

Лекция № 15

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ

Лекции Веретимус Н.К. и Веретимус Д.К.

Литература:

- Глаголев К.В., Морозов А.Н. Физическая термодинамика: Учеб. пособие. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2004. – 368 с./Под ред. Л.К.Мартинсона, А.Н.Морозова.
- Иродов И.Е. Физика макросистем. Основные законы. – М.: Лаборатория Базовых Знаний, 2001

Статистический метод описания состояний макроскопических тел (термодинамических систем) *основывается на определении статистических закономерностей случайного (теплового) движения отдельных микрочастиц тела.*

Координаты и скорости отдельных, взаимодействующих между собой микрочастиц (атомов и молекул), изменяются случайным образом, и предсказать их значение в следующий момент времени невозможно.

Однако *средние значения* координат, скоростей, а также *средние значения любых функций переменных, характеризующих движение* (например, квадрата или модуля скорости поступательного движения молекулы) *изменяются закономерно.*

Параметры термодинамической системы (температура, давление и др.) *определяют, как средние значения соответствующих функций переменных, описывающих движение микрочастиц.*

Нахождение среднего квадрата случайных изменений этих функций позволяет описывать равновесные флуктуации параметров системы.

Статистическая физика занимается разработкой методов определения свойств макроскопических тел через переменные, описывающие движение и взаимодействие микрочастиц этих тел.

Функция распределения

Пусть состояние некоторой макроскопической системы определяет параметр x , принимающий K дискретных значений $x_1, x_2, x_3, \dots, x_K$.

При проведении над системой N измерений значение x_1 наблюдалось при N_1 измерениях, значение x_2 – при N_2 и т.д. Тогда

$$N = \sum_{i=1}^K N_i$$

Вероятность измерения значения x_i

$$P(x_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}, \quad 0 \leq P(x_i) \leq 1$$

$P(x_i) = 0$ при одном измерении не наблюдается значение x_i , и, следовательно, система не может иметь состояние, характеризующееся этим параметром.

$P(x_i) = 1$ при всех измерениях наблюдалось только значение $x_i \Rightarrow$ система находится в детерминированном состоянии, характеризующемся параметром x_i .

Если набор возможных дискретных значений x_i , $i = 1, 2, \dots, K$, является полным (т.е. включает все возможные значения x согласно условиям физической задачи), то сумма вероятностей нахождения системы во всех состояниях с параметрами x_i

$$\sum_{i=1}^K P(x_i) = \frac{\sum_{i=1}^K N_i}{N} = \frac{N}{N} = 1 \quad (15.1)$$

Рассмотрим статистическое описание для случая, когда измеренный параметр x может иметь любые значения в интервале $a \leq x \leq b$ (температура, давление, внутренняя энергия и другие параметры термодинамических систем, координата и скорость в классической механике принимают непрерывный ряд значений).

Пусть величина x с вероятностью $dP(x)$ попадает в интервал от x до $x + dx$. Тогда **функция распределения $f(x)$** случайной величины x , *характеризующая плотность распределения вероятностей*:

$$f(x) = \frac{dP(x)}{dx},$$

где $f(x) \geq 0$, т.к. вероятность $dP(x)$ попадания измеренного значения в интервал от x до $x + dx$ – неотрицательна.

Вероятность попадания измеренного значения в интервал $x_1 \leq x \leq x_2$

$$P(x_1 \leq x \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$$

Условие нормировки ф-кции распределения – *вероятность попадания измеренного значения в интервал значений $a \leq x \leq b$ (т.е. измеренное значение наверняка попадает в весь интервал возможных значений)*

$$\int_a^b f(x) dx = 1 \quad (15.2)$$

Среднее значение любой функции $\varphi(x)$

$$\langle \varphi(x) \rangle = \int_a^b \varphi(x) f(x) dx \quad (15.3)$$

Согласно (15.3) *среднее значение параметра x*

$$\langle x \rangle = \int_a^b x f(x) dx \quad (15.4)$$

Если состояние системы характеризуется параметрами x и y , то **вероятность** того, что значения находятся в интервалах $x_1 \leq x \leq x_2$ и $y_1 \leq y \leq y_2$ соответственно:

$$P(x_1 \leq x \leq x_2, y_1 \leq y \leq y_2) = \int_{x_1}^{x_2} \int_{y_1}^{y_2} f(x, y) dx dy,$$

где $f(x,y)$ – двумерная функция распределения (например, для координат и скоростей молекул газа).

Для бесконечно малых интервалов dx и dy

$$dP(x, y) = f(x, y) dx dy \quad (15.5)$$

В случае статистической независимости значений x и y

$$f(x, y) = f(x)f(y) \quad (15.6)$$

Барометрическая формула

При статистическом описании распределения микрочастиц в пространстве координат x и y обычно используют концентрацию $n(x,y,z)$

$$n(x, y, z) = N_0 f(x, y, z),$$

где N_0 – полное число микрочастиц в объеме системы.

Если на систему не действуют внешние силы и она находится в состоянии термодинамического равновесия, то

$$n(x, y, z) = \text{const}$$

При воздействии на микрочастицы внешнего силового поля, например гравитационного, концентрация различна в разных точках пространства. При этом состояние термодинамического равновесия должно сохраняться.

Молекулы газа находятся в поле сил тяжести (в результате чего не разлетаются по всему мировому пространству) и совершают хаотическое тепловое движение (без которого каждая молекула газа под действием силы тяжести должна была бы падать вниз и все молекулы газа скопились бы у поверхности Земли, где их потенциальная энергия минимальна).

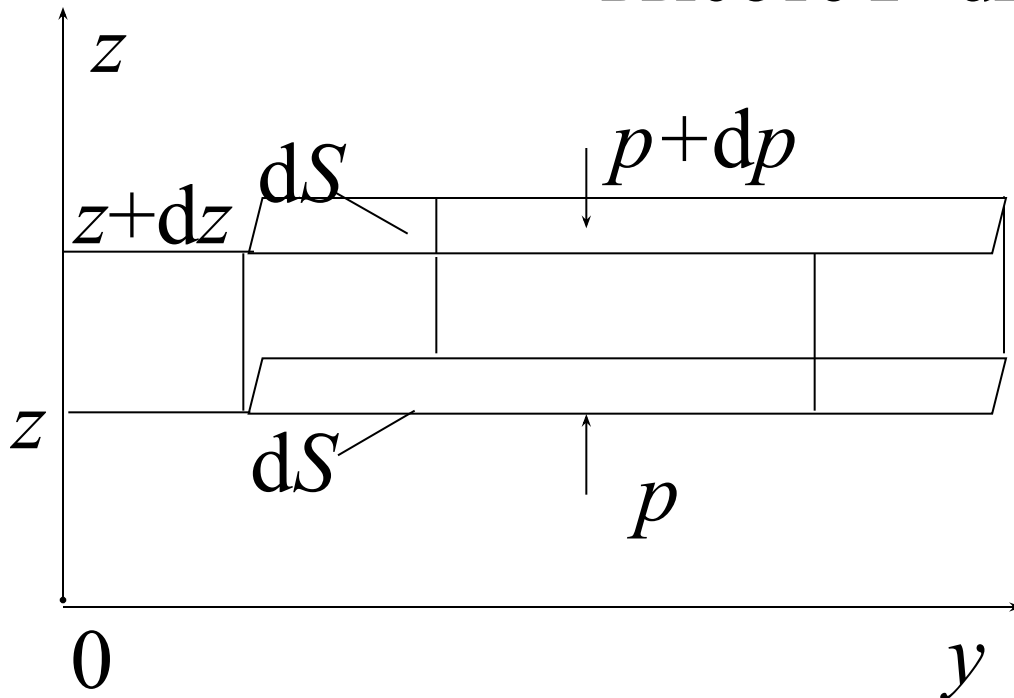
Пусть идеальный газ находится во внешнем гравитационном поле (поле однородно).

Предполагаем, что любой бесконечно малый объем газа находится в состоянии механического равновесия, а его температура $T = \text{const}$ (изотермическая атмосфера).

Только при выполнении этих условий состояние газа можно считать равновесным, иначе возникли бы потоки вещества и энергии и состояние стало бы неравновесным.

Выделим на высоте z над уровнем Земли малый объем воздуха высотой dz и площадью основания dS .

p – давление воздуха на высоте z ,
 $p+dp$ – давление воздуха на
высоте $z+dz$.



$$p > p + dp$$

Условие механического равновесия объема

газа $dV = dS dz$:

$$dF = g dm = \rho(z)g dV,$$

$$dF = \{p - (p + dp)\}dS = \rho(z)g dS dz,$$

где dF – сила, действующая на выделенный малый объем воздуха,

$$p - (p + dp) = \rho(z)g dz,$$

где $\rho(z)$ – плотность газа на высоте z ,

$$dp = -\rho(z)g dz = -n(z)m_0g dz,$$

m_0 – масса одной молекулы газа.

Из основного уравнения МКТ выразим концентрацию

$$p = nkT \Rightarrow n = \frac{p}{kT},$$

тогда

$$dp = -\frac{p}{kT} m_0 g dz, \quad \frac{dp}{p} = -\frac{m_0 g}{kT} dz,$$

$$\ln p = -\frac{m_0 g z}{kT} + \ln C, \quad p = C e^{-\frac{m_0 g z}{kT}} = C e^{-\frac{E_p}{kT}}.$$

Здесь $E_p = mgz$ – потенциальная энергия одной молекулы в однородном поле силы тяжести в зависимости от координаты z .

Из Н.У.: $z = 0 \Rightarrow p = p(0) = p_0 = C,$

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 g z}{kT}} = p_0 e^{-\frac{E_p}{kT}} \quad (15.7)$$

– **барометрическая формула**, справедлива для идеального газа. С ее помощью можно рассчитать давление атмосферы на различной высоте при *условиях изотермичности атмосферы и однородности гравитационного поля*. Несмотря на то, что температура атмосферы Земли зависит от высоты над уровнем моря, по (15.7) можно достаточно точно определить высоту по результатам измерения давления.

Распределение Больцмана

Подставив основное уравнение МКТ

$$p = nkT$$

в (15.7), получим **распределение Больцмана**

$$n(x, y, z) = n_0 e^{-\frac{E_p(x, y, z)}{kT}}, \quad (15.8)$$

где n_0 – концентрация газа в точке, соответствующей началу координат, при

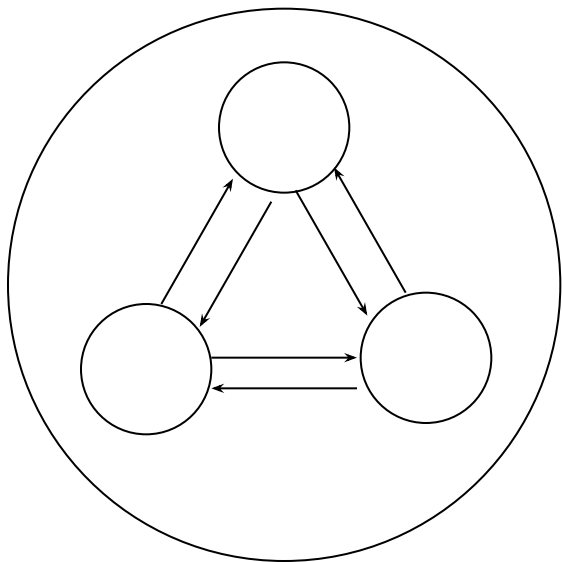
$$E_p(x, y, z) \Big|_{x=y=z=0} = 0$$

Формула (15.8) впервые получена Л. Больцманом в 1866 г. и позволяет рассчитать концентрацию газа, находящегося в равновесном состоянии во внешнем силовом поле. Причем поле не обязательно должно быть гравитационным.

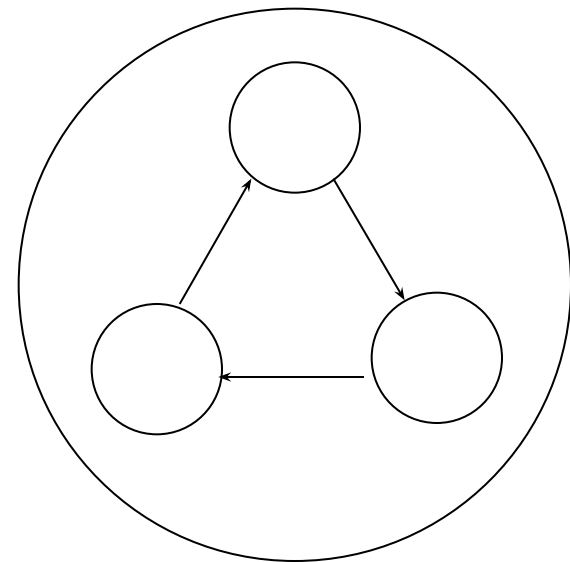
Больцман показал, что распределение (15.8) справедливо для любого потенциального поля.

Принцип детального равновесия:

в равновесной термодинамической системе вероятности протекания прямого и обратного процессов одинаковы. Под обратным понимается процесс, который полностью совпадает с прямым при замене течения времени на противоположное.



НО НЕ ТАК:

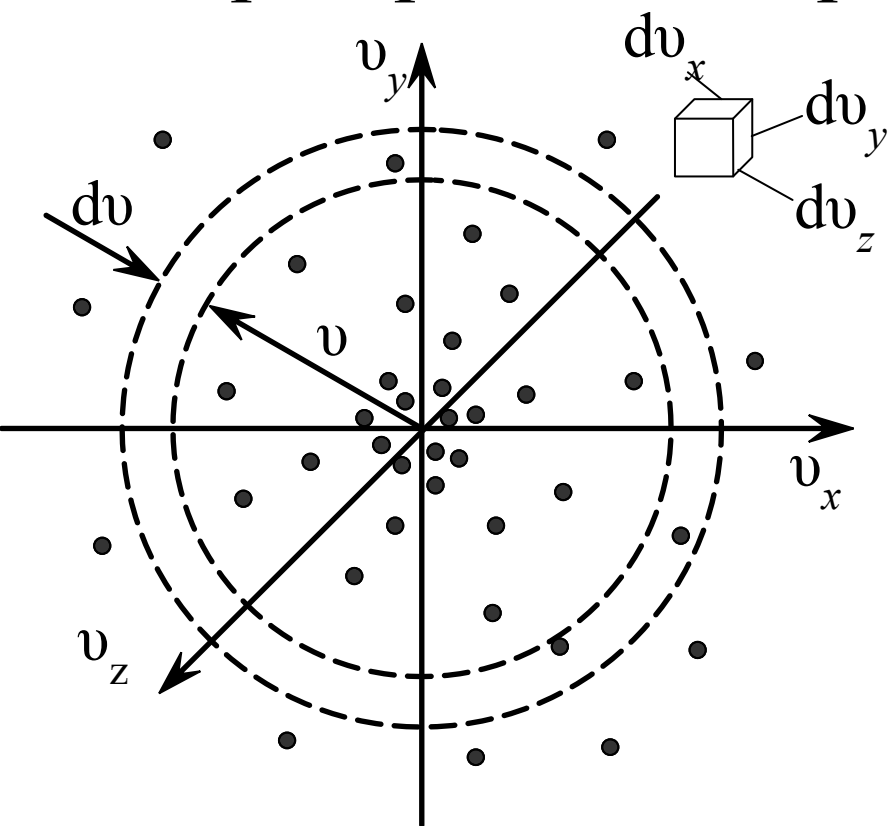


Самостоятельно:

Глаголев К.В., Морозов А.Н. Физическая термодинамика: Учеб. пособие. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2004. – 368 с./Под ред. Л.К.Мартинсона, А.Н.Морозова. Параграф 5.3, стр. 162–165.

Распределение Максвелла

Рассмотрим Максвелловское распределение молекул по скоростям. Газ находится в равновесном состоянии. Введем пространство скоростей.



Т.к. все направления движения равноправны, распределение будет сферически симметричным.

$f(v)$ — ф-кция распределения модуля скорости.

Получение функции распределения
Максвелла – самостоятельно.

Глаголев К.В., Морозов А.Н. Физическая термодинамика: Учеб. пособие. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2004. – 368 с./Под ред. Л.К.Мартинсона, А.Н.Морозова.
Параграф 5.4, стр. 166 – 169.

Функция распределения проекции скорости v_x :

$$\psi(v_x) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m_0 v_x^2}{2kT} \right) \quad (15.16a)$$

Аналогично

$$\psi(v_y) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m_0 v_y^2}{2kT} \right) \quad (15.16б)$$

$$\psi(v_z) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m_0 v_z^2}{2kT} \right) \quad (15.16в)$$

Проекции скорости молекул на оси координат – статистически независимые величины. Тогда функция распределения молекул газа по скоростям

$$f(\mathbf{v}) = \psi(v_x)\psi(v_y)\psi(v_z),$$

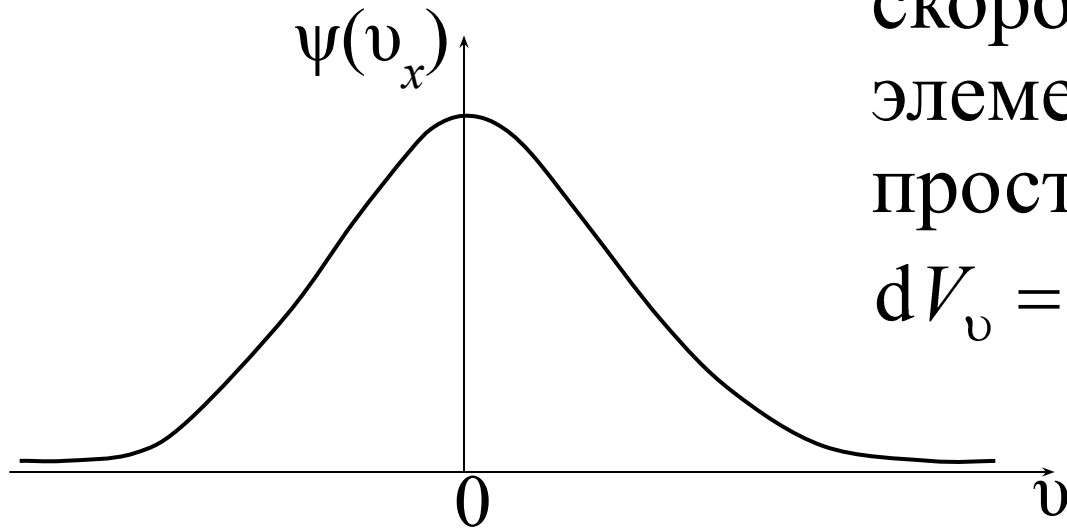
$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) \quad (15.17a)$$

ИЛИ

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_0 (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right) \quad (15.17b)$$

Функции (15.16) – (15.17) – распределения Максвелла.

Вероятность того, что значения проекций скорости лежат внутри элементарного объема пространства скоростей $dV_v = dv_x dv_y dv_z$:



$$dP(v) = f(v)dV_v \quad (15.18)$$

Т.к. эта вероятность зависит только от абсолютного значения скорости и не зависит от направления ее вектора в пространстве, можно считать, что элементарный объем dV_v имеет форму шарового слоя со средним радиусом v и толщиной dv .

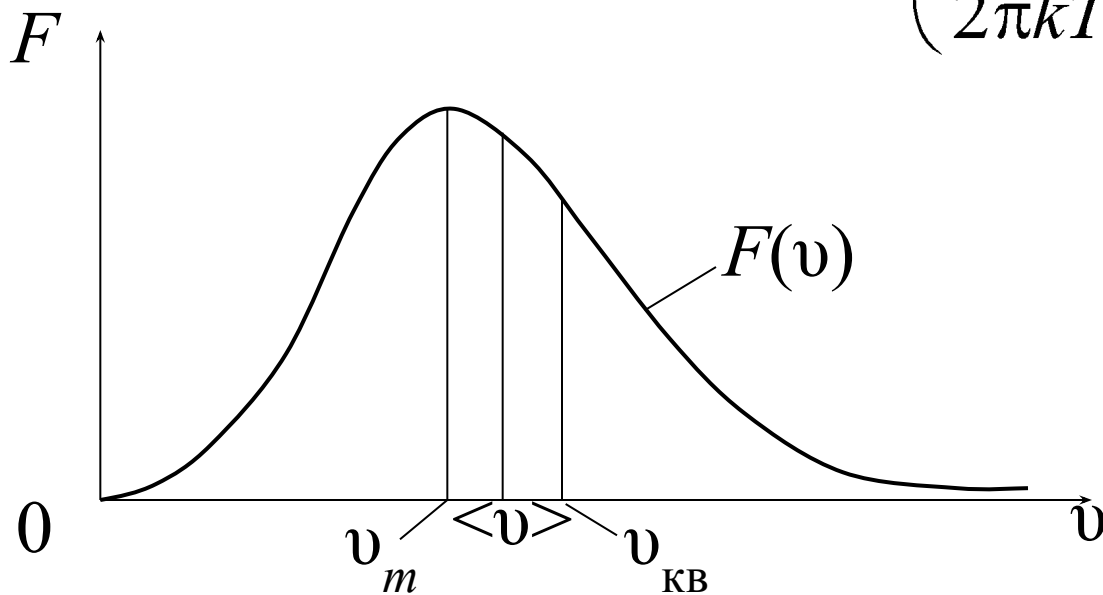
Связано это с тем, что в любой точке на поверхности сферы, центр которой совпадает с началом координат пространства скоростей, абсолютные значения v , a , следовательно и $f(v)$ одинаковы.

Считая шаровой слой тонким, его элементарный объем $dV_\nu = 4\pi\nu^2 d\nu$.

Тогда (15.18): $dP(\nu) = f(\nu)4\pi\nu^2 d\nu$

Функция $F(\nu)$

$$F(\nu) = 4\pi\nu^2 f(\nu) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \nu^2 \exp\left(-\frac{m_0\nu^2}{2kT} \right)$$



называется **распределением Максвелла по абсолютным значениям скоростей** и *характеризует вероятность того, что скорость молекулы имеет значения от v до $v+dv$.*

$F(v) \rightarrow 0$ при $v=0$ и $v \rightarrow \infty$; максимуму ф-кции распределения \Leftrightarrow **наиболее вероятная скорость.**

Исследуем функцию на экстремум:

$$\frac{dF(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2v_m e^{-\frac{m_0 v_m^2}{2kT}} + v_m^2 \left(-\frac{2v_m m_0}{2kT} \right) e^{-\frac{m_0 v_m^2}{2kT}} \right) = 0,$$
$$2 - 2v_m^2 \frac{m_0}{2kT} = 0,$$

наиболее вероятная скорость:

$$v_m = v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \quad (15.19)$$

Площадь под всей кривой распределения = 1
(т.е. частица имеет какую-либо скорость).

В статистической физике:

средняя скорость

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right) dv$$
$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} \quad (15.20)$$

Средний квадрат скорости

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^4 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right) dv,$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{\mu} = \frac{3kT}{m_0},$$

средняя квадратичная скорость

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} \quad (15.21)$$

Значения скоростей v_m , $\langle v \rangle$ и $v_{\text{кв}}$ численно отличаются незначительно, причем

$$v_m < \langle v \rangle < v_{\text{кв}}$$

Все полученные распределения справедливы только для равновесного состояния термодинамической системы. Вследствие достаточно общего метода их получения они применимы не только для газов, но и для любых систем, движение микрочастиц которых описывается уравнениями классической механики.

Экспериментальная проверка распределения Максвелла

Опыт Штерна (рассматривался в лекции 11).

Фазовое пространство

Фазовое пространство 6-ти мерное.
Элементарный объем ячейки фазового
пространства:

$$dw = dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

Распределение Максвелла-Больцмана

Считая координаты и компоненты скорости статистически независимыми друг от друга величинами, на основании (15.6) можно записать ϕ -кцию распределения в шестимерном пространстве

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

Распределения Максвелла и Больцмана можно объединить в закон распределения **Максвелла-Больцмана**, который *определяет число молекул dN , проекции скорости которых и их координаты лежат в интервалах*

$$\begin{aligned} & (v_x, v_x + dv_x), (v_y, v_y + dv_y), (v_z, v_z + dv_z) \\ & (x, x + dx), (y, y + dy), (z, z + dz) \end{aligned}$$

одновременно.

Распределение Максвелла-Больцмана:

$$n_f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{E_p + \frac{mv^2}{2}}{kT} \right) \quad (15.22)$$

$$dN = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{E_p + \frac{mv^2}{2}}{kT} \right) dv_x dv_y dv_z dx dy dz,$$

где

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2; \quad E_p = E_p(x, y, z)$$

Равновесные флуктуации

В любой, даже равновесной, системе существуют случайные отклонения от средних значений макроскопических параметров ее состояния. Эти отклонения можно экспериментально наблюдать при долговременных измерениях термодинамических параметров.

*Случайные отклонения значений какого-либо параметра термодинамической системы от его среднего значения называются **флуктуациями**. Возникают флуктуации вследствие хаотического теплового движения частиц термодинамической системы.*

Равновесные флуктуации – флуктуации в равновесной системе.

Статистическое обоснование второго начала термодинамики

Флуктуации возникают в любых термодинамических системах.

Для равновесных систем вероятность возникновения тех или иных флуктуаций зависит от их величины — чем больше флуктуация, тем меньше вероятность ее возникновения.

Состояние макросистемы может быть охарактеризовано заданием таких макропараметров, как объем V , давление p , температура T и др. В этом случае задано *макросостояние*.

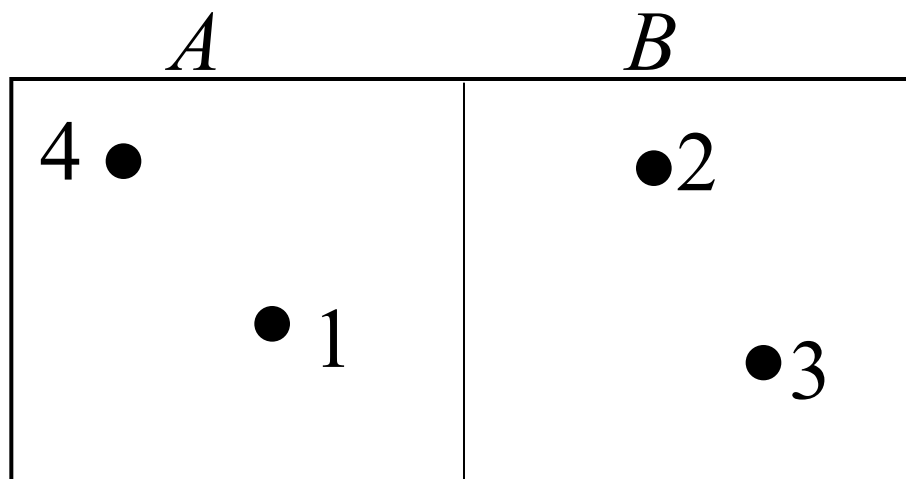
Состояние макросистемы, охарактеризованное настолько детально, что заданы состояния всех молекул, называют *микросостоянием*.

Любое макросостояние может быть реализовано различными способами или различными микросостояниями.

Макроскопическое состояние газа с некоторыми значениями параметров представляет собой смену микроскопических состояний, которые отличаются одно от другого нахождением одних и тех же молекул в разных частях объема и перераспределением энергии между молекулами.

Рассмотрим пример, когда в сосуде, мысленно разделенном на две одинаковые половины A и B , находится $N = 4$ молекул (молекулы $1, 2, 3, 4$ на рис.).

Каждая молекула с равной вероятностью может находиться в любой половине сосуда.



В таблице приведены все возможные распределения четырех молекул по половинам *A* и *B* сосуда.

Способы реализации макросостояний		Число способов	Вероятность
<i>A</i>	<i>B</i>	<i>G</i>	<i>P</i>
—	1, 2, 3, 4	1	1/16
1	2, 3, 4	4	4/16
2	1, 3, 4		
3	1, 2, 4		
4	1, 2, 3		
1, 2	3, 4	6	6/16
1, 3	2, 4		
1, 4	2, 3		
2, 3	1, 4		
2, 4	1, 3		
3, 4	1, 2		

1, 2, 3	4	4	4/16
1, 2, 4	3		
1, 3, 4	2		
2, 3, 4	1		
1, 2, 3, 4	—	1	1/16
Всего микросостояний $2^4 = 16$			

Статистическим весом данного макросостояния называется количество равновесных микросостояний G , соответствующих этому макросостоянию.

$$G \sim P.$$

Статистический вес характеризует степень неупорядоченности макроскопического состояния.

Формула Больцмана для статистической энтропии

Формула Больцмана. Статистическая
энтропия системы

$$S = k \ln G, \quad (15.23)$$

где k – постоянная Больцмана.

Второе начало термодинамики (Людвиг Больцман): *все замкнутые макросистемы стремятся переходить от состояний менее вероятных к более вероятным.*

Третье начало термодинамики (13.19) связано с формулой Больцмана (15.23). Действительно, при $T \rightarrow 0$, $G \rightarrow 1$ (все молекулы замерзли и могут находиться в одном микросостоянии, так как не могут двигаться, $S \rightarrow 0$).