

# Лекция 15-2020 г.

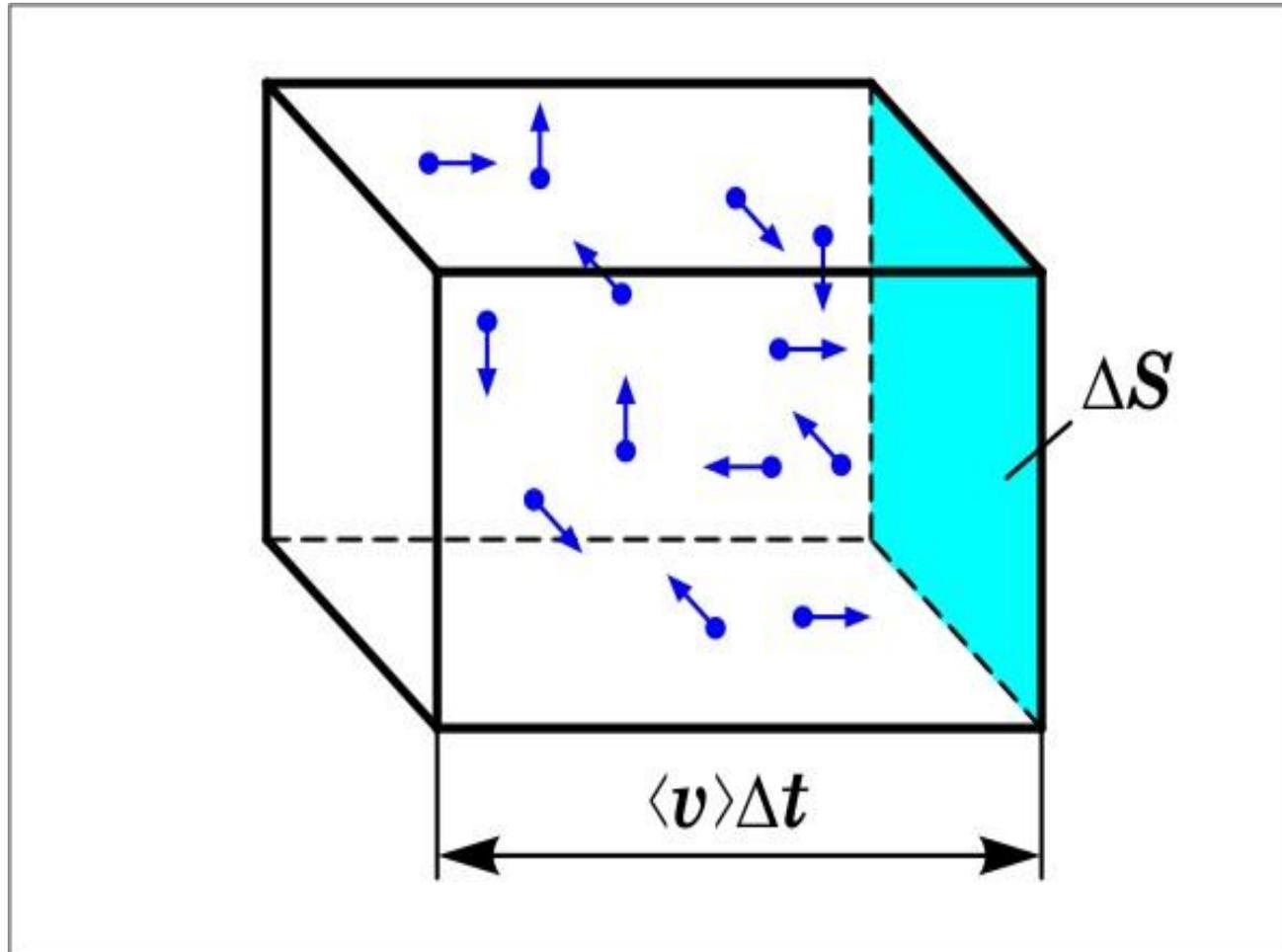
1. Статистическое описание равновесных состояний  
Функция распределения.
2. Принцип детального равновесия. Распределение Максвелла. Экспериментальная проверка распределения Максвелла.
3. Барометрическая формула. Распределение Больцмана.
4. Фазовое пространство. Распределение Максвелла-Больцмана.
5. Равновесные флуктуации. Статистическое обоснование второго начала термодинамики.  
Формула Больцмана для статистической энтропии.

# Статистическое описание равновесных состояний

**Статистический метод** — это вероятностный метод исследования систем из большого числа частиц. Данный метод оперирует *статистическими* закономерностями и *средними* (усредненными) значениями физических величин, которые характеризуют всю систему.

Этот метод лежит в основе *молекулярной физики* — раздела физики, изучающего строение и свойства вещества исходя из *молекулярно-кинетических* представлений, основывающихся на том, что все тела состоят из атомов, молекул или ионов находящихся в непрерывном хаотическом движении.

# Пример вероятностного распределения – распределение скоростей молекул



Не срисовывать!

Математическое определение вероятности:

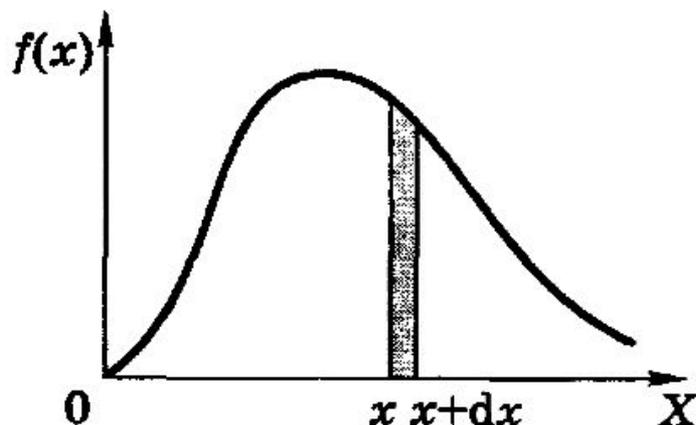
*вероятность* какого-либо события – это предел, к которому стремится отношение числа случаев, приводящих к осуществлению события, к общему числу случаев, при бесконечном увеличении последних:

$$P = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n'}{n}$$

Здесь  $n'$  – число раз, когда событие произошло, а  $n$  – общее число опытов. Отсюда следует, что  $P$  может принимать значения от нуля до единицы.

# Функция распределения случайной величины

$$f(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta P_x}{\Delta x} = \frac{dP_x}{dx}.$$



Вероятность того, что случайная величина  $x$  окажется в пределах интервала  $(x, x + dx)$ :

$$dP_x = f(x) dx.$$

Вероятность того, что величина  $x$  попадает в интервал  $(a, b)$ :

$$P = \int_a^b f(x) dx.$$

## Для распределения молекул газа по скоростям:

Вероятность же того, что молекула (точка) будет иметь проекции скорости в интервале  $(v_x, v_x + dv_x)$ , есть

$$dP(v_x) = \frac{dN(v_x)}{N} = \varphi(v_x) dv_x,$$

где  $\varphi(v_x)$  — функция распределения по  $v_x$ .

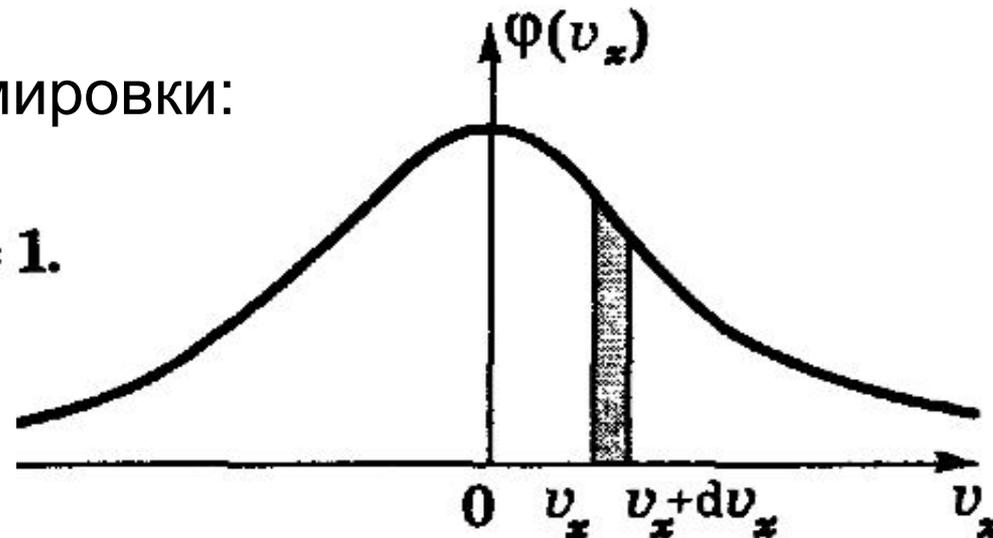
$$dP(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = f(v) dv_x dv_y dv_z,$$

$$\begin{aligned} dP(v_x, v_y, v_z) &= dP(v_x) dP(v_y) dP(v_z) = \\ &= \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z) dv_x dv_y dv_z. \end{aligned}$$

# Плотность распределения молекул по скоростям по одной координате

Условие нормировки:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(v_x) dv_x = 1.$$



В среднем значения скорости нулевые из-за равновероятности их направлений

Общая плотность распределения

$$f(v) = \varphi(v_x) \cdot \varphi(v_y) \cdot \varphi(v_z).$$

Общая формула функции распределения скоростей по одной оси

$$\varphi(v_x) = A \exp\left(-\frac{\alpha v_x^2}{2}\right)$$

Вид функции после  
нормировки:

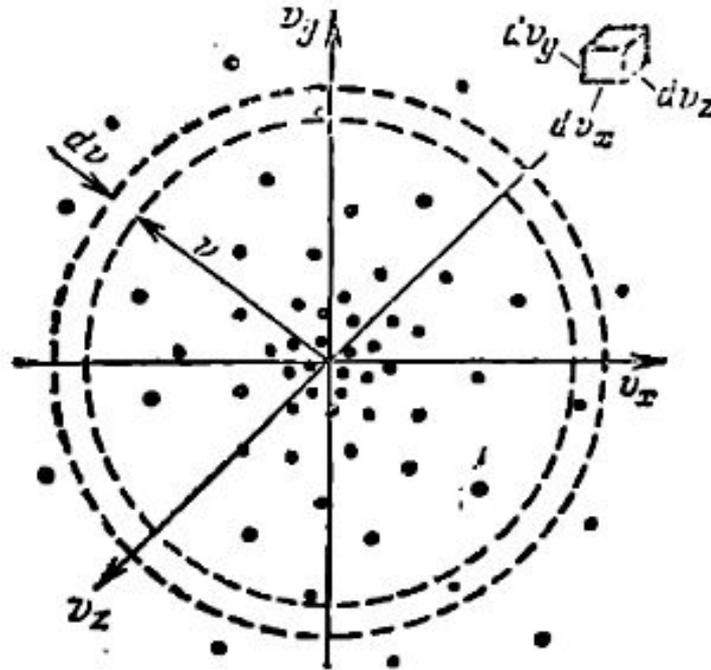
$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right),$$

С учетом:

$$f(v) = \varphi(v_x) \cdot \varphi(v_y) \cdot \varphi(v_z).$$

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

# Функция распределения Максвелла по модулю скорости



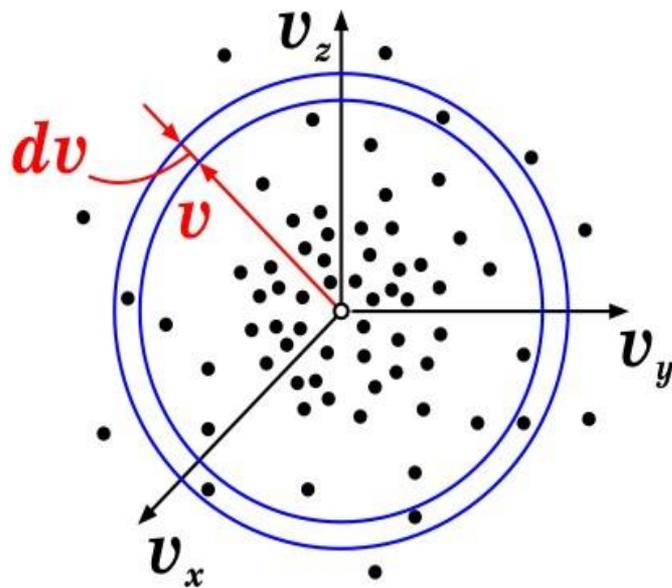
Задание скоростей молекул газа с помощью  $m$ -точек в  $v$ -пространстве. Из-за столкновений между молекулами положение  $m$ -точек все время изменяется. Однако, поскольку газ находится в равновесном состоянии, плотность  $m$ -точек в каждой геометрической точке остается постоянной

представим плотность  $M$ -точек в виде

$$Nf(v).$$

$$dN_{v_x, v_y, v_z} = Nf(v) dv_x dv_y dv_z.$$

$$dN_v = Nf(v) \cdot 4\pi v^2 dv.$$



$$dP = f(v) \cdot 4\pi v^2 dv.$$

Величина  $dP/dv$  — мы ее обозначим  $F(v)$  — характеризует  
искомую вероятность, т.е.  $F(v) = 4\pi v^2 f(v)$ .

$$dP_v = f(v) \cdot 4\pi v^2 dv = F(v) dv.$$

Функцию  $F(v)$  получил теоретически Д. К. Максвелл (см. сноску на с. 183). Она имеет вид

$$F(v) = A \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot 4\pi v^2,$$

где  $m$  — масса молекулы,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — термодинамическая температура. Коэффициент пропорциональности  $A$  определяется из условия

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = 1,$$

$$\text{Из } F(v) = 4\pi v^2 f(v)$$

С учетом  $f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$ .

Получаем закон распределения Максвелла **по модулю скорости**

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

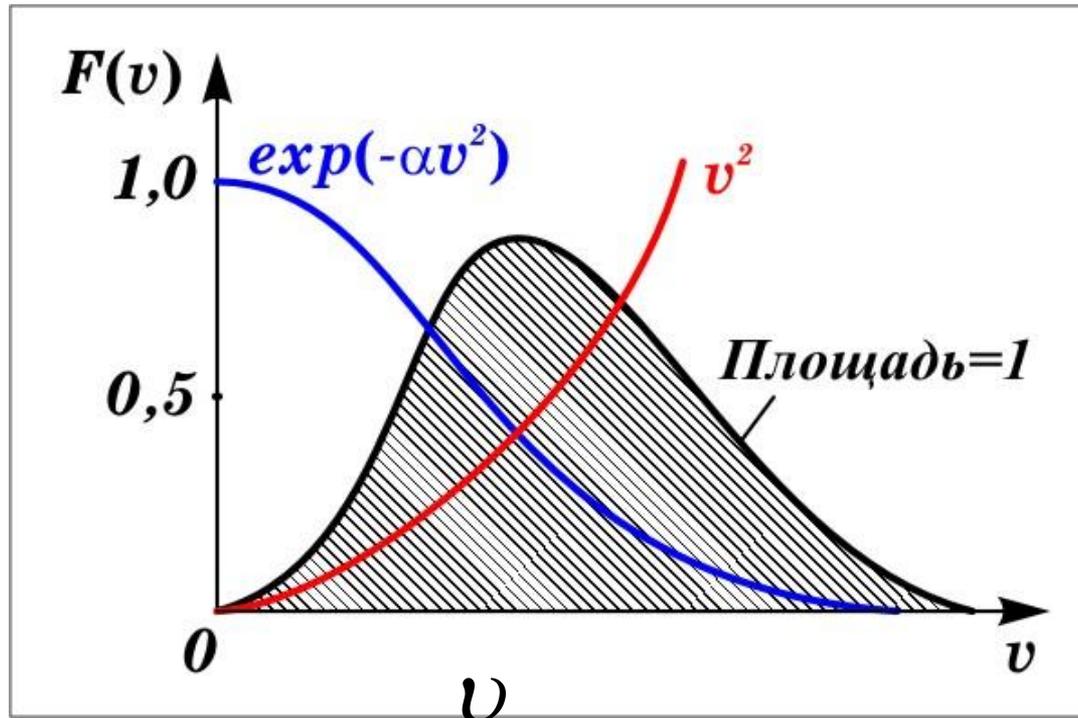
$$F(v) = 4\pi v^2 f(v)$$

$$F(v) \sim v^2$$

и

$$F(v) \sim e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

При изменении скорости эти изменения этих частей разнонаправленные



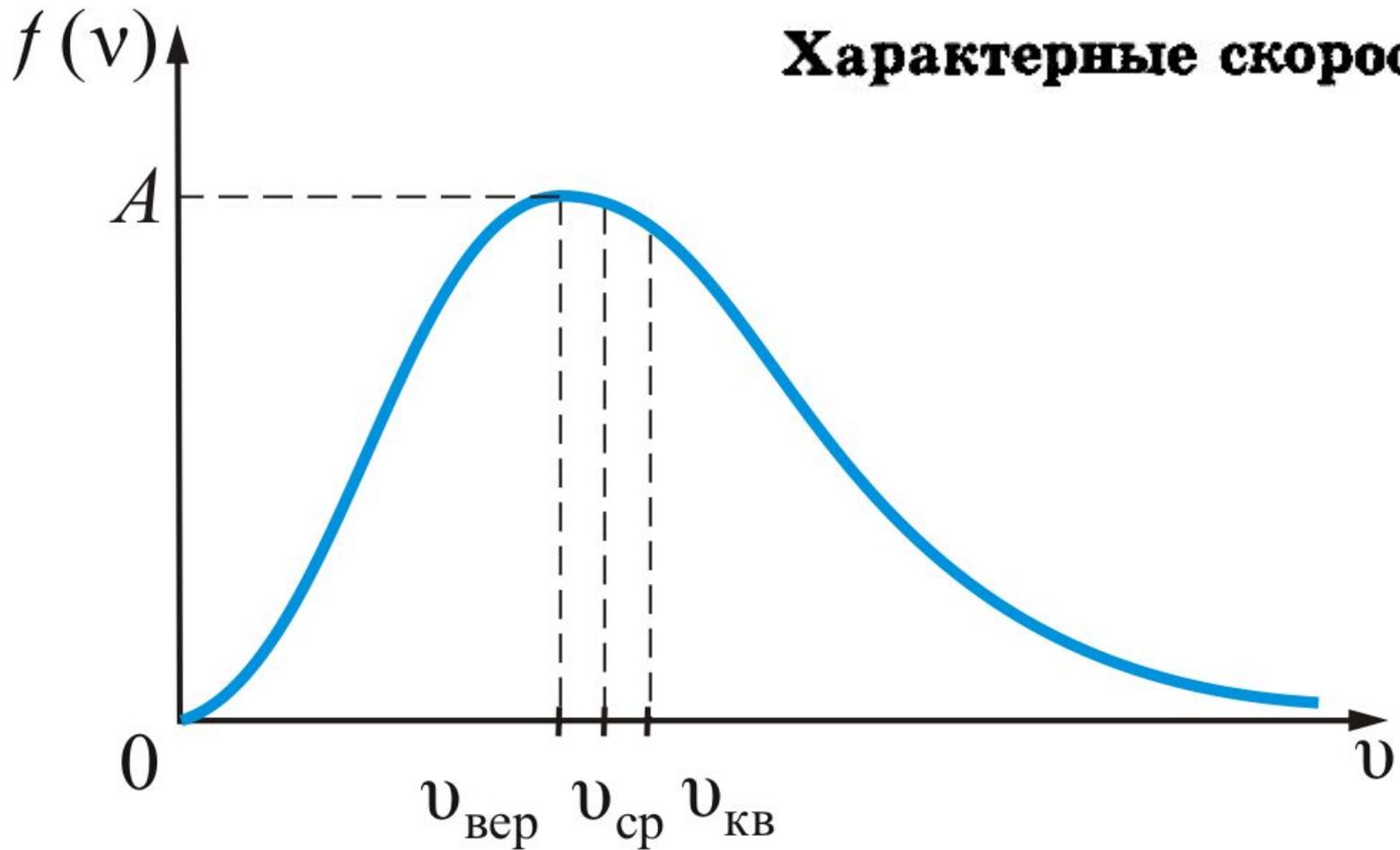
Эта функция тоже нормирована на единицу:

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = 1$$

Данную функцию можно представить в виде:

$$F(v) = Av^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

## Характерные скорости.



$$F(v) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2.$$

$$\int dN_x = \int N dP_x = \int Nf(x) dx = N.$$

Ссюда следует, что

$$\int dP_x = \int f(x) dx = 1. \quad (73.8)$$

Формула (73.8) является аналогом формулы (73.2). Из условия (73.8) вытекает, что площадь, ограниченная графиком функции  $f(x)$ , равна единице.

Выражение  $x dN_x$  дает сумму значений  $x$ , которыми обладают  $dN_x$  молекул, а «сумма» таких выражений, т. е.

$$\int x dN_x = \int xN dP_x = N \int x dP_x, \quad (73.9)$$

даст сумму значений  $x$  всех  $N$  молекул. Разделив эту сумму на  $N$ , получим среднее (по молекулам) значение величины  $x$ :

$$\langle x \rangle = \int x dP_x = \int xf(x) dx. \quad (73.10)$$

Эта формула является аналогом формулы (73.5).

Подставив в формулу (73.9) вместо  $x$  некоторую функцию этой величины  $\varphi(x)$ , придем к формуле

$$\langle \varphi(x) \rangle = \int \varphi(x) f(x) dx. \quad (73.11)$$

По этой формуле можно вычислить, например, среднее значение  $x^2$ :

$$\langle x^2 \rangle = \int x^2 f(x) dx. \quad (73.12)$$

Факультативно  
(Из Савельева)

Определение средних значений через плотности распределения

из условия  $dF/dv = 0$  следует

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{2 \frac{kT}{m}} = \sqrt{2 \frac{RT}{M}}.$$

*Средняя скорость* по определению

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv = \sqrt{\frac{8 kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M}}.$$

*Среднеквадратичная скорость*  $v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ ;

она находится из условия

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = 3 \frac{kT}{m}, \quad \text{откуда}$$

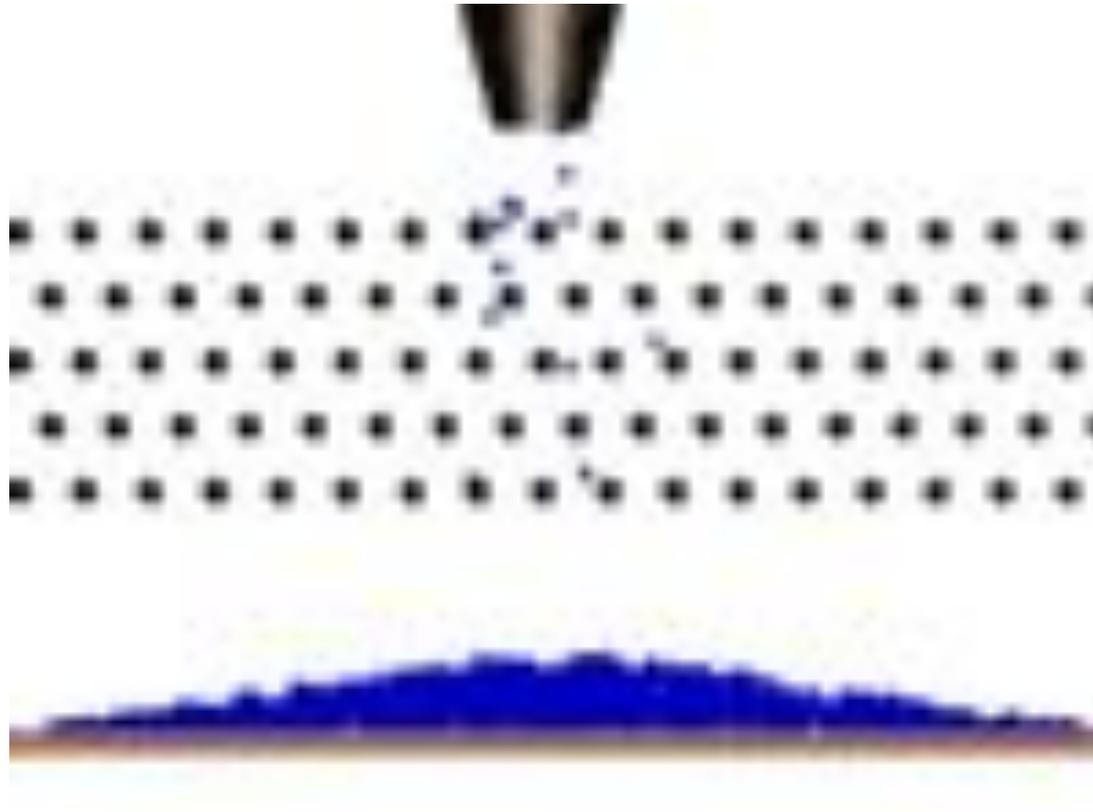
$$v_{\text{кв}} = \sqrt{3 \frac{kT}{m}} = \sqrt{3 \frac{RT}{M}}.$$

Выводы из формулы:

$$F(v) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2.$$

- Вид распределения молекул газа по скоростям, для каждого газа зависит от рода газа ( $m$ ) и от температуры ( $T$ ). Давление  $P$  и объём газа  $V$  на распределение молекул не влияют.
- В показателе степени стоит отношение, **кинетической энергии**, соответствующей данной скорости  $v$  к **средней энергии теплового движения молекул при данной температуре**:  $\frac{mv^2}{2kT}$

# Доска Гальтона



# Формула Максвелла для относительных скоростей

Для решения многих задач удобно использовать формулу Максвелла, где скорость выражена в относительных единицах.

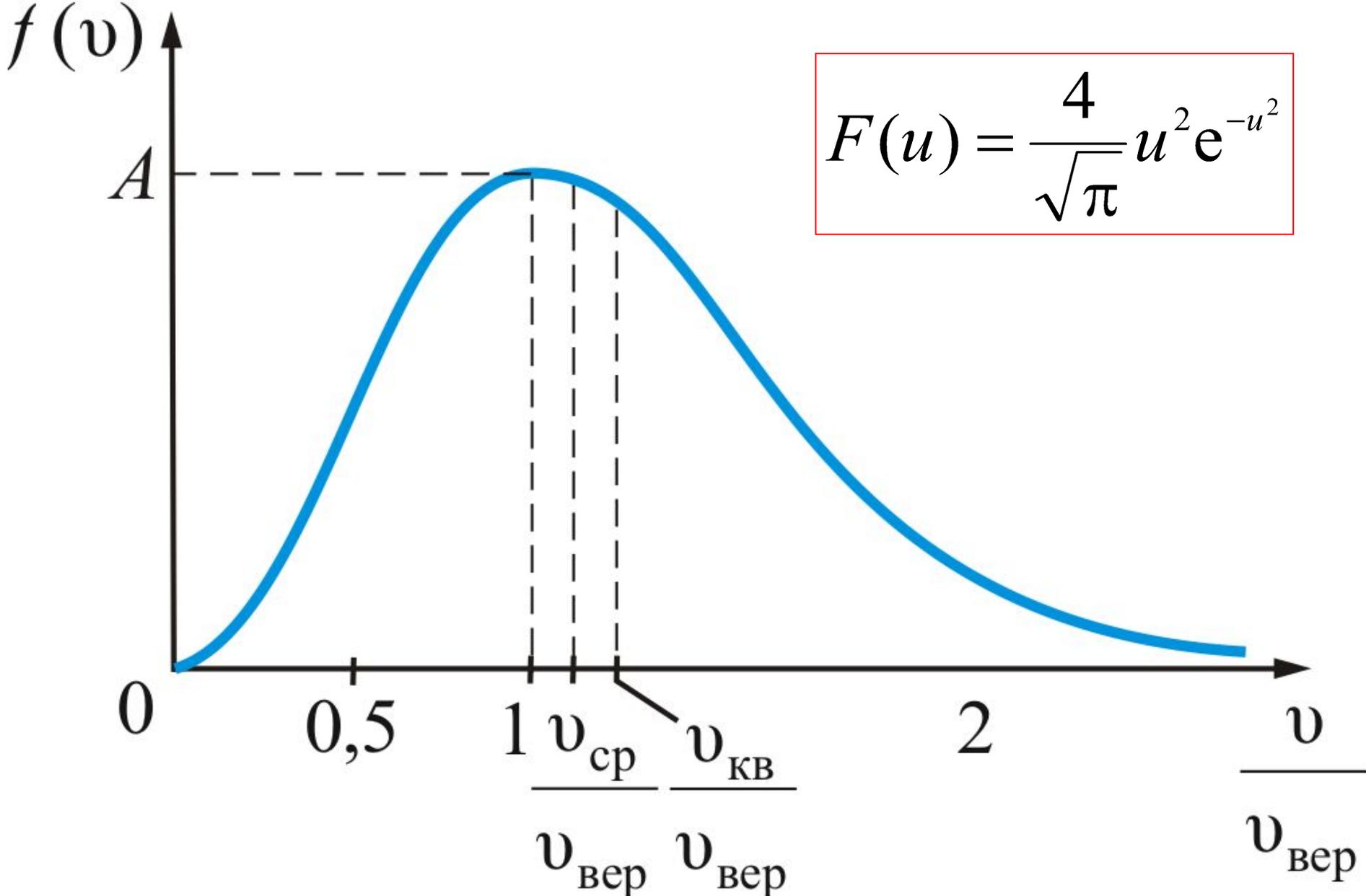
Относительную скорость обозначим через ***u***:

$$u = \frac{v}{v_{\text{вер}}}, \quad \text{где} \quad v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$F(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2}$$

## ***Формула Максвелла для относительных скоростей***

В таком виде функция распределения не зависит ни от рода газа, ни от температуры



$$F(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2}$$

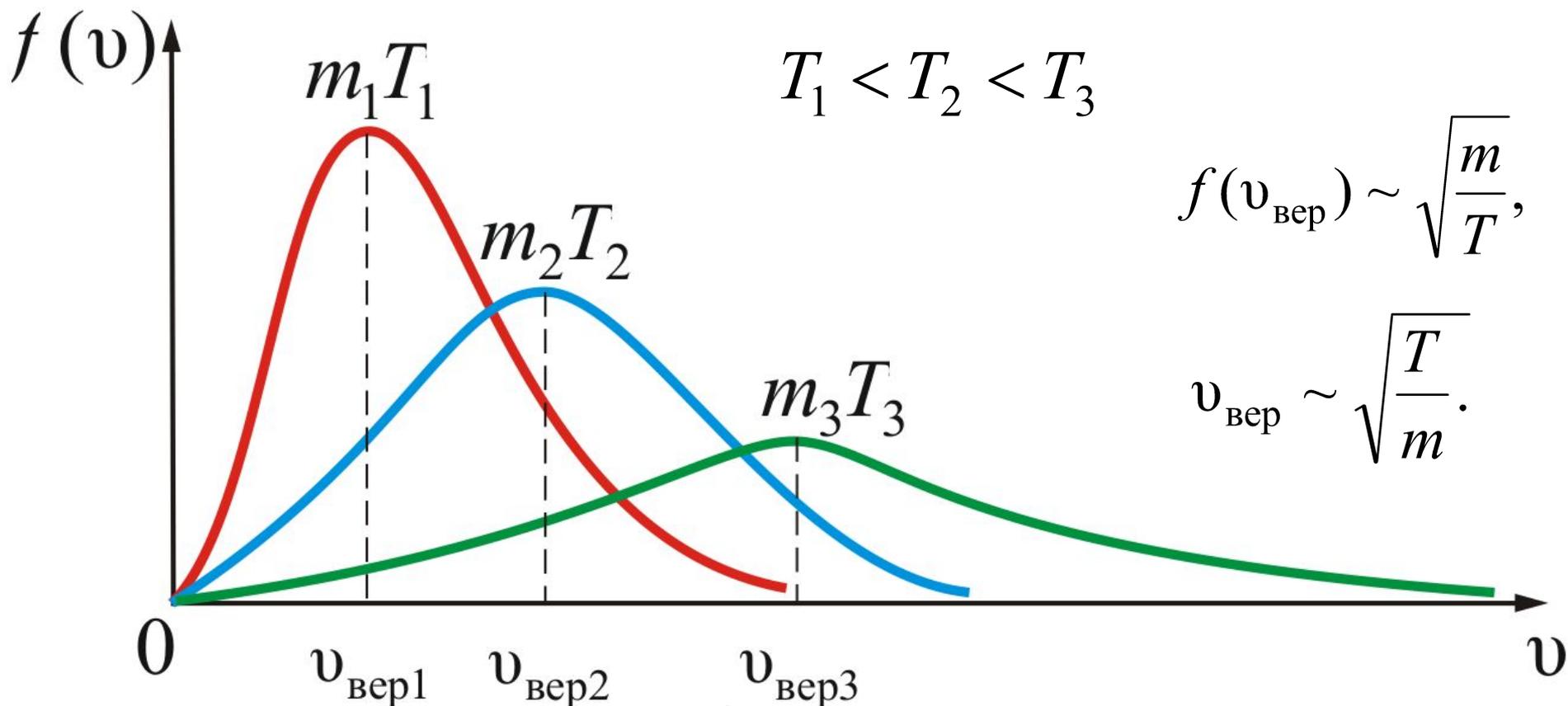
# Зависимость функции распределения Максвелла от массы молекул и температуры газа

$$m_3 < m_2 < m_1$$

$$T_1 < T_2 < T_3$$

$$f(v_{\text{вер}}) \sim \sqrt{\frac{m}{T}},$$

$$v_{\text{вер}} \sim \sqrt{\frac{T}{m}}.$$



Распределение Больцмана для  
идеального газа во внешнем  
потенциальном поле.  
Барометрическая формула



# Барометрическая формула

Рассмотрим ещё один, очень важный закон.

*Атмосферное давление на какой-либо высоте  $h$  обусловлено весом выше лежащих слоёв газа.*

Пусть  $P$  – давление на высоте  $h$ , а

$P \mp \Delta P$  на высоте  $h + \Delta h$

# Вывод барометрической формулы

$$PV = \frac{m}{\mu} RT; \quad P = \frac{\rho}{\mu} RT; \quad \rho = \frac{P\mu}{RT}$$

$$dP = -\frac{\mu g P}{RT} dh \quad \frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} dh$$

$$\ln P = -\frac{\mu g h}{RT} + \ln C;$$

$$C = P_0 \text{ — давление на высоте } h = 0$$

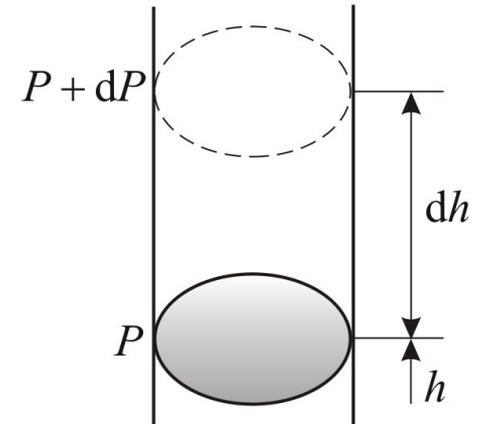
Интегрируя получаем:

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}$$

**- барометрическая формула**

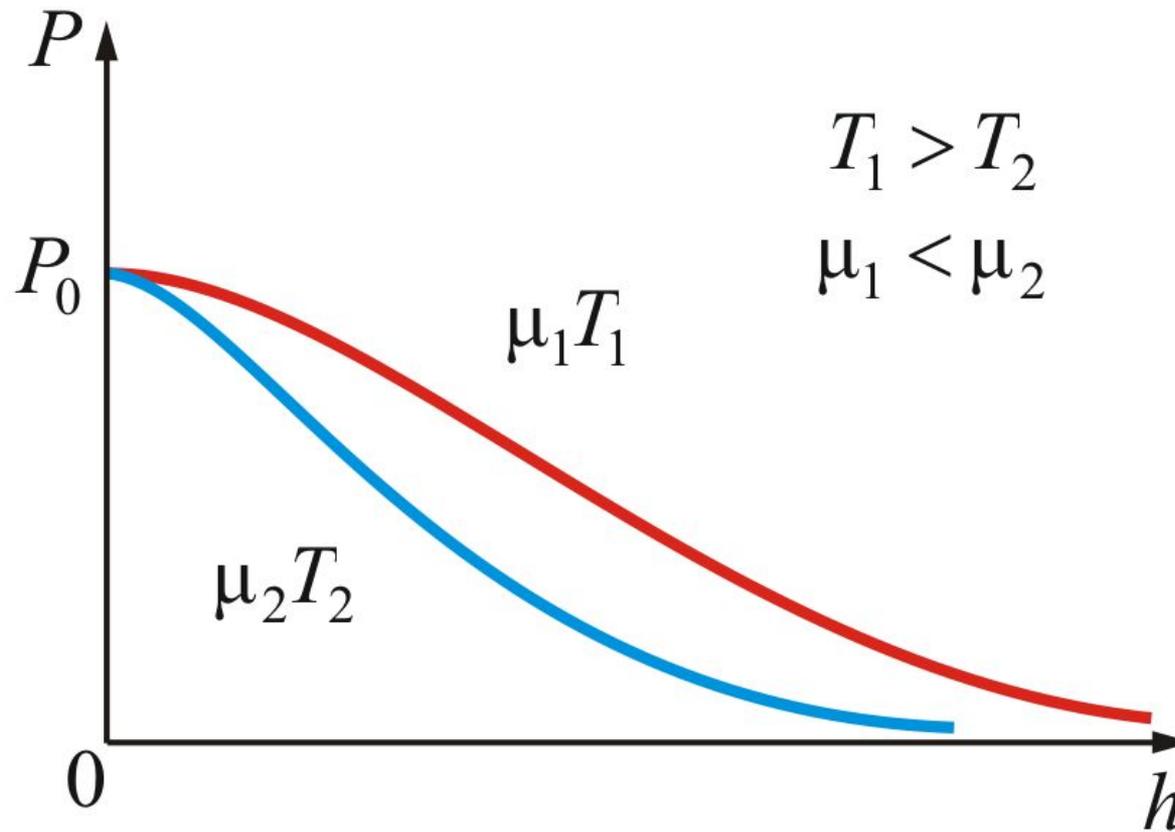
$\rho$  - плотность газа  
на высоте  $h$

$$dP = -\rho g dh$$



Из барометрической формулы следует, что  $P$  убывает с высотой тем быстрее, чем тяжелее газ (чем больше  $\mu$ ) и чем ниже температура (например, на больших высотах концентрация легких газов He и  $N_2$  гораздо больше чем у поверхности Земли).

На след. Рисунке изображены две кривые, которые можно трактовать, либо как соответствующие разным  $\mu$  (при одинаковой  $T$ ), либо как отвечающие разным  $T$ , при одинаковых  $\mu$ .



Таким образом, **чем тяжелее газ ( $> \mu$ )** и **чем ниже температура**, тем быстрее убывает давление.

# *Распределение Больцмана*

Распределение Больцмана определяет распределение частиц в силовом поле в условиях теплового равновесия.

Пусть идеальный газ находится в поле консервативных сил, в условиях теплового равновесия. При этом, концентрация газа будет различной в точках с различной потенциальной энергией, что необходимо для соблюдения условий механического равновесия.

*Число молекул в единичном объеме  $n$  убывает* с удалением от поверхности Земли, и *давление*, в силу соотношения  $P = nkT$  тоже *убывает*.

Исходя из основного уравнения молекулярно-кинетической теории:  $P = nkT$ , заменим  $P$  и  $P_0$  в барометрической формуле на  $n$  и  $n_0$  и получим **распределение Больцмана** для молярной массы газа:

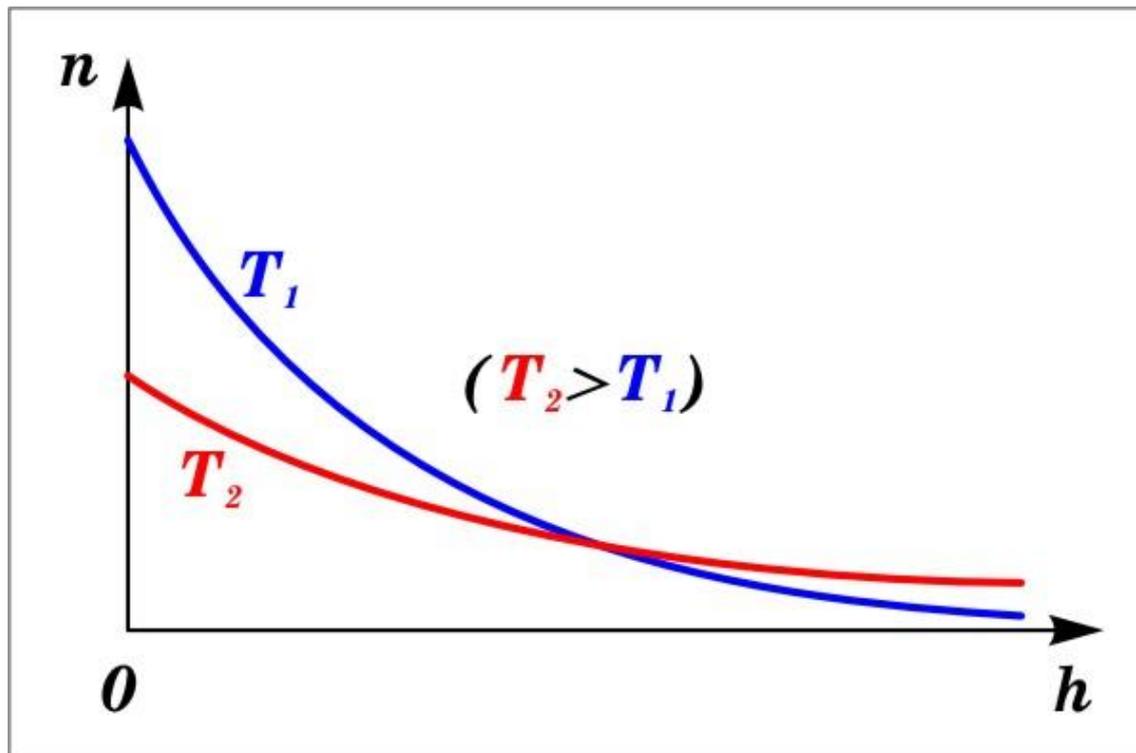
$$n = n_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}},$$

где  $n_0$  и  $n$  – число молекул в единичном объёме на высоте  $h = 0$  и  $h$ , соответственно.



Так как  $\mu = mN_A$ ,  $R = N_A k$ , то **распределение Больцмана** МОЖНО представить в виде:

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}.$$



Так как  $U = mgh$  – потенциальная энергия, следовательно, **распределение Больцмана** характеризует распределение частиц по значениям потенциальной энергии:

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}$$

– это закон распределения частиц по потенциальным энергиям – распределение Больцмана. Здесь  $n_0$  – число молекул в единице объёма. Там, где  $U = 0$

## Еще одна запись распределения Больцмана:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{U_1 - U_2}{kT}}$$

Больцман доказал, что это соотношение справедливо не только в потенциальном поле сил гравитации, но и в любом потенциальном поле, для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения.

# **Закон распределения Максвелла- Больцмана**

Если ввести шестимерное пространство, координатами молекулы в котором являются величины  $x, y, z, v_x, v_y$  и  $v_z$ , то функция распределения в таком пространстве будет зависеть от этих шести переменных:  $n_f(x, y, z, v_x, v_y, v_z)$ . Считая пространственные переменные  $x, y, z$  и компоненты скорости  $v_x, v_y, v_z$  статистически независимыми между собой величинами, на основании формулы (5.6) можно записать

$$n_f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = n(x, y, z) f(v_x, v_y, v_z),$$

или 
$$n_f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) =$$

$$= n_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{E_{\text{п}}(x, y, z) + E_{\text{к}}(v_x, v_y, v_z)}{kT} \right),$$

где  $E_{\text{к}}(v_x, v_y, v_z) = m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2$ .

Функция распределения в случае, когда кинетическая энергия зависит только от скорости  $\vec{v}$ , а потенциальная — только от радиус-вектора  $\vec{r}$  частицы, имеет вид

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = \frac{1}{\Theta} \exp\left(-\frac{E_{\text{п}}(\vec{r}) + E_{\text{к}}(\vec{v})}{kT}\right),$$

где  $\Theta$  — постоянная, определяемая из условия нормировки

$$\Theta = \int_{V_v} \int_V \exp\left(-\frac{E_{\text{п}}(\vec{r}) + E_{\text{к}}(\vec{v})}{kT}\right) dV dV_v;$$

$V$  — объем, занимаемый системой в координатном пространстве;  
 $V_v$  — то же в пространстве скоростей.

***Закон Максвелла-Больцмана*** в представлении через потенциальную и кинетическую энергии, имеет вид:

$$dn_{U,K} = n_0 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{U+K}{kT}} dv.$$

# Закон распределения Максвелла-Больцмана в иной форме записи

$$dn = n_0 A v^2 e^{-\frac{E}{kT}} dv.$$

Здесь  $E = U + K$

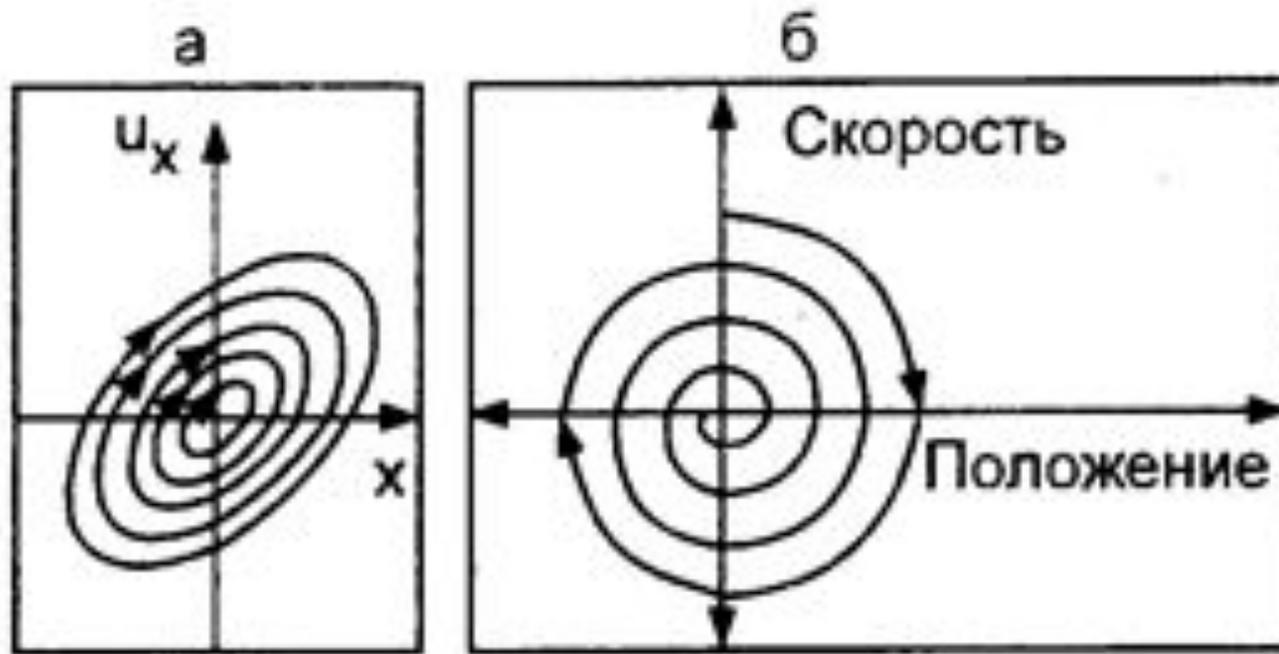
$n_0$  — число молекул в единице объёма в той точке,  
где  $U = 0$  ;

$$A = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$$

# Понятие о фазовом пространстве

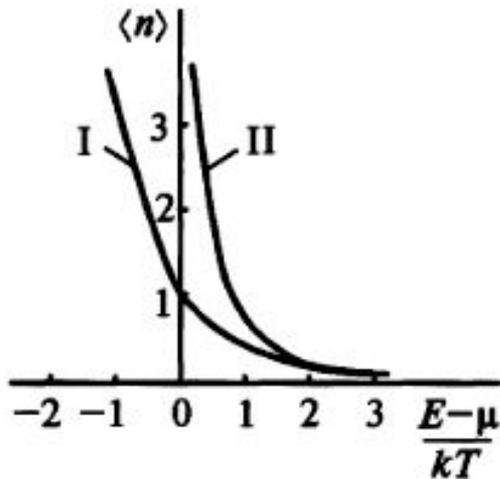
**Фазовое пространство** – это многомерное пространство координат и импульсов всех молекул статистической системы. Каждое состояние одной молекулы характеризуется 6-ю величинами: 3-мя координатами и 3-мя проекциями импульса молекулы. Нарисовать такое пространство 6-и измерений невозможно. Для наглядности упростим задачу: пусть молекула может двигаться только вдоль одной оси. Тогда состояние такой частицы характеризуется двумя величинами: координатой и проекцией импульса (единственной, остальные проекции нулевые). А такое двумерное (плоское) пространство уже можно нарисовать.

# Двумерное фазовое пространство



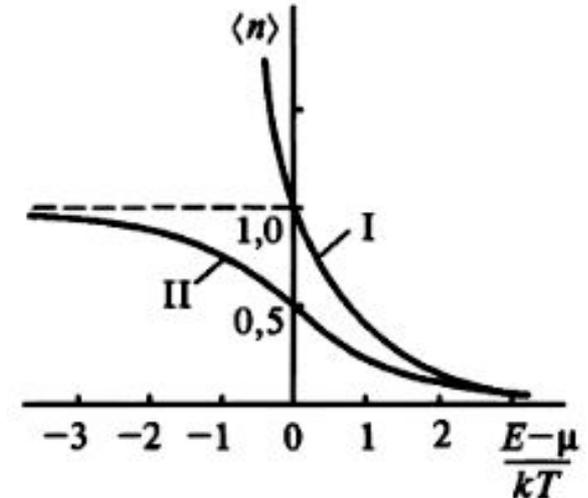
*Рис. 1* Фазовая траектория маятника:  
а — без затухания; б — с затуханием

Квантом двумерного фазового пространства является постоянная Планка.



**Рис. 6.4.** Статистические распределения:

I — Максвелла — Больцмана;  
II — Бозе — Эйнштейна



**Рис. 6.7.** Статистические распределения:

I — Максвелла — Больцмана;  
II — Ферми — Дирака

# Понятие о фазовом пространстве, распределения бозонов и фермионов

• • •		
	• • •	
		• • •
• •	•	
• •		•
	• •	•
	•	• •
•	• •	
•		• •
•	•	•

Распределение трех бозе-частиц по трем ячейкам

Рассмотрим шестимерное фазовое пространство с координатами  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ . В этом пространстве уравнение

$$f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = E = \text{const},$$

где  $E$  — полная энергия частицы, определяет изоэнергетическую поверхность, т. е. поверхность, все точки которой отвечают одному и тому же значению энергии частицы.

Разобьем с помощью изоэнергетических поверхностей фазовое пространство на тонкие энергетические слои. Пусть  $i$ -й слой ограничен поверхностями

$$f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = E_i$$

$$\langle n \rangle_{\text{Б-Э}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) - 1}.$$

$$\langle n \rangle_{\text{Ф-Д}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}.$$

# Статистический смысл энтропии

Различают понятия микро- и макросостояние термодинамической системы

*Макросостояние* – это состояние вещества, характеризующее его термодинамическими параметрами.

*Состояние системы, характеризующееся состоянием каждой входящей в систему молекулы, называют микросостоянием.*

Так как молекулы движутся хаотически, то имеется много микросостояний, соответствующих одному макросостоянию.

Обозначим  $W$  – число микросостояний соответствующее данному макросостоянию (как правило  $W \gg 1$ ).

***Термодинамической вероятностью*** или ***статистическим весом*** макросостояния  $W$  – называется ***число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние*** (или ***число перестановок одноименных элементов, при которых сохраняется данное макросостояние***).

***Термодинамическая вероятность  $W$  – максимальна, когда система находится в равновесном состоянии.***

***В состоянии равновесия в термодинамике и вероятность максимальна и энтропия максимальна.***

Из этого можно сделать вывод, что между ними существует связь.

**Но!** Энтропия  $S$  – аддитивная величина:  
т.е. она равна сумме энтропий тел, входящих в систему.

$$S = \sum_{i=1}^n S_i$$

**Вероятность сложного события, есть произведение вероятностей**

$$W = W_1 W_2$$

где  $W_1$  – первое состояние;  $W_2$  – второе состояние.

***Аддитивной величиной является логарифм  $W$ :***

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2 = \dots = \sum_{i=1}^n \ln W_i$$

# Формула Больцмана для статистической энтропии

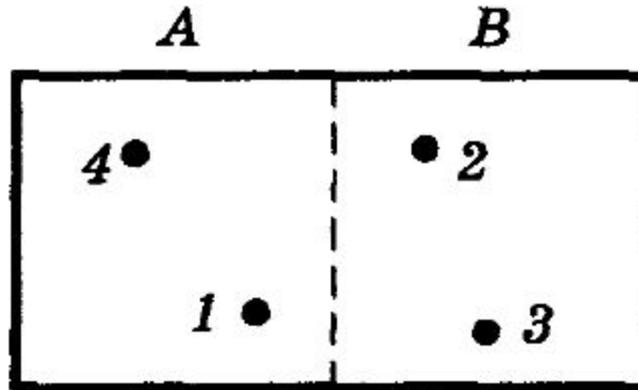
Больцман предложил, что энтропия

$$S = k \ln W$$

где  $k$  – коэффициент (постоянная) Больцмана.

С этой точки зрения **энтропия выступает, как мера беспорядочности, хаотичности состояния.**

# Статистический вес и термодинамическая вероятность



Число состояний  $W(n, N - n) = \frac{N!}{n!(N - n)!}$ .

$n$  – число частиц слева

$(N - n)$  – число частиц справа

Максимум числа состояний при равномерном распределении

Состояние		Способы реализации состояния		Число способов реализации данного состояния (W)
число молекул слева	число молекул справа	№ молекул, находящихся слева	№ молекул, находящихся справа	
0	4	—	1, 2, 3, 4	1
1	3	1 2 3 4	2, 3, 4 1, 3, 4 1, 2, 4 1, 2, 3	4
2	2	1, 2 1, 3 1, 4 2, 3 2, 4 3, 4	3, 4 2, 4 2, 3 1, 4 1, 3 1, 2	6
3	1	1, 2, 3 1, 2, 4 1, 3, 4 2, 3, 4	4 3 2 1	4
4	0	1, 2, 3, 4	—	1
		Всего способов		$2^4 = 16$

$$S = k \ln W$$

Число молекул		W
слева	справа	
0	10	1
1	9	10
2	8	45
3	7	120
4	6	210
5	5	252
6	4	210
7	3	120
8	2	45
9	1	10
10	0	1
Всего		$2^{10} = 1024$

# Конец лекции 15