1}{(k-1)!} (x_k - R_k)^{k-1}$, kur

$$R_k = V_1 + 2 \sum_{i=1}^{k-1} r_i + r_k , \text{ tad integrācija pa } x_k \text{ dos:}$$

$$\frac{1}{(k-1)!} \int_{R_k}^{x_{k+1}-r_k-r_{k+1}} (x_k - R_k)^{k-1} dx_k = \frac{1}{k!} (x_{k+1} - r_k - r_{k+1} - R_k)^k = \frac{1}{k!} (x_{k+1} - R_{k+1})^k$$

Utt., līdz integrācijai pa koordināti x_n , kas var mainīties no R_n līdz $V_2 - r_n$:

$$\frac{1}{(n-1)!} \int_{R_n}^{V_2 - r_n} (x_n - R_n)^{n-1} dx_n = \frac{1}{n!} (V_2 - r_n - R_n)^n = \frac{1}{n!} (V_2 - V_1 - 2 \sum_{k=1}^n r_k)^n .$$

Tātad:

$$W_1(n, r_1, \dots, r_n, V_1, V_2) = \int dx_1 \dots dx_n = \frac{1}{n!} (V_2 - V_1 - 2 \sum_{k=1}^n r_k)^n .$$

Te nu redzam, ka funkcijas $W_1(n, r_1, \dots, r_n, V_1, V_2)$ vērtība ir atkarīga tikai no segmenta garuma $V = V_2 - V_1$ (“trauka tilpuma”) un pašu lodīšu

aiņņemtās telpas $V_0 = 2 \sum_{k=1}^n r_k$. Tātad mēs varam rakstīt arī, ka

$$W_1(n, r_1, \dots, r_n, V) = \frac{1}{n!} (V - V_0)^n$$

un

$$W_1(n, r_1, \dots, r_n, V) = (V - V_0)^n ;$$

$$V(a) = (V - V_0)^n \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} \left(\prod_{i=1}^n m_i^{\frac{1}{2}} \right) a^{\frac{n}{2}} .$$

Salīdzinot ar punktveida molekulu modeļiem, šeit trauka tilpuma V vietā figurē “brīvās telpas” tilpums $V - V_0$. Tas atgādina [van der Vālsa vienādojumu](#), vai ne? Tikai van der Vālsa formula ir vēl sarežģītāka, jo viņa modelī ir ietverta molekulu savstarpējā pievilkšanās.

4.5. Secinājumi no *Equipartition theorem*.

Šī teorēma der arī “cieto bumbiņu” gāzes modeļu šablonam B1. Tiešām, uz fāzu telpas virsmas Σ_a pilnās enerģijas E izteiksmē visas potenciālās enerģijas ir vienādas ar 0, tātad pilnā enerģija E ir

molekulu kinētisko enerģiju summa:

$$E = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2m_i} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) .$$

Tāpēc no *Equipartition Theorem* seko, ka uz virsmas Σ_a mikrokanoniskajā metrikā (jeb **mikrokanoniskajā ansamblī** Σ_a):

a) i-tās molekulas impulsa komponentu p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} (un tātad – arī ātruma komponentu v_{ix}, v_{iy}, v_{iz}) vidējās vērtības ir 0;

b) katra enerģijas saskaitāmā $\frac{1}{2m_i} p_{ix}^2$, $\frac{1}{2m_i} p_{iy}^2$, $\frac{1}{2m_i} p_{iz}^2$ vidējā vērtība ir $\frac{V(a)}{2\Omega(a)} = \frac{a}{3n} = e'$ (fiziķi e' vietā raksta $\frac{1}{2}kT$, saucot to par vienas brīvības pakāpes vidējo enerģiju).

Secinājums 1. “Cieto bumbiņu” gāzes modelī, vidēji pa visu ansamblī Σ_a i-tās molekulas kinētiskā enerģija ir $3e' = \frac{a}{n}$ (fiziķiem $\frac{3}{2}kT$), t.i. tā sakrīt ar molekulu enerģijas vidējo aritmētisko lielumu.

Secinājums 2. “Cieto bumbiņu” gāzes modelī, vidēji pa visu ansamblī Σ_a i-tās molekulas **ātruma komponentes kvadrāta** vidējā vērtība ir $\frac{2e'}{m_i}$ (fiziķi tā vietā raksta $\frac{kT}{m_i}$). Līdz ar to visa ātruma **kvadrāta** v_i^2 vidējā vērtība ir $\frac{6e'}{m_i}$ (fiziķiem $\frac{3kT}{m_i}$).

Interesants ir arī secinājums no *Equipartition Theorem* punkta e):

Secinājums 3. “Cieto bumbiņu” gāzes modelī: ar \mathbf{n} apzīmēsim patvaļīgu vienības vektoru (n_x, n_y, n_z), un ar \mathbf{v}_i – i-tās molekulas ātruma vektoru. Tad ansamblī Σ_a skalārā reizinājuma $\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}$ vidējā vērtība ir 0, bet kvadrāta $(\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n})^2$ vidējā vērtība ir $\frac{2e'}{m_i}$

(fiziķiem $\frac{kT}{m_i}$). Tātad, i -tās molekulas ātruma projekcijas vidējā vērtība visos virzienos ir 0, bet projekcijas kvadrāta vidējā vērtība nav atkarīga no vektora \mathbf{n} virziena.

4.6. i -tā molekula savā fāzu telpā.

Ja vēlamies mūsu modeļa gāzes i -to molekulu aplūkot atsevišķi, tad ir jāievēro, ka tās stāvokli pilnībā uzdod 6 parametri – molekulas koordinātes x_i, y_i, z_i (šim punktam jāatrodas dotā trauka robežās, bet trauka sienai ne tuvāk par molekulas rādiusu r_i) un impulsa komponentes p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} (tās var mainīties no $-\infty$ līdz $+\infty$).

Diemžēl, mūsu modelī i -tā molekula vairs neatbilst neatkarīgas komponentes definīcijai sadaļā 1.2. Tāpēc mēs nevaram izmantot sadaļas 1.2 speciālos un ļoti ērtos rezultātus: varbūtību i -tās molekulas stāvoklim atrasties apgabala V_{1a} vai virsmas Σ_{1a} punktā P_1 nosaka varbūtību sadalījuma blīvums

$$p(x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) = p(P_{1i}) = \frac{\Omega_2(a - e_i(P_{1i}))}{\Omega(a)},$$

bet i -tās molekulas enerģijas e_i varbūtību sadalījuma blīvums ir

$$p(x) = \frac{\Omega_1(x)\Omega_2(a-x)}{\Omega(a)}.$$

To vietā mums jāmēģina iztikt ar sadaļas 1.2 beigās aplūkoto vispārīgāko teorēmu 2. Mūsu modelī:

$$E = \sum_{i=1}^n e_i + \sum_{i=1}^n U_i + \sum_{i,j:i < j} U_{ij},$$

kur e_i ir atkarīga tikai no i -tās molekulas impulsa, bet U_i un U_{ij} ir atkarīgas tikai no attiecīgo molekulu koordinātēm un pieņem tikai vērtības 0 vai $+\infty$. Tātad mums

$$E_{1i}(P_{1i})=e_i; E_{2i}(P_{2i})=\sum_{j:j\neq i} e_j; U(P)=\sum_{i=1}^n U_i + \sum_{k,j:k<j} U_{kj};$$

un saskaņā ar sadaļas 1.2 teorēmu 2:

$$p(x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz})=p(P_{1i})=\frac{1}{\Omega(a)} \frac{\partial F(a, P_{1i})}{\partial a},$$

kur $F(a, P_{1i})=\int dV_{2i}$, un integrācija notiek pa apgabala

$$V_{2i, a-e_i}=\{P_{2i}|E_{2i}(P_{2i})\leq a-e_i\}$$

to daļu, kur $\sum_{i=1}^n U_i + \sum_{k,j:k<j} U_{kj}=0$. Tā kā E_{2i} ir atkarīga tikai no molekulu impulsiem, bet U – tikai no koordinātēm, tad integrāciju dV_{2i} var izpildīt atsevišķi pa impulsiem un koordinātēm:

$$F(a, P_{1i})=\int dV_{2i}=\int_{E_{2i}\leq a-e_i} d\mathbf{p}_{2i} \int_{U(P_{1i}, P_{2i})=0} d\mathbf{q}_{2i}.$$

Pirmais integrālis ir elipsoīda $\sum_{j:j\neq i} \frac{1}{2m_j} (p_{jx}^2 + p_{jy}^2 + p_{jz}^2) \leq a-e_i$

tilpums, t.i.

$$T_{2i}=\frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}(n-1)}}{\Gamma(\frac{3}{2}(n-1)+1)} \left(\prod_{j:j\neq i} m_j^{\frac{3}{2}}\right) (a-e_i)^{\frac{3}{2}(n-1)}; \frac{dT_{2i}}{da}=C(n) \left(\prod_{j:j\neq i} m_j^{\frac{3}{2}}\right) (a-e_i)^{\frac{3}{2}(n-1)-1}$$

$$; \frac{1}{\Omega(a)} \frac{dT_{2i}}{da}=\frac{C_1(n)}{W(n, r_1, \dots, r_n, V, \dots) m_i^{\frac{3}{2}}} \frac{(a-e_i)^{\frac{3}{2}(n-1)-1}}{a^{\frac{3n}{2}-1}}.$$

Otrais integrālis, pirmkārt, nav atkarīgs no a , tātad

$$p(P_{1i})=\frac{1}{\Omega(a)} \frac{\partial F(a, P_{1i})}{\partial a}=\frac{1}{\Omega(a)} \frac{dT_{2i}}{da} \int_{U(P_{1i}, P_{2i})=0} d\mathbf{q}_{2i}.$$

Otrkārt, tā vērtība ir tilpums apgabalam W_i pārējo (bez i -tās) molekulu koordinātu telpā, ko uzdod nosacījums $U(P_{1i}, P_{2i})=0$.

Pat nemēģinot aprēķināt apgabala W_i tilpumu kaut cik precīzi, varam secināt, ka tas būs atkarīgs tikai no trauka izmēriem, formas un novietojuma telpā (t.i. vispārīgajā gadījumā – ne tikai no tilpuma V), no molekulu rādiusiem r_i un i -tās molekulas koordinātēm x_i, y_i, z_i . Tiesa, pārvietojot trauku telpā vai grozot, ja kopā ar to pārvietojam un grozām arī i -to molekulu, tad W_i vērtība nemainīsies. T.i. $W_i = W_i(r_i, x_i, y_i, z_i, n-1, r_1, \dots, r_n, V, \dots)$, kur daudzpunkti apzīmē parametrus, kas nosaka trauka formu un novietojumu. Skaidrs, ka $W_i \leq V^{n-1}$, un ka W_i ir *simetriska* funkcija no visu pārējo (bez i -tās) molekulu rādiusiem r_1, \dots, r_n . Bet iegūt precīzāku novērtējumu, liekas, nebūs tik vienkārši (nezinu, vai kādam tas ir izdevies).

Tātad:

$$p(P_{ii}) = \frac{C_1(n)}{m_i^{\frac{3}{2}}} \frac{W_i(r_i, x_i, y_i, z_i, n-1, r_1, \dots, r_n, V, \dots) (a - e_i)^{\frac{3}{2}(n-1)-1}}{W(n, r_1, \dots, r_n, V, \dots) a^{\frac{3n}{2}-1}}$$

Tāpat kā to darījām 2.nodaļā, arī te varam secināt, ka ļoti lielam molekulu skaitam n :

$$\frac{(a - e_i)^{\frac{3}{2}(n-1)-1}}{a^{\frac{3n}{2}-1}} = \frac{1}{a^{\frac{3}{2}}} \left(1 - \frac{e_i}{a}\right)^{\frac{3}{2}(n-1)-1} \approx \frac{1}{a^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{e_i}{2e'}} = \frac{1}{a^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{1}{4e'm_i}(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)}$$

kur $e' = \frac{a}{3n}$, t.i. molekulas vienas **brīvības pākāpes** vidējā enerģija.

Savukārt, ja 2.nodaļā mums sanāca $\frac{W_i}{W} = \frac{1}{V}$, tad tagad tik vienkārši vairs nebūs.

Tāpat kā 2.nodaļā,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{4e'm_i}(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)} dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} = D^3, \text{ kur } D = \sqrt{4\pi e' m_i}.$$

Līdz ar to, no $\int p(P_{1i}) dV_{1i} = 1$ seko, ka

$$\frac{C_1(n)}{m_i^{\frac{3}{2}}} \int \frac{W_i}{W} dx_i dy_i dz_i \frac{1}{a^{\frac{3}{2}}} D^3 = 1.$$

??
 ???

Tiesa, **ansambļa** Σ_a **simetrijas** dēļ mēs tomēr laikam varēsim pierādīt, ka i-tās molekulas koordinātes ir vienmērīgi sadalītas tai atļautajā trauka daļā (t.i. netuvojoties trauka sienai tuvāk par molekulas rādiusu). Kā arī – ka molekulas ātruma komponentes ir statistiski neatkarīgas (lielam molekulu skaitam n) un ir vienādi sadalītas jebkuros 3 perpendikulāros virzienos (ar vidējo vērtību 0, un neatkarīgas arī no koordinātēm). Tad no Darmua-Skitoviča teorēmas sekotu, ka impulsi ir normāli sadalīti ar centru 0 un vienādām dispersijām, bet koordinātes ir vienmērīgi sadalītas ar blīvumu $\frac{1}{V - r_i S}$, kur S ir trauka sienu laukums.

$$p(x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) = p(P_1) = \frac{1}{V - r_i S} \left(\frac{1}{4\pi e' m_i} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{e_i}{2e'}}$$

$$p(P_1) = \frac{1}{V} f(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2), \quad (5a)$$

kur funkcijas $f(x)$ “izskats” ir atkarīgs tikai no a , n un m_i .

Ievērosim, ka ja kāds lielums $F(P)$ ir atkarīgs tikai no i-tās molekulas, tad tā vidējo vērtību ansamblī Σ_a var aprēķināt arī kā vidējo vērtību i-tās molekulas fāzu telpā:

$$\hat{F}(\Sigma_a) = \int F(x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) p(P_1) dx_i dy_i dz_i dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} .$$

Tāpēc, runājot par šādiem lielumiem, varam teikt “lieluma vidējā vērtība ansablī Σ_a ” vai tikpat labi – “lieluma vidējā vērtība i-tās molekulas fāzu telpā”.

Gāzes spiediens biljarda modelī

??????????

b) *Klapeirona vienādojums:*

$$pV = (2/3)E_{\text{transl}} = 2E/t,$$

kur E_{transl} ir gāzes molekulu kopējā translācijas enerģija, E - gāzes kopējā enerģija, bet t - vienas molekulas brīvības pakāpju skaits. Šī vienādojuma izvedumā tika būtiski izmantots molekulu punktveidīgums.

Kāds te būtu rezultāts gāzes biljarda gadījumā? Van der Waals vienādojums?

??????????

Spiediens nozīmē molekulu atsitienu spēku uz plāksnītes laukuma vienību. Atsitienu spēks ir molekulas impulsa $\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$ atvasinājums pēc laika ($F = ma = d(mv)/dt$ – otrs Nūtona likums). T.i. šai gadījumā – impulsa izmaiņa, atsitoties no plāksnītes. Molekula vispirms uzsit pa plāksnīti, bet pēc tam plāksnīte uzsit molekulai, t.i. impulsa vektora $\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$ projekcija vektora \mathbf{n} virzienā mainās uz pretējo. Citiem vārdiem, impulsa izmaiņa ir divkārtš skalārais reizinājums $2\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n}$. Dabot to ar laiku dt (atvasināšanas vietā), iegūsim i-tās molekulas vidējo atsitienu spēku pret plāksnīti laikā dt . Lai iegūtu i-tās molekulas radīto vidējo spiedienu, šis spēks būs jāizdala ar plāksnītes laukumu ds .

Lai laika periodā no 0 līdz dt i-tā molekula uzsistu pa plāksnīti vektora \mathbf{n} virzienā, gāzes stāvoklī P :

1) Vektoram $(x_i, y_i, z_i) + \mathbf{v}_i dt$ ir jāšķērso plāksnītei ds paralēla plāksnīte ds' , kam tāds pat laukums, bet kas atrodas attālumā r_i virs ds . T.i. molekulai ir jāatrodas virs plāksnītes ds' slīpā cilindrā (cilindra slīpums ved no plāksnītes vektoram \mathbf{v}_i pretējā virzienā) ar pamatni ds un augstumu $|\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}| dt = \frac{|\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n}|}{m_i} dt$,

kur $\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}$ ir molekulas ātruma vektora projekcija virzienā \mathbf{n} . Molekulas **nav!!!** punktveida, t.i. tās savā starpā nsaduras, tātad mums **ir!!!** jānodarbojas ar problēmu “un ja nu i-tā molekula laikā no 0 līdz dt saduras ar citu”. Šis mums būs apgabals (1, \mathbf{p}_i) molekulas koordinātu (x_i, y_i, z_i) telpā – tas ir atkarīgs no impulsa vektora \mathbf{p}_i .

2) Skalārajam reizinājumam $\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}$ ir jābūt pozitīvam, citādi molekula lidos prom no cilindra. Šis mums būs apgabals (2) – tas sastāda precīzi pusi no i-tās molekulas impulsu \mathbf{p}_i telpas.

Tātad i-tās molekulas (6-dimensiju) fāzu telpā mums ir noteikts apgabals (12), kurā ir jāaprēķina vidējā vērtība divkāršam skalārajam reizinājumam $2\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} = 2m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}$. Tādā veidā mēs “vidējošanu” pa ansambli Σ_a aizstājam ar “vidējošanu” i-tās molekulas fāzu telpā. Rezultāts no tā nemainīsies, jo visa pamatā ir un paliek tā pati varbūtību telpa – ansamblis Σ_a .

Kāds ir molekulas stāvokļu varbūtību blīvums tās (6-dimensiju) fāzu telpā? Protams – pieņemot, ka gāzes kopējais stāvoklis pieder ansamblim Σ_a atbilstoši mikrokanoniskajam varbūtību sadalījumam (un a ir gāzes kopējā enerģija). To var izteikt ar formulu (5a):

$$p(P_1) = \frac{1}{V - r_i S} f(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) = \frac{1}{V - r_i S} f(\mathbf{p}_i^2),$$

kur funkcijas f “izskats” ir atkarīgs tikai no a, n, r_i un m_i (kas mūsu modelī nemainās), bet nav atkarīgs no i-tās molekulas koordinātēm x_i, y_i, z_i .

Tagad varam rēķināt vidējo vērtību divkāršajam skalārajam reizinājumam $2\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n}$ apgabalā (12):

$$(2 \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n}) = \int_{(12)} 2 \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} p(P_1) dV_1 = \frac{2}{V - r_i S} \int_{(12)} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} f(\mathbf{p}_i^2) dx_i dy_i dz_i d\mathbf{p}_i.$$

Tā kā funkcija $\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} f(\mathbf{p}_i^2)$ nav atkarīga no koordinātēm x_i, y_i, z_i , tad integrāciju pa apgabalu (1) varam izpildīt neatkarīgi:

$$(2 \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n}) = \frac{2}{V - r_i S} \int_{(2)} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} f(\mathbf{p}_i^2) d\mathbf{p}_i \int_{(1, \mathbf{p}_i)} dx_i dy_i dz_i;$$

$$\int_{(1, \mathbf{p}_i)} dx_i dy_i dz_i = \text{slīpā cilindra tilpums} = \left(\frac{|\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n}|}{m_i} dt - r_i \right) ds;$$

$$(2 \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n}) = \frac{2}{(V - r_i S) m_i} dt ds \int_{(2)} ((\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 - r_i m_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n}) f(\mathbf{p}_i^2) d\mathbf{p}_i,$$

kur integrācija notiek vairs tikai apgabalā (2): $\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} > 0$, t.i. pusē no molekulas impulsu telpas. Tieši tāpēc mēs drīkstējām rakstīt, ka: $|\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n}| \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} = (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2$.

Tā kā $(-\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 = (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2$, tad integrālis apgabalā (2): $\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} > 0$ ir vienāds ar integrāli apgabalā $\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n} < 0$ (t.i. impulsu telpas otrajā pusē) un tāpēc:

$$(2 \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n}) = \frac{1}{Vm_i} dt ds \int (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 f(\mathbf{p}_i^2) d\mathbf{p}_i,$$

kur integrācija tagad notiek jau pa visu i-tās molekulas impulsu telpu.

No otras puses (te tad arī parādās šī izveduma asprātīgais moments), aprēķināsim kvadrāta $(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{n})^2$ vidējo vērtību visā i-tās molekulas fāzu telpā:

$$((\hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n})^2) = \int (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 p(P_1) dV_1 = \frac{1}{V} \int (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 f(\mathbf{p}_i^2) dx_i dy_i dz_i d\mathbf{p}_i.$$

Tā kā funkcija $(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 f(\mathbf{p}_i^2)$ nav atkarīga no koordinātēm x_i, y_i, z_i , tad integrāciju pa koordinātu telpu varam izpildīt neatkarīgi:

$$\int dx_i dy_i dz_i = \text{gāzes trauka tilpums} = V;$$

$$((\hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n})^2) = \frac{1}{V} V \int (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 f(\mathbf{p}_i^2) d\mathbf{p}_i = \int (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 f(\mathbf{p}_i^2) d\mathbf{p}_i,$$

kur integrācija notiek pa visu i-tās molekulas impulsu telpu.

Tātad:

$$(2 \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n}) = \frac{1}{Vm_i} dt ds \int (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2 f(\mathbf{p}_i^2) d\mathbf{p}_i = \frac{1}{Vm_i} dt ds ((\hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n})^2).$$

No “trešās puses”, ievērosim, ka $((\hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n})^2)$ ir arī $(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{n})^2$ vidējā vērtība visā ansablī Σ_a , t.i.:

$$((\hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{n})^2) = ((\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{n})^2) (\Sigma_a).$$

Tā kā gāzes pilnās enerģijas izteiksmē

$$a = e_i + (a - e_i) = \frac{1}{2m_i} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + U_i(x_i, y_i, z_i) + (a - e_i)$$

atlikušās daļas $a - e_i$ izteiksme nav atkarīga no \mathbf{p}_i , tad, saskaņā ar augšminēto secinājumu 3 (kas seko no *Equipartition Theorem* punkta e), $(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{n})^2$ vidējā

vērtība visā ansamblī Σ_a ir $\frac{2m_i a}{3n}$. Tātad:

$$(2 \hat{p}_i n) = \frac{1}{V m_i} dt ds \frac{2m_i a}{3n} = \frac{2}{3V} \frac{a}{n} dt ds .$$

Dalot šo lielumu ar $dt ds$, iegūsim *laikā vidējo* spiedienu p_i uz plāksnītes vienu pusi:

$$p_i = \frac{2}{3V} \frac{a}{n}, \text{ jeb } p_i V = \frac{2}{3} \frac{a}{n} .$$

Tā arī ir i -tās molekulas spiediena $p_{i, \Delta S, \Delta t}(P)$ vidējā vērtību uz plāksnītes vienu pusi ansamblī Σ_a . Q.E.D.

[Laikā vidējā spiediena rēķināšanas “likumību” jau apspriedām Krēniga izveduma sakarā 0.nodaļā.]

Fiziķu neievērots (iespējams, tāpēc, ka nenozīmīgs) fakts: **vienādojuma** $pV = \frac{2}{3} a$ **izvedums formāli der jebkuram molekulu skaitam** n , t.i. arī mazam molekulu skaitam n . Tiesa, minētā “laikā vidējā spiediena” aprēķinam ir fizikāla jēga tikai pietiekami liela molekulu skaita gadījumā...

Meklēt google scholar “hard ball” vai “hard sphere systems”
ABUS!!!

Robin J. Speedy

J. Phys. Chem., 1988, 92 (7), pp 2016–2018

DOI: 10.1021/j100318a061

Publication Date: April 1988

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100318a061>

Simanyi, N., 2004, “Proof of the Ergodic Hypothesis for Typical Hard Ball Systems,” Ann. Henri Poincare, 5: 203–233.

Frigg:

3.2.4.3 Problems The Ergodic programme faces serious difficulties. To begin with, it turns out to be extremely difficult to prove that the systems of interest really are ergodic. Contrary to what is sometimes asserted, not even a system of n elastic hard balls moving in a cubic box with hard reflecting walls has been proven to be ergodic for arbitrary n ; it has been proven to be ergodic only for $n = 4$. Moreover, hard ball systems are highly idealised (molecules do not behave like hard balls) and it is still an open question whether systems with more realistic interaction potentials (e.g. Lennard-Jones potentials) are ergodic.

Khinchin's response is to assume that there are only short range interactions between the molecules (which is the case, for instance, in a hard ball gas). If this is the case, Khinchin argues, the interactions are effective only on a tiny part of the phase space and hence have no significant effect on averages.

The Second Virial Coefficient & van der Waals Equation

V.D Breakdown of the van der Waals equation

Foundations of Statistical Mechanics: A Deductive Treatment
(Dover Books on Mathematics) [Paperback]

Oliver Penrose (Author)

Exactly Solved Models in Statistical Mechanics [Paperback]

[Rodney J. Baxter](#) (Author) Tikai 2-dim. Lattice models

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100318a061>

<http://igitur-archive.library.uu.nl/dissertations/1957294/c7.pdf>

Mazur and Van der Linden derive an asymptotic expression for the structure function from weaker assumptions (Mazur and Van der Linden 1963). They give an improved version of the limit theorem, which is devised to avoid the “methodological paradox”. However, phase transitions are still excluded in their treatment, this time explicitly. They allow for pair interactions, although the interaction term $U(r)$ in the Hamiltonian is required to be of a special form:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & 0 \leq r < a \\ -\varepsilon & a \leq r < b \\ 0 & b \leq r < \infty \end{cases}$$

where r is the distance between a pair of particles, and ε , a and b are positive constants. More realistic potentials may be obtained by including any finite number of upward or downward steps of height ε in this pair potential; the authors claim that their theorem can be generalised straightforwardly to these cases.

http://arxiv.org/PS_cache/arxiv/pdf/0810/0810.2084v1.pdf par

[MvdL63] Mazur, P., and van der Linden, J., "Asymptotic form of the structure function for real systems." *J. Math. Phys.* 4:271–277 (1963).

However, for $W < 0$ an exact evaluation would seem virtually impossible² and one has to resort to asymptotic analysis for large N [MvdL63].

²Hard sphere interactions merit special mention because they allow one to compute at least the E -dependence of (1) exactly (as for the perfect gas).

<http://www.scribd.com/doc/26554714/Chaos-and-Coarse-Graining-in-Statistical-Mechanics>

The undesirable restriction to the separable structure of the Hamiltonian, i.e. (4.12), was removed by Mazur and van der Linden (1963). They extended the result to systems of particles interacting through a short-range potential, showing that the intuition of Khinchin, that the interaction among the particles is of little relevance, was basically correct. The physical interpretation of the result is that, owing to the short range of the interactions, a many-particle system behaves as if it consists of a large number of non-interacting components. As Mazur and van der Linden write: "One might think of subsystems consisting of large numbers of particles; the interaction between these subsystems is then a surface effect and very small compared to the energy content of the subsystems themselves." Their calculations then imply that "the energies of these subsystems behave as almost independent random variables, so that a central limit theorem still applies." It is interesting to note that the result obtained is valid for all but a finite number of values of the temperature, where the system may undergo a phase transition, at variance with the non-interacting case considered by Khinchin.

Mazur and van der Linden (1963) explored the case of molecules with a binary interaction given by the **Herzfeld potential**. This is a piecewise constant potential possessing the characteristic properties of a realistic short-range potential function with a hard core. Their results, on the structure function of the system (that is, a quantity proportional to the measure of the hypersurface with given energy E : $dN \times dN_p \delta[H(x, N, p, N) - E]$), show that in this case the law of large numbers is also at work. One finds that, owing to the short range of interactions, the system behaves as if it were split into a large number of (almost) non-interacting components. So, we can safely retain that nice feature of the sum functions as valid also in the case of interacting molecules.

Mazur and van der Linden (1963) atsaucas uz

M. B. Lewis and A. J. F. Siegert. Phys. Rev. 101, 1227–1233 (1956)

Extension of the Condensation Theory of Yang and Lee to the Pressure Ensemble

http://prola.aps.org/abstract/PR/v101/i4/p1227_1

Quelques Propriétés Générales De L'intégrale De Configuration D'un Système De Particules Avec Interaction

L. van Hove

Université libre de Bruxelles, Belgium

Physica, Volume 15, Issues 11-12, December 1949, Pages 951-961

Superstable interactions in classical statistical mechanics

D Ruelle - Communications in Mathematical Physics, 1970 - Springer

<http://www.springerlink.com/content/k724h17717351276/>

Vai tieši viņa darbi nav vajadzīgajā virzienā?

IZLASĪT: http://arxiv.org/PS_cache/arxiv/pdf/0907/0907.0323v2.pdf

Statistical mechanics and dynamics of solvable models with long-range interactions, 117 pp, 2009

Alessandro Campa, Thierry Dauxois, Stefano Ruffo

http://arxiv.org/PS_cache/arxiv/pdf/0804/0804.0327v2.pdf , 2009

Advanced Statistical Mechanics (International Series of Monographs on Physics) by Barry M. McCoy (Feb 28, 2010) Ja novērotājam ir mazāk vietas informācijai nekā parādībai...

Statistical Mechanics: A Set Of Lectures (Advanced Books Classics) by [Richard P. Feynman](#) (Mar 26, 1998)

Kā "izskatās" 1 litrs reālas gāzes?

Visi skaitliskie dati šeit ir ņemti no Wikipedia.

Fiziķis [Johann Josef Loschmidt](#) (1821-1895) pirmais spēja noteikt gāzu molekulu pamatotus fiziskos izmērus. Tas bija 1865. gadā. T.s. [Loschmidt constant](#) nosaka, ka **1 litrs ideālas gāzes pie 0°C un 1 atm spiediena satur ap $2,7 \cdot 10^{22}$ molekulu.**

http://en.wikipedia.org/wiki/Conversion_of_units

1 fm (fermi) = 10^{-15} m = 10^{-13} cm.

1 pm (picometre) = 10^{-12} m = 10^{-10} cm = 1000 fm. Atoms are between 62 and 520 pm in diameter.

1 Å (angstrom) = 10^{-10} m = 10^{-8} cm = 100 pm. Atoms are between 0,62 and 5,2 Å in diameter.

$$1 \text{ litrs} = 1000 \text{ cm}^3$$

Uz vienu ideālas gāzes molekulu tāpat iznāk ap 1000/ ($2,7 \cdot 10^{22}$) = $3,7 \cdot 10^{-20}$ cm³. Tas ir kubs ar malu $3,3 \cdot 10^{-7}$ cm = 33 Å = 3300 pm. Sauksim to par "molekulas vietu".

Bet kādi ir pašu gāzes molekulu izmēri?

Atomu var uzzināt t.s. [Van der Waals radius](#).

[Johannes Diderik van der Waals](#) (1838-1923)

Hydrogen 120 pm = $120 \cdot 10^{-12}$ m = $1,2 \cdot 10^{-10}$ m = $1,2 \cdot 10^{-8}$ cm

<http://mysite.du.edu/~jcalvert/phys/hydrogen.htm>, te ir šādi dati:

Protona diametrs: $1,6 \cdot 10^{-13}$ cm = $1,6 \cdot 10^{-3}$ pm, ūdeņraža atoma diametrs *in its ground state*: $1 \cdot 10^{-8}$ cm = 100 pm, t.i. šī atoma kodols ir 10^5 reizi mazāks par atomu kopumā.

Wikipedia: protona masa $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg,

$$\text{Oxygen } 152 \text{ pm} = 1,52 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\text{Chlorine } 175 \text{ pm} = 1,75 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Bet šīs ir divatomu gāzes. Par attiecīgajiem molekulu izmēriem, diemžēl, neko uzzināt neizdevās... **Kāds to zina?**

Atliek skatīties uz Van der Waals rādus **vienatomu gāzēm**:

Helium 140 pm = $1,4 \cdot 10^{-8}$ cm

Argon 188 pm = $1,88 \cdot 10^{-8}$ cm

Krypton 202 pm = $2,02 \cdot 10^{-8}$ cm

Tātad viena hēlija molekula aptuveni aizņem kubu ar malu $2,8 \cdot 10^{-8}$ cm.

Gar vienas molekulas vietas malu tātad novietojas ap $3,3 \cdot 10^{-7}$ cm / $2,8 \cdot 10^{-8}$ cm = 12 molekulas. Pavisam vienā molekulas vietā tātad novietojas ap 12 x 12 x 12, jeb aptuveni 1700 hēlija molekulas.

Citi speciālisti šī rādītāja vietā rēķina molekulu "tilpuma blīvumu" - molekulu kopējo tilpumu daļa ar trauka tilpumu. Kriptonom tātad:

$$\text{Iodēm: } (2,7 \cdot 10^{22}) \cdot (3,45 \cdot 10^{-23}) / 1000 = 1/1070 = 10^{-3}.$$

Tagad par molekulu kustības **ātrumiem**.

Sk. līknes tekstā [Maxwell-Boltzmann distribution](#) ^{Wikipedia}.

Pie 25°C molekulas visvarbūtīgākais ātrums:

Helium 1100 m/s = $3,9 \cdot 10^{10}$ molekulas diametru sekundē.

Neon 500 m/s

Argon 350 m/s = $0,93 \cdot 10^{10}$ molekulas diametru sekundē.

Xenon 200 m/s

Sk. [Geometry and Billiards](#) by Serge Tabachnikov.

<http://mathworld.wolfram.com/KroneckersApproximationTheorem.html>

<http://mathworld.wolfram.com/RationalApproximation.html>

http://en.wikipedia.org/wiki/Weyl%27s_criterion_for_equidistribution
(1916)

?????????

Yakov Grigorevich Sinai - vai viņa rezultāti nav tikai variācijas par tēmu: ja α/π ir irac skaitlis, tad tinot alfa riņķim apkārt, veidojas vienmērīgi un visur blīva punktu kopa?

<http://www.esi.ac.at/preprints/esi337.pdf> - te ir tieši tā!

<http://www.math.purdue.edu/~agabriel/publ.html>

Biljards ar elastīgām lodītēm, manuprāt, ir dabisks precizējums klasiskajam ideālās gāzes modelim, kur bija punktveida molekulas, kas savā starpā nesaduras. Vajadzētu šo biljarda modeli korekti pētīt, nevis pēc iespējas ātrāk lēkt uz ergodiskām būšanām. Teorētiskais virziens - ja modeli ņemam par pilnu ar visu viņa absolūto precizitāti. Ja molekulu masu attiecības būs iracionāli skaitļi, tad randomizācijai enerģiju sadalījumā būtu jānotiek. Raksts <http://www.esi.ac.at/preprints/esi337.pdf> jau ir šajā stilā. Tikai neviens nav aizdomājies līdz idejai par to, ka mehānikas absolūti precīzais modelis nav adekvāts. Simulācijas virziens - kā Paulim un kolēģiem. Te noapaļošanas "kļūdu" arī randomizācija ir neizbēgama. KP