

# Лекция № 11

## Статистическое описание системы частиц.

1. Элементарные сведения из теории вероятностей.
  - 1.1. Статистический ансамбль. Вероятность.
  - 1.2. Среднее значение случайной величины.
  - 1.3. Функция распределения (плотность вероятности).
2. Функция распределения молекул по скоростям – распределение Максвелла.
  - 2.1. Фазовое пространство и пространство скоростей молекул. Принцип детального равновесия.
  - 2.2. Функция распределения молекул по модулю скорости и по энергии.
  - 2.3. Характерные скорости.
3. Распределение молекул в поле сил тяжести.
  - 3.1. Барометрическая формула.
  - 3.2. Распределение Больцмана.

## НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ

### ВЕРОЯТНОСТЕЙ

*В термодинамике состояние любого тела, образованного огромным числом молекул, задается параметрами  $P, V, T$ , характеризующими все тело в целом. Состояние тела, описанное таким образом называют **макросостоянием**, а само тело — **макросистемой**. В противоположность этому, подробное описание тела с указанием, к примеру, координат и скоростей для каждой молекулы называют **микросостоянием**. Практически реализовать такое описание невозможно, вследствие огромного числа молекул. Но оказывается **системы, состоящие из такого большого числа частиц, подчиняются еще и другим закономерностям. Эти закономерности называются статистическими или вероятностными.** Для их описания используется математический аппарат теории вероятностей.*

*Пусть имеется некоторая макросистема. Возьмем конкретную характеристику микросостояния этой системы, например, число молекул в какой-то части сосуда. Фиксируя это число в различные промежутки времени, мы получим набор дискретных значений*

$$x_1, x_2, x_3 \dots$$

*Набор результатов измерений называют статистическим ансамблем. Некоторые результаты могут повторяться в ходе измерений. Число измерений, давших один и тот же результат, будем обозначать  $N_i$ . Пусть*

*$N_1$  измерений дали результат  $x_1$ ;*

*$N_2$  измерений дали результат  $x_2$ ;*

*...*

*$N_i$  измерений дали результат  $x_i$*

**Обозначим**

$$\Sigma N_i = N. \quad (1)$$

**Набор из  $N$  результатов представляет собой весь статистический ансамбль. Отношение  $N_i/N$  назовем относительной частотой появления результата  $x_i$ , а величину  $P_i$ , равную**

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$

**назовем *вероятностью появления результата  $x_i$* . Имея ввиду, что  $N$  очень велико, будем опускать в дальнейшем знак  $\lim$ . Из (1) следует, что**

$$\Sigma P_i = \Sigma (N_i/N) = 1,$$

**то есть сумма вероятностей всех возможных результатов измерений равна единице.**

*Вероятность получения результата  $x_i$  либо  $x_k$  равна*

$$P_{i \text{ или } k} = (N_i + N_k)/N = P_i + P_k.$$

*Это соотношение выражает теорему о сложении вероятностей.*

*Нетрудно доказать, что вероятность одновременного появления двух статистически независимых результатов равна произведению вероятностей появления каждого:*

$$P_{i,k} = P_i P_k.$$

*По вероятностям появления конкретных результатов  $x_i$  можно найти **среднее значение  $\langle x \rangle$**  всех результатов.*

*Поскольку среднее значение  $\langle x \rangle$  величины  $x$  равно сумме всех значений этой величины, деленной на количество*

*всех значений  $N$ , то*

$$\langle x \rangle = \sum N_i x_i / N = \sum P_i x_i \quad (2)$$

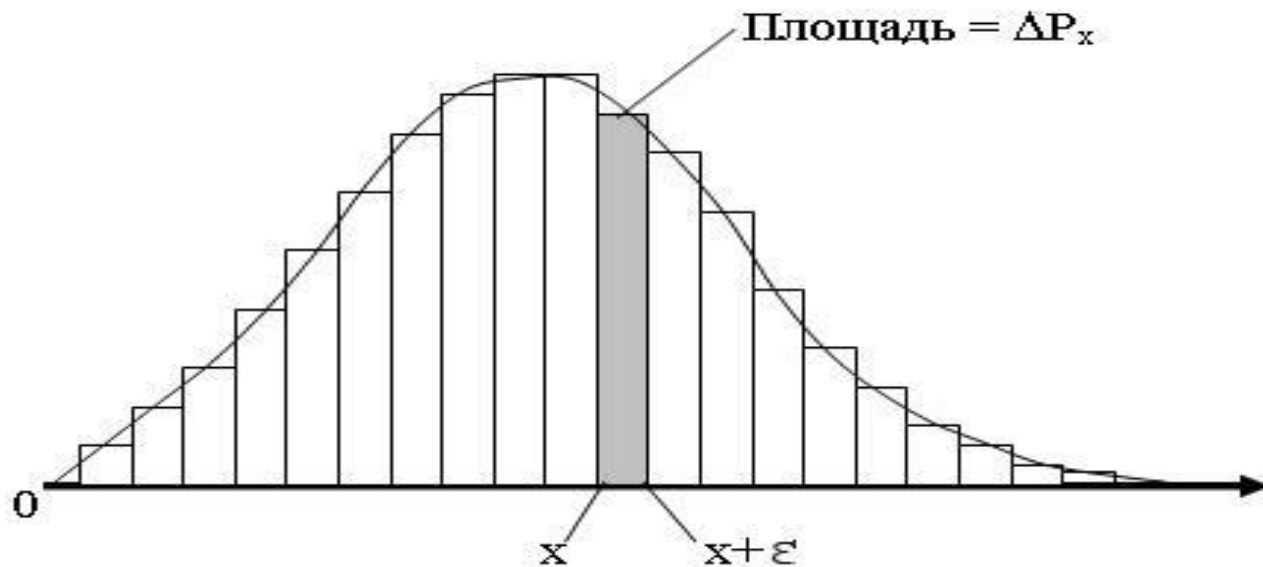
*Введенное нами понятие вероятности относилось к величинам, характеризваемым **дискретными значениями**.*

*Распространим полученные результаты на случай, когда измеряемая величина  $x$  может принимать **непрерывный ряд значений** от  $0$  до  $\infty$ . Разобьем всю область значений  $x$  на малые интервалы, величиной  $\varepsilon$  и определим вероятность  $\Delta P_x$  попадания результата измерения непрерывной величины  $x$  в некоторый интервал от  $x$  до  $x+\varepsilon$ .*

$$\Delta P_x = \Delta N_x / N, \quad (3)$$

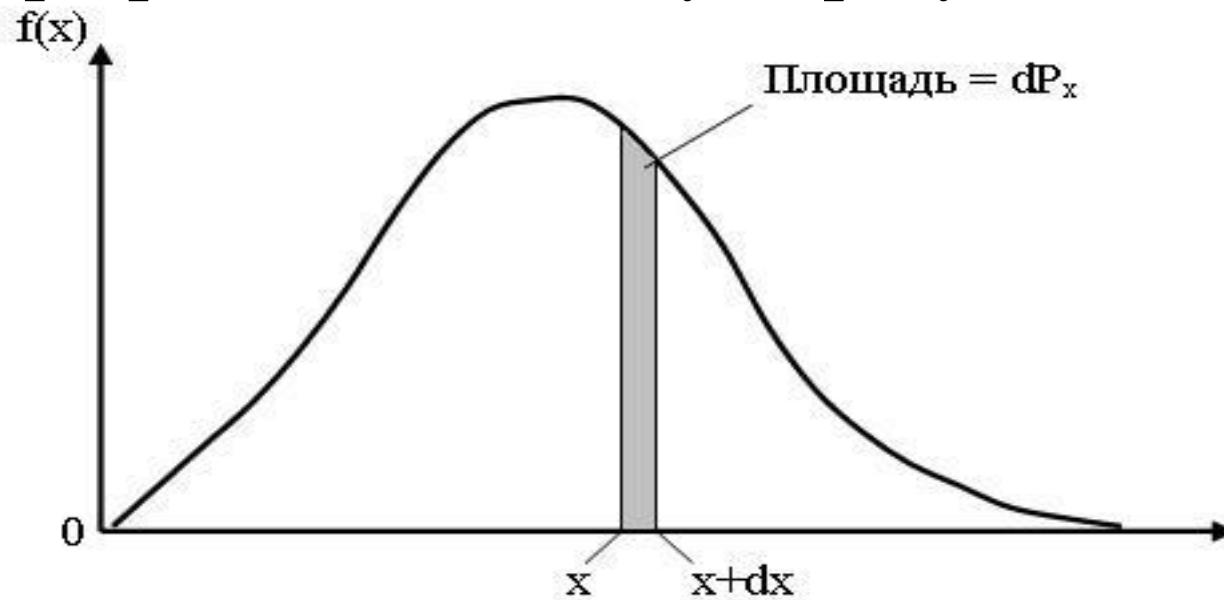
*где  $\Delta N_x$  – число измерений, результаты которых попадают в указанный интервал (от  $x$  до  $x+\varepsilon$ ).*

*Отобразим графически все величины  $\Delta P_x$  на одной диаграмме. Для этого отложим вверх от каждого интервала на оси  $x$  полоску шириной  $\varepsilon$  и высотой  $\Delta p_x / \varepsilon$ .*



*Полученную столбчатую диаграмму называют гистограммой. В ней соотношение высот полосок отображает соотношение вероятностей получения результатов в конкретных интервалах. Наглядно можно увидеть распределение вероятностей по всему диапазону значений  $x$ . Площадь каждой полоски равна  $\Delta P_x$ , а площадь всей гистограммы на основании теоремы о сложении вероятностей равна единице*

*Если теперь устремить величину интервала  $\varepsilon$  к нулю, то ступенчатая линия, ограничивающая гистограмму сверху, превратится в гладкую кривую.*



*Эта кривая с математической точки зрения представляет некоторую функцию  $f(x)$ . Ее называют **функцией распределения вероятностей**. Площадь любого столбика шириной  $dx$  под кривой  $f(x)$  по аналогии с гистограммой будет равняться вероятности  $dP_x$  попадания результата измерения в интервал значений от  $x$  до  $x+dx$ . То есть  **$dP_x = f(x)dx$**  (4)*



*Площадь, ограниченная всей кривой распределения вероятностей, так же как и площадь гистограммы, равна единице. То есть*

$$\int f(x) dx = 1 \quad (5)$$

*Выразим среднее значение  $x$  через функцию распределения  $f(x)$ .*

*Результат в интервале  $x — x+dx$  получается в числе случаев, равном  $NdP_x$ . Сумма измеренных результатов для данного диапазона составит  $xNdP_x$ . Полная сумма  $\Sigma$  всех результатов измерения  $x$  (по всему диапазону  $x$ ) выразится интегралом*

$$\Sigma = \int xNdP_x$$

*Отношение этой суммы к общему числу  $N$  всех измерений даст среднюю величину  $x$*

$$\langle x \rangle = \frac{\int x N dP_x}{N} = \int x dP_x = \int x f(x) dx \quad (6)$$

*Некоторые физические величины выражаются через квадраты измеренных величин, например, кинетическая энергия пропорциональна квадрату скорости. По аналогии с формулой (6) можно выразить средний квадрат  $\langle x^2 \rangle$  измеренной величины  $x$*

$$\langle x^2 \rangle = \int x^2 f(x) dx \quad (7)$$

# Функция распределения молекул по скоростям – распределение Максвелла.

*В разных областях физики используют понятие фазового пространства, в котором каждому возможному состоянию системы соответствует одна точка фазового пространства. К примеру для системы материальных точек фазовым пространством являются координаты и импульсы всех точек. Такое представление во многих случаях упрощает описание поведения и эволюции сложных систем.*

*Мы будем рассматривать задачу о распределении молекул газа по скоростям и для ее решения тоже воспользуемся некоторым абстрактным пространством, описывающем состояние совокупности большого числа молекул. Назовем его **пространством скоростей** частиц. Допустим, мы знаем скорости всех молекул газа.*

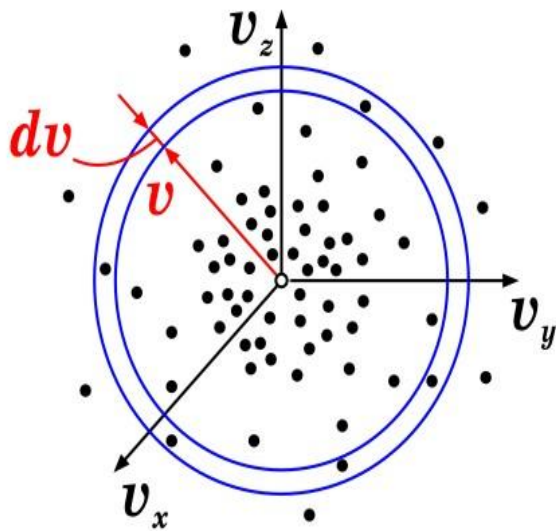
*Введем трехмерное пространство скоростей  $v_x, v_y, v_z$ .*

*Каждая молекула имеет скорость и отобразится в этом пространстве точкой. Весь набор молекул создаст в пространстве скоростей облако точек. Внутри облака происходит движение, т.к. молекулы при столкновениях изменяют свою скорость.*

*Пусть газ находится в равновесном состоянии.*

*В стат. физике установлен принцип*

*детального равновесия: **в равновесной системе для любого микропроцесса существует обратный процесс, протекающий с такой же скоростью (интенсивностью).** Согласно этому принципу за любой интервал времени число перескоков молекул с высоких скоростей на низкие равно числу обратных перескоков.*



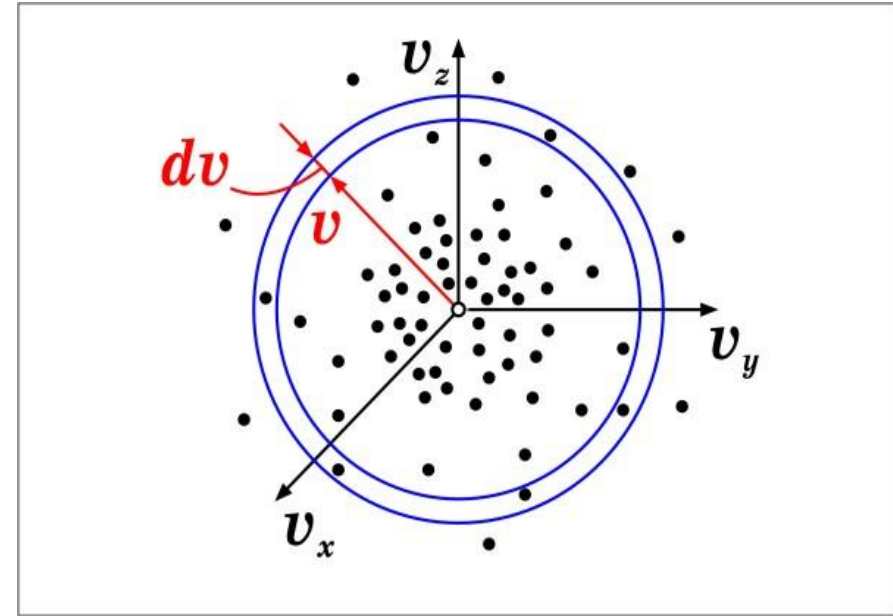
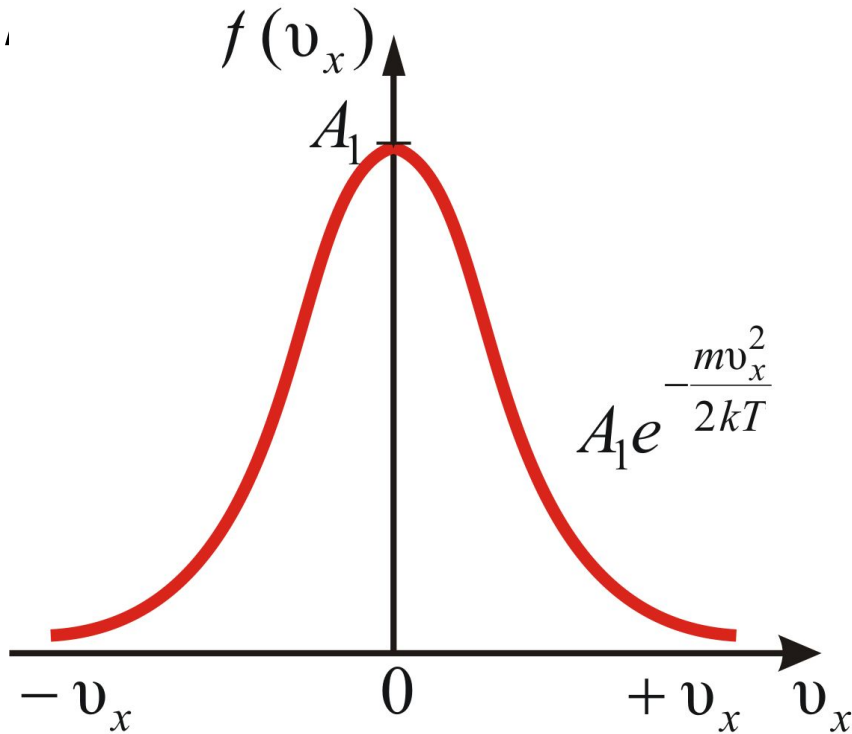
*В результате плотность распределения точек в пространстве скоростей в условиях равновесия газа во времени не изменяется и можно говорить о равновесном распределении плотности точек в пространстве скоростей. Максвелл нашел вид функции, определяющей плотность точек в пространстве скоростей. Оказалось, что концентрация  $n$  (число точек в единичном объеме скоростей) равна*

$$n = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

*где  $A$  — константа,*

*Графиком этой функции является, так называемая,*



*Определим число точек  $dN_v$ , попадающих в интервал скоростей от  $v$  до  $v + dv$  (попадающих в промежуток между сферами с радиусами  $v$  и  $v + dv$ ). Объем этого промежутка равен  $4\pi v^2 dv$ . Таким образом,*

$$dN_v = n4\pi v^2 dv.$$

*Относительное число молекул, имеющих скорость в интервале от  $v$  до  $v + dv$  будет равно*

$$\frac{dN_v}{N} = \frac{A}{N} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

*В левой части уравнения согласно (3)  $dN_x/N = dP_x$ . Тогда из (4) ( $dP_x = f(x)dx$ ) следует, что в правой части стоит произведение функции распределения по скоростям  $f(v)$  на  $dv$ . Таким образом,*

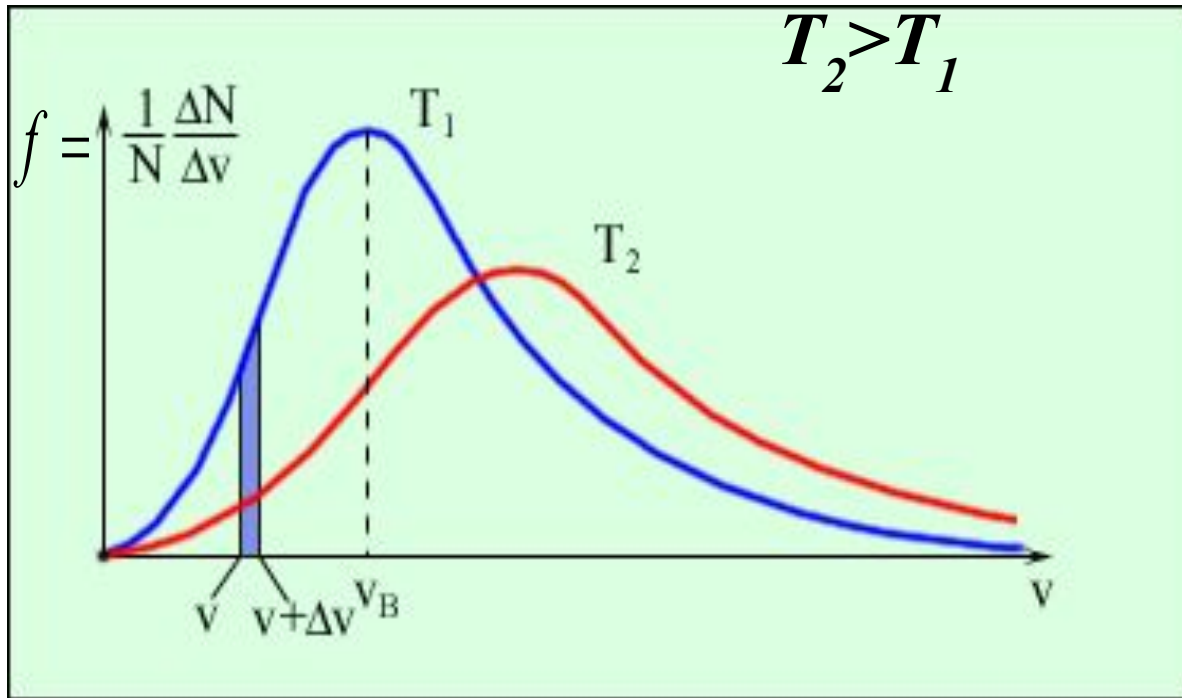
$$f(v) = \frac{A}{N} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

*Константу  $A$  можно найти из условия нормировки (5).*

*Окончательно*

$$f(v) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (8)$$

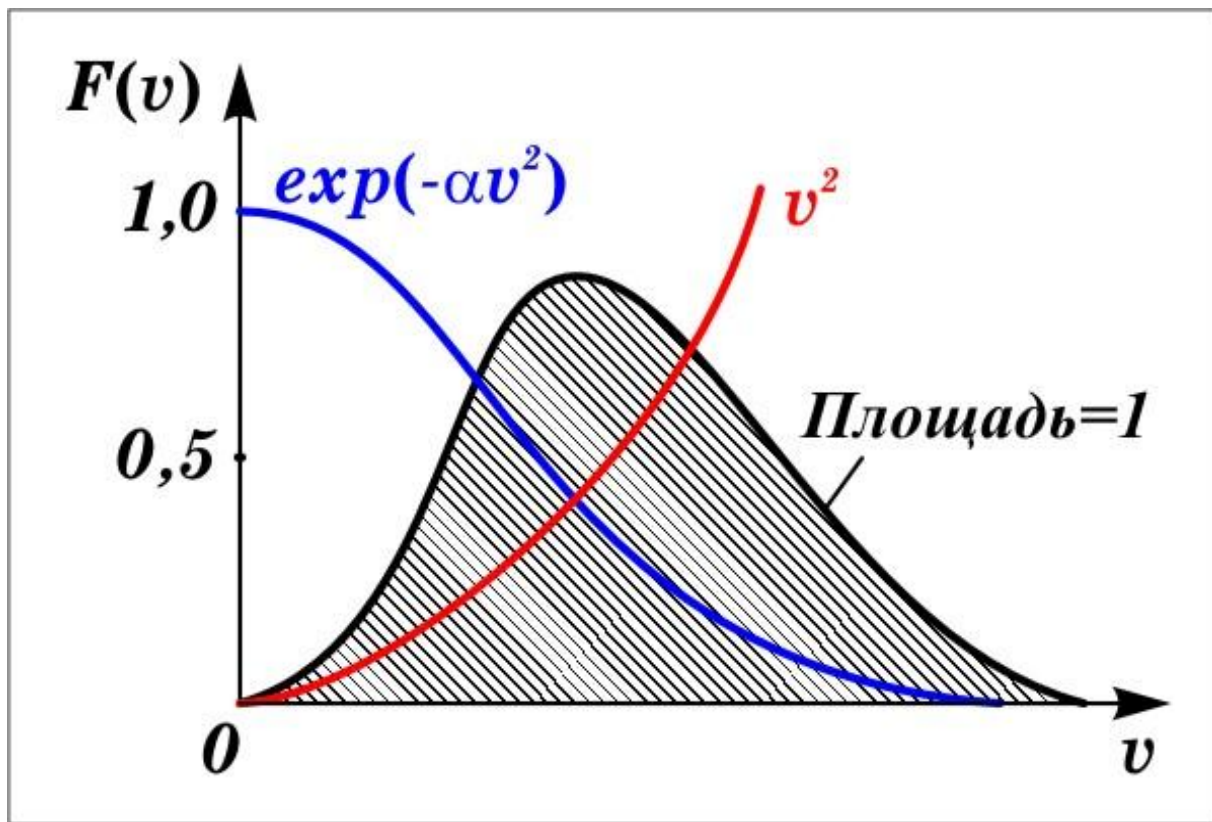
*График этой функции распределения для различных температур имеет вид:*



*Площадь заштрихованной полоски равна вероятности того, что скорость молекулы лежит внутри интервала скоростей:  $v \div (v + \Delta v)$  Площадь под кривыми равна 1 (то есть, вероятность, что скорость молекулы лежит в интервале от 0 до  $\infty$ ).*



*Ход кривой распределения по скоростям обусловлен конкуренцией двух сомножителей, входящих в функцию распределения:  $v^2$  и  $\exp(-\alpha v^2)$*



Итак,  $f(v)$  – имеет смысл вероятности, то есть показывает, какова вероятность, что любая молекулы газа имеет скорость, заключённую в единичном интервале, включающем заданную скорость  $v$ .

Функцию  $f(v)$  также называют плотностью вероятности.



**Максвелл Джеймс Клерк**  
(1831 – 1879) –  
английский физик. Работы  
посвящены электродинамике,  
молекулярной физике, оптике,  
механике, теории упругости.

*Из выражения (8) для функции распределения*

$$f(v) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (8)$$

*следует:*

*- вид распределения молекул газа по скоростям, для каждого газа зависит от рода газа — массы молекулы  $m$  и от параметра состояния - 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:  $\frac{mv^2}{2kT}$*

**Фактически, *распределение Максвелла* характеризует распределение молекул по значениям кинетической энергии молекул  $\varepsilon$ .**

**Из распределения Максвелла можно получить функцию распределения молекул по энергиям  $\varepsilon$  в явном виде. Для этого в вероятности  $f(v)dv$  от переменной  $v$  нужно перейти к переменной  $\varepsilon = mv^2/2$ . С этой целью в функцию  $f(v)dv$  нужно подставить**

$$v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \quad dv = (2m\varepsilon)^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

**Получим**

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

*Имея в явном виде функцию распределения молекул по энергиям  $f(\varepsilon)$ , мы можем вычислить среднюю кинетическую энергию теплового движения молекул, пользуясь формулой (6).*

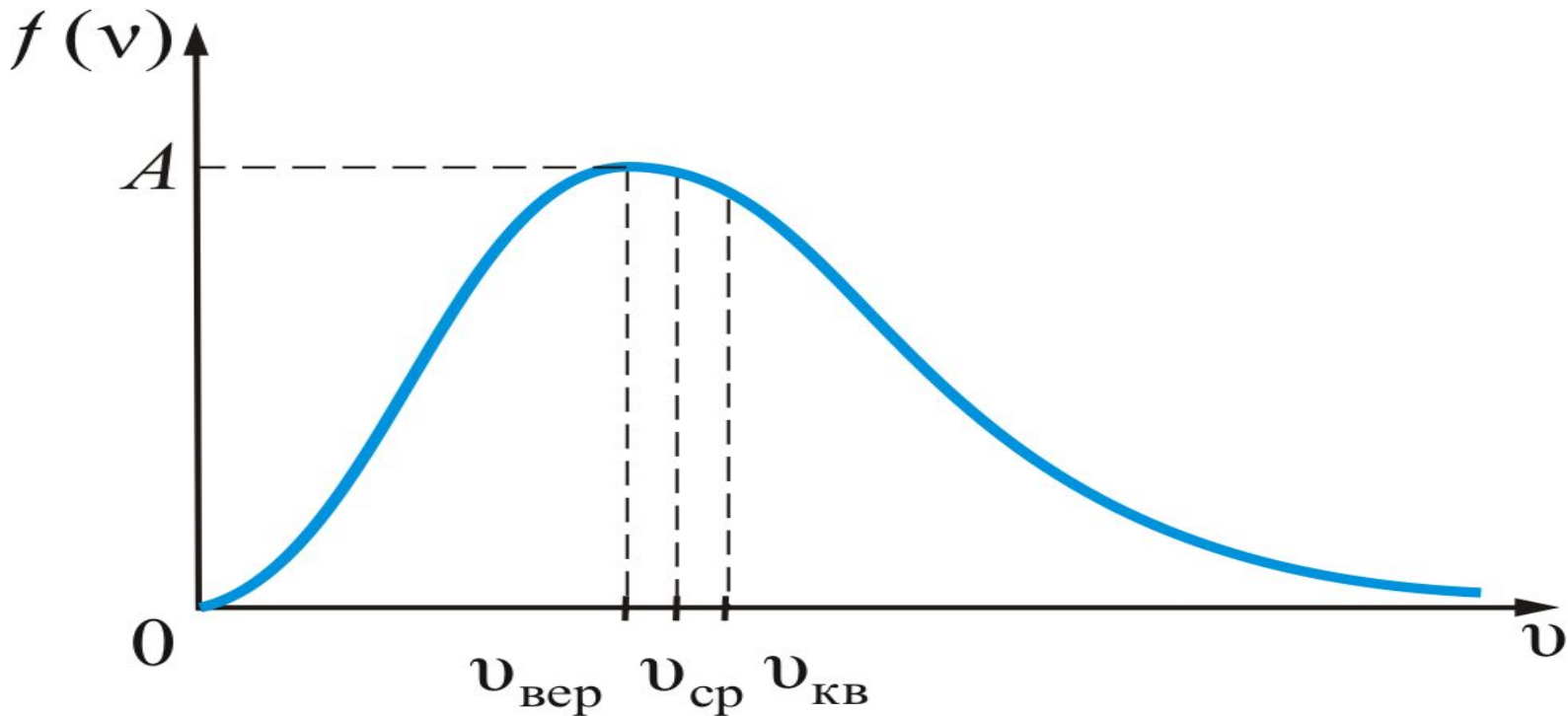
$$\langle \varepsilon \rangle_{(6)} = \int \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon$$

*Подставив сюда найденную нами функцию  $f(\varepsilon)$ , в результате интегрирования получим*

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$$

*Этот результат согласуется с полученным ранее в рамках молекулярно-кинетической теории.*

## Характерные скорости молекул газа



Наиболее вероятной называют такую скорость молекул  $v_{\text{вер}}$ , для которой функция распределения  $f(v)$  принимает максимальное значение. Находится из условия экстремума функции:  $f'(v_{\text{вер}}) = 0$ .

*Решение этого уравнения дает следующее значение наиболее вероятной скорости:*

$$V_v = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}$$

*Здесь  $M$  – масса моля.*

*Для средней скорости молекул  $V_c$  по формуле (6), подставив туда функцию распределения Максвелла, получим:*

$$V_c = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

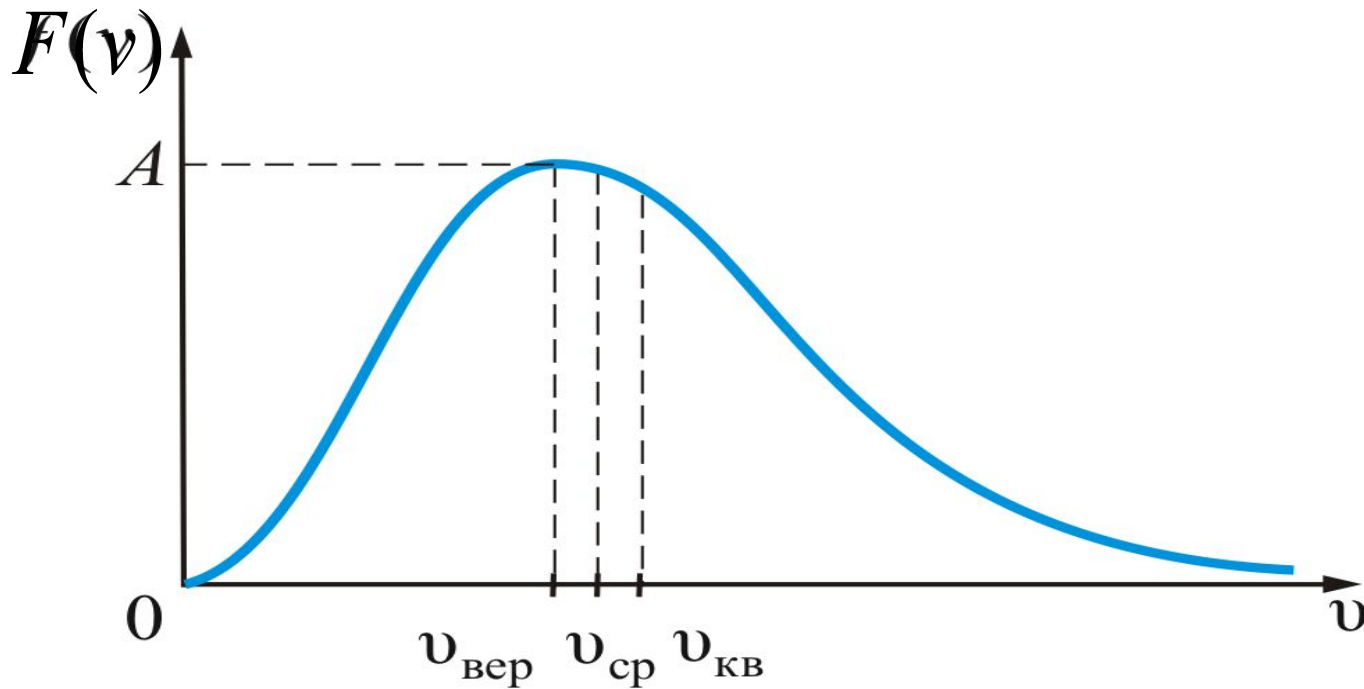
**Средней квадратичной скоростью молекул  $V_{кв}$**   
называется квадратный корень из среднего  
значения квадрата скорости, то есть

$$V_{кв} = \sqrt{\langle V^2 \rangle}$$

Нахождению ( $V_{кв}$ ) с помощью функции распределения  
по формуле (7) дает значение:

$$V_{кв} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

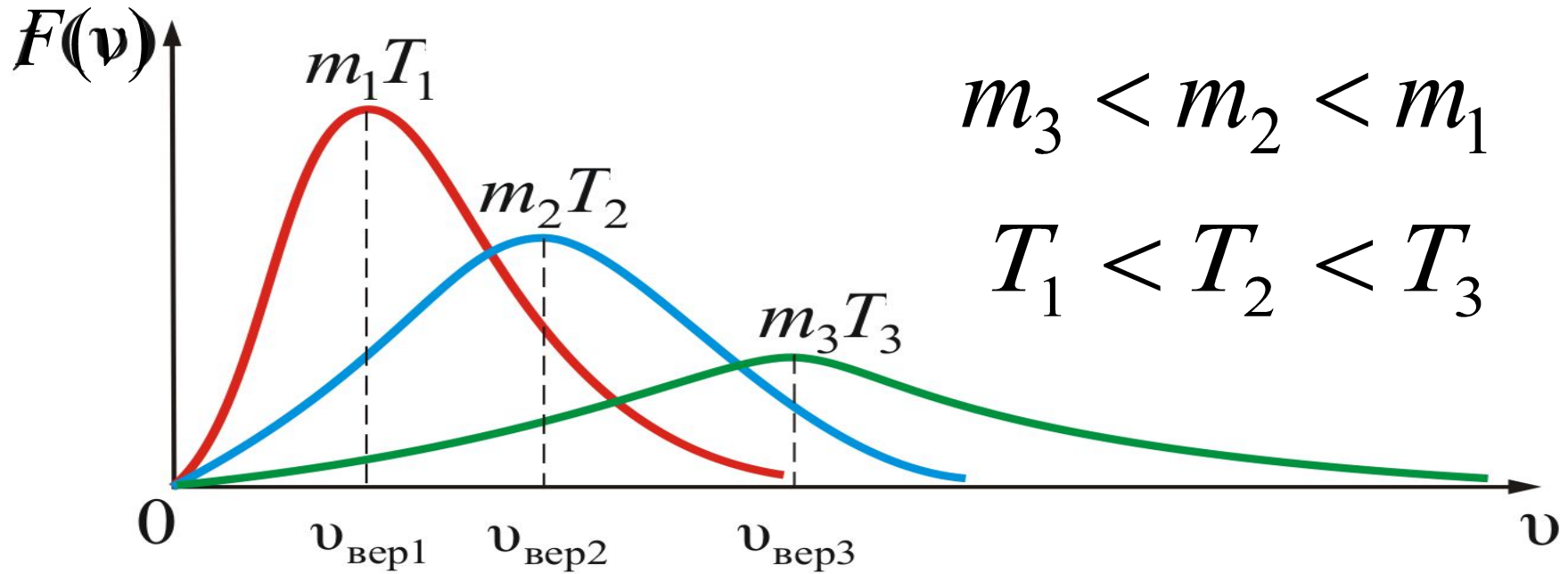




$$V_{\text{в}} : V_{\text{с}} : V_{\text{кв}} = \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3}.$$

$$V_{\text{в}} : V_{\text{с}} : V_{\text{кв}} = 1 : 1,13 : 1,22.$$

# Зависимость функции распределения Максвелла от массы молекул и температуры газа



*На рисунке изображены три кривые, которые можно трактовать, либо как соответствующие разным  $m$  (при одинаковой  $T$ ), либо как отвечающие разным  $T$  при одинаковых  $m$ . Чем больше температура и меньше масса молекул, тем выше их скорости.*

*Площадь под любой из кривых равна 1. Принцип нормировки*

*Важно знать как будет изменяться положение максимума кривой:*

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

*Максвелловский закон распределения по скоростям и все вытекающие следствия справедливы только для газа в равновесной системе при условии, что на молекулы не действуют внешние силы. Закон статистический и выполняется тем лучше, чем больше число молекул.*