

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*

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

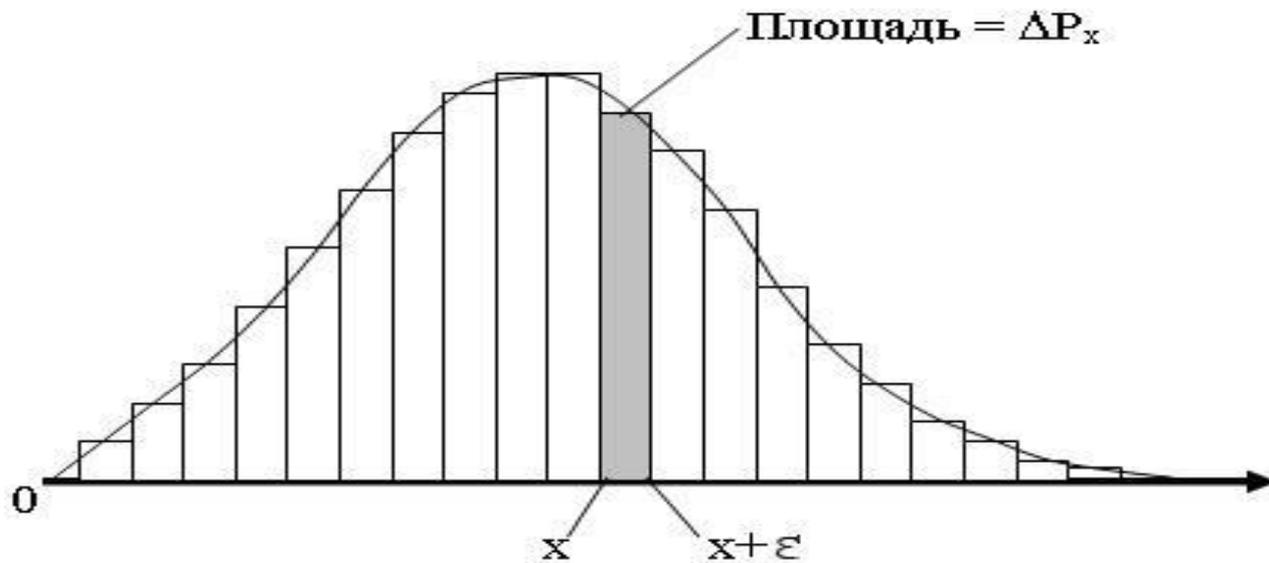
*Введенное нами понятие вероятности относилось к величинам, характеризваемым **дискретными значениями**.*

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

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

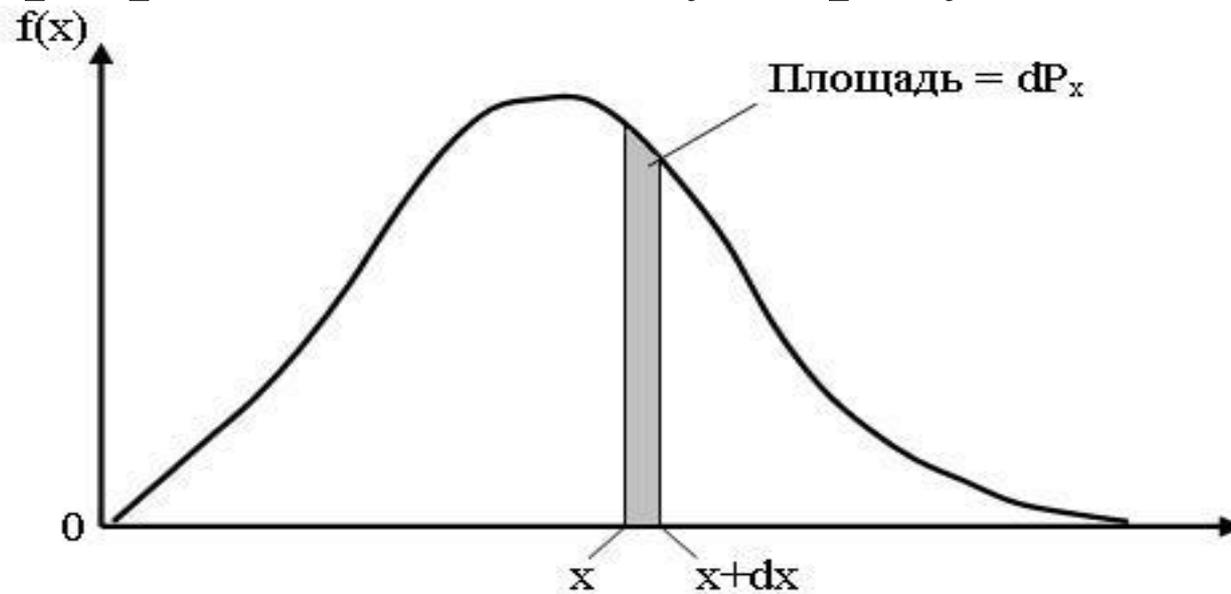
где ΔN_x – число измерений, результаты которых попадают в указанный интервал (от x до $x+\varepsilon$).

Отобразим графически все величины ΔP_x на одной диаграмме. Для этого отложим вверх от каждого интервала на оси x полоску шириной ε 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 ΔP_x , а площадь всей гистограммы на основании теоремы о сложении вероятностей равна единице

Если теперь устремить величину интервала ε 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 Σ 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.*

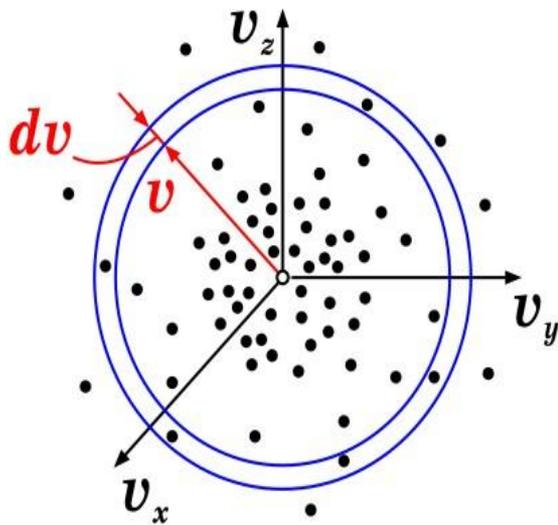
Введем трехмерное пространство скоростей v_x, v_y, v_z .

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.*



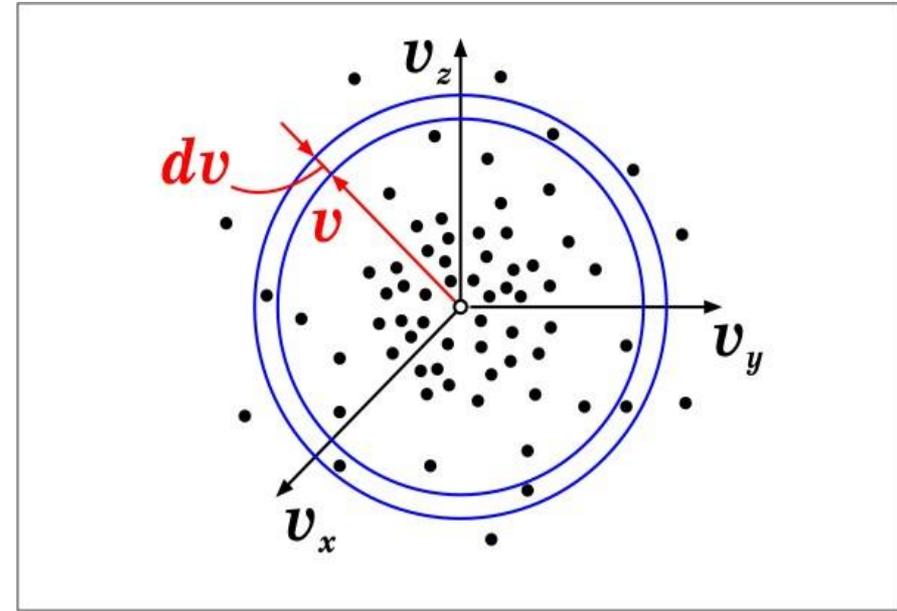
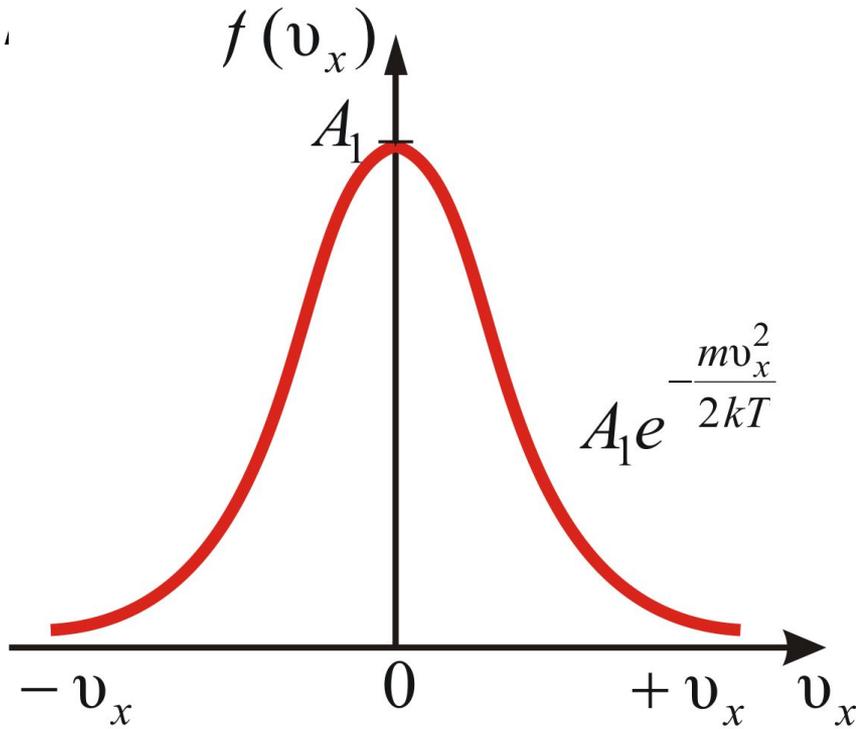
В результате плотность распределения точек в пространстве скоростей в условиях равновесия газа во времени не изменяется и можно говорить о равновесном распределении плотности точек в пространстве скоростей. Максвелл нашел вид функции, определяющей плотность точек в пространстве скоростей. Оказалось, 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,

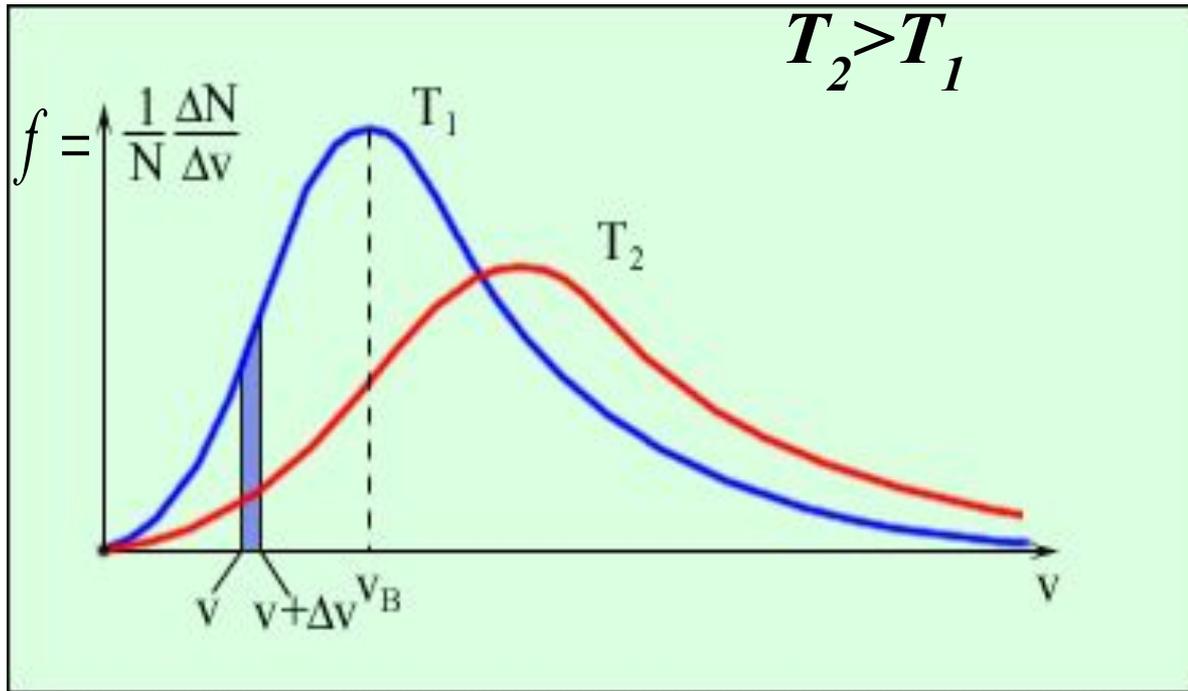
$$f(v) = \frac{A}{N} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Константу A можно найти из условия нормировки (5).

Окончательно

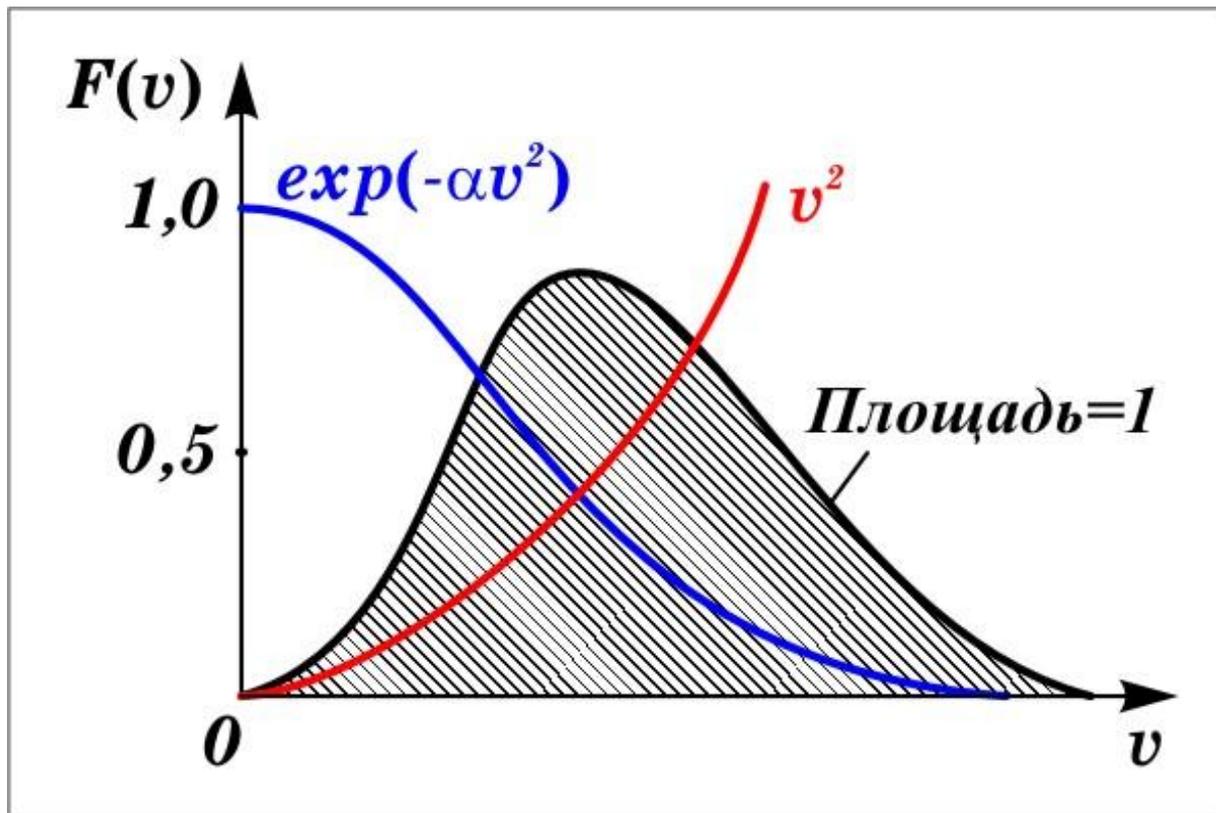
$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (8)$$

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 ∞).

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 ε .

Из распределения Максвелла можно получить функцию распределения молекул по энергиям ε 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).

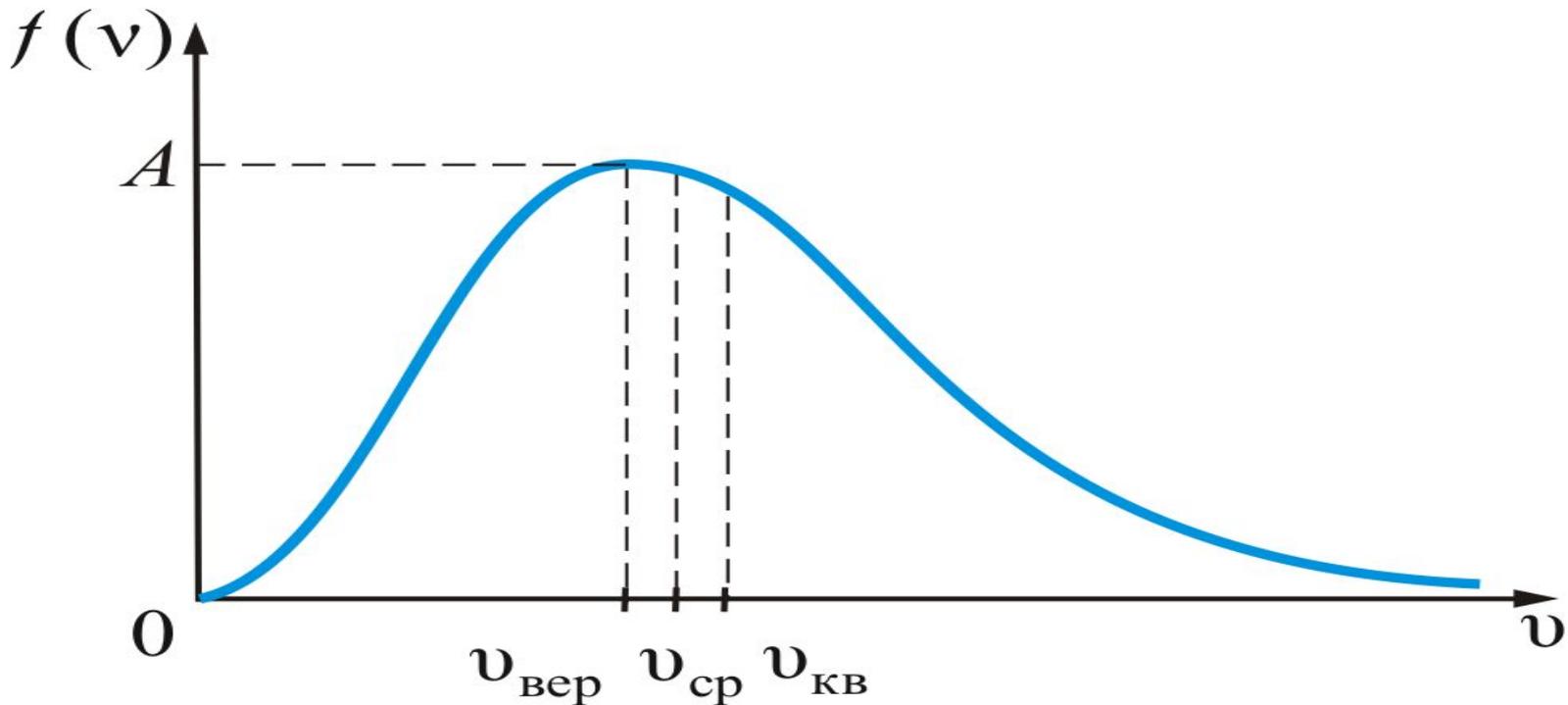
$$\langle \varepsilon \rangle_{(6)} = \int \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon$$

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:

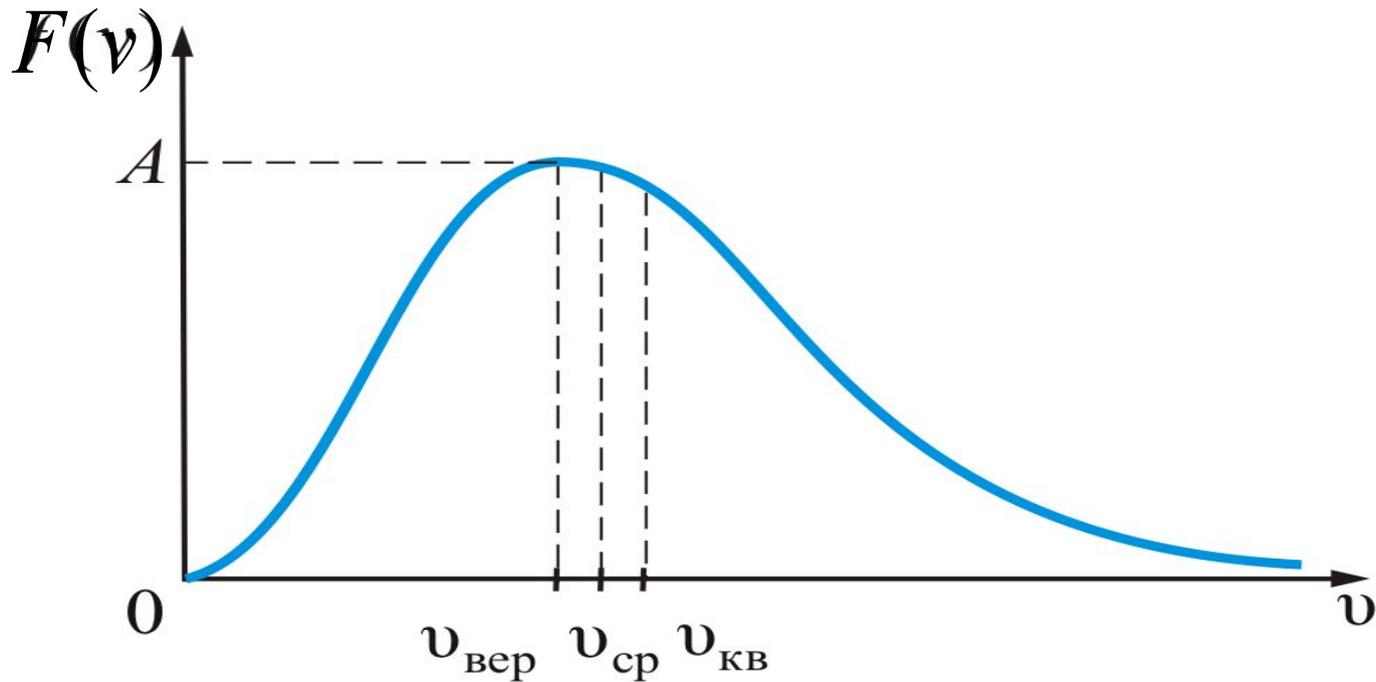
$$V_c = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

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:

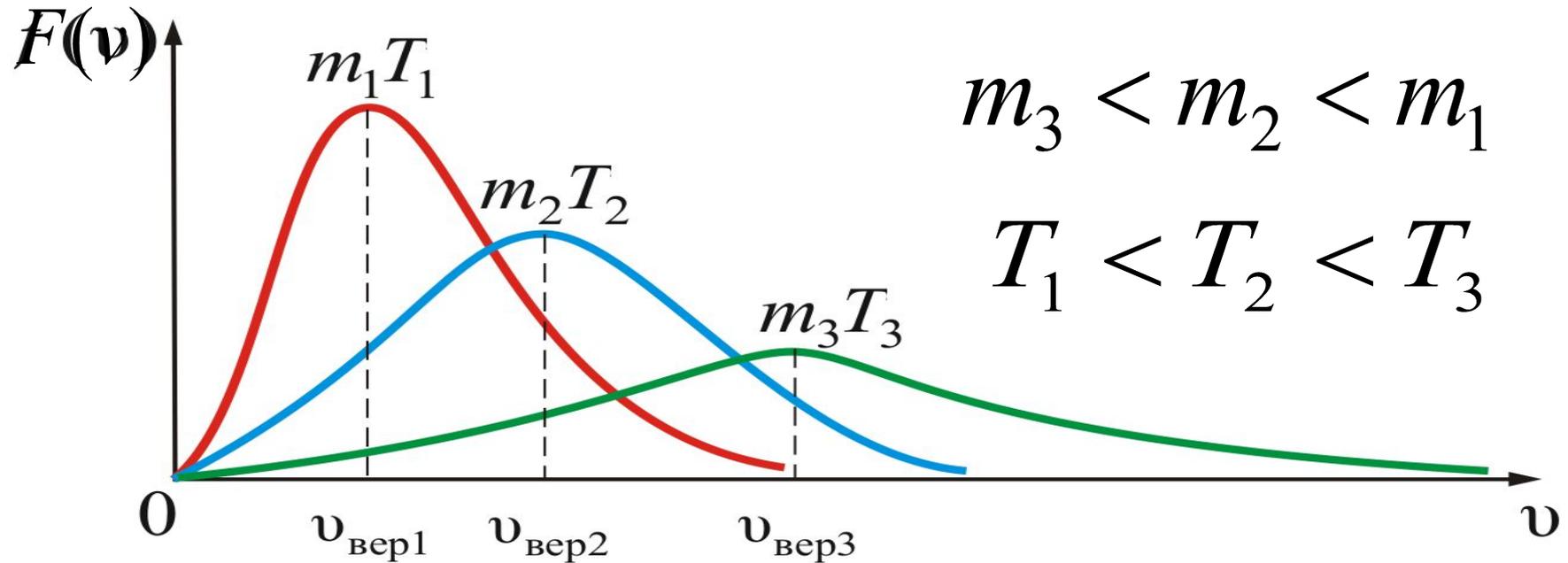
$$V_{кв} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$



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

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

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.