

# Содержание

<b>1</b>		<b>2</b>
1.1	Вероятностное описание дискретных и непрерывно меняющихся случайных величин . . . . .	2
1.2	Как рассчитывается среднее значение случайной величины и среднее значение функции случайного аргумента. . . . .	2
<b>2</b>		<b>3</b>
2.1	Распределения Максвелла . . . . .	3
2.2	Характерные скорости . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Распределение Больцмана</b>	<b>4</b>
<b>4</b>		<b>6</b>
4.1	Распределение Гиббса . . . . .	6
4.2	Статсумма, вычисление с её помощью средней энергии и флуктуации (дисперсии) энергии системы. . . . .	7
<b>5</b>		<b>7</b>
<b>6</b>		<b>9</b>
6.1	Равномерное распределение кинетической энергии по степеням свободы . . . . .	9
6.2	Флуктуация (среднеквадратичное отклонение) амплитуды гармонического осциллятора, находящегося в термодинамическом равновесии при температуре $T$ . . . . .	9
6.3	Что такое «характеристические температуры» (осциллятора и ротатора) в квантовой теории теплоёмкости . . . . .	10
<b>7</b>		<b>10</b>
7.1	Средняя длина свободного пробега молекулы, вакуум . . . . .	10
7.2	Эффект Кнудсена (тепловая эффузия) . . . . .	10
<b>8</b>		<b>11</b>
<b>9</b>		<b>11</b>

# 1

## 1.1 Вероятностное описание дискретных и непрерывно меняющихся случайных величин

Случайная величина – величина, принимающая в зависимости от случайного исхода испытания то или иное значение с определенной вероятностью.

Дискретная случайная величина – это случайная величина, принимающая дискретный набор значений  $x = \{x_1, x_2, \dots, x_m\}$  с вероятностями  $\{W_1, W_2, \dots, W_m\}$ .

Непрерывная случайная величина – это случайная величина, принимающая непрерывный ряд значений.

## 1.2 Как рассчитывается среднее значение случайной величины и среднее значение функции случайного аргумента.

Среднее значение (мат. ожидание) случайной величины  $x$ . В дискретной случайной величины определяется формулой

$$\bar{x} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^m x_i n_i \right) = \sum_{i=1}^m x_i W_i$$

В случае непрерывной случайной величины среднее значение определяется формулой

$$\bar{x} = \int_a^b x dW(x) = \int_a^b x w(x) dx$$

Найдем среднее значение функции от произвольного аргумента. пусть  $Y$  есть функция нескольких случайных величин  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Теперь представим, что нам удалось найти закон распределения  $g(y)$  величины  $Y$ . Тогда среднее значение функции аргумента случайной величины:  $m_y = \int_{-\infty}^{\infty} y g(y) dy$ . А дисперсией функции случайной величины (мера разброса случайной величины относительно ее математического ожидания):

$$D_y = \int_{-\infty}^{\infty} (y - m_y)^2 g(y) dy \text{ и } D_x = \int_{-\infty}^{\infty} (x - m_x)^2 Y dx.$$

## 2

### 2.1 Распределения Максвелла

По проекции скорости –  $f_b(v_i) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\{\frac{-mv_i^2}{2kT}\}$

По вектору скорости – учтем, что плотность распределения по скоростям  $f_v$  пропорциональна плотности распределения по импульсам:

$$f_v d^3v = f_p \left(\frac{dp}{dv}\right)^3 d^3v$$

учитывая, что  $p = mv$ , мы получим:

$$f_v(v_x, v_y, v_z) = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3} \exp\left\{\frac{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right\}$$

По модулю скорости –  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ . Так как все  $v_i$  распределены нормально, то  $v^2$  будет иметь распределение с тремя степенями свободы. Если  $f(v)$  – функция плотности вероятности для модуля скорости, то  $f(v)dv = P(\chi^2|3)d\chi^2$ , где  $\chi^2 = \frac{mv^2}{kT}$ , таким образом, функция плотности вероятности для модуля скорости равна

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

По кинетической энергии – используя соотношение  $p^2 = 2mE$  и  $f_E dE = f_p dp$  мы получаем распределение по кинетической энергии:

$$f_E = f_p \frac{dp}{dE} = \frac{2\pi}{\sqrt{(\pi kT)^3}} \sqrt{E} \exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\}$$

### 2.2 Характерные скорости

Средняя арифметическая скорость  $\langle v \rangle$  – это отношение суммы абсолютных величин скоростей всех молекул в системе к числу этих молекул. Так как знание функции распределения молекул по скоростям  $f(v)$  дает возможность найти среднее значение скорости, а также любой величины, являющейся функцией скорости, например квадрата скорости  $v^2$  или кинетической энергии молекулы  $\frac{mv^2}{2}$ . Разобьем интервал всех возможных значений скорости от 0 до бесконечности на малые интервалы  $Dv_i$ . Каждому интервалу соответствует количество молекул  $\Delta N_i = N f(v_i) \Delta v_i$ . Так как интервалы  $Dv_i$  малы, то можно приближенно считать скорости молекул данного интервала одинаковыми и равными  $v_i$ . Сумма значений

скоростей молекул интервала  $v_i \Delta N_i = v_i N f(v_i) \Delta v_i$ . Сумма значений скоростей всех молекул  $\sum_i v_i \Delta N_i = \sum_i v_i f(v_i) \Delta v_i$ . Разделив эту сумму на число молекул, получим выражение для средней арифметической скорости  $\langle v \rangle = \sum_i v_i f(v_i) \Delta v_i$ , перейдя от суммы к интегралу, получаем  $\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv$ , вычислив который, получаем среднюю арифметическую скорость молекул

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

Наиболее вероятная скорость  $V_{\text{вер}}$  – это скорость, отвечающая максимальному значению функции распределения. Её можно найти, решая уравнение  $\frac{df(v)}{dv}|_{v_{\text{вер}}} = 0$ , отсюда следует, что

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}}$$

Иными словами, наиболее вероятной называется скорость, вблизи которой на единичный интервал приходится наибольшее число молекул. В этой точке  $f(v)$  принимает максимальное значение

$$f(v_{\text{вер}}) = 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{2k_B T}{em_0} = \frac{4}{e} \cdot \sqrt{\frac{m_0}{2\pi k_B T}} = 0.587 \sqrt{\frac{m_0}{k_B T}}$$

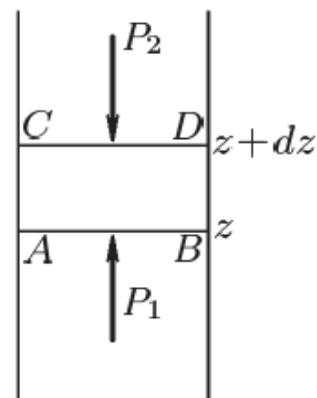
Среднеквадратичная скорость – это корень квадратный из среднего значения квадрата скорости молекул

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

Отметим, что характерные скорости отличаются друг от друга лишь численным множителем, причем  $v \ll \langle v \rangle \ll v_{\text{кв}}$ , а зависимость от  $T$  и  $m_0$  (или  $m$ ) у всех одинаковая.

### 3 Распределение Больцмана

В отсутствии внешних сил концентрация молекул газа  $n$  в состоянии равновесия всюду одинакова. Но этого не будет при наличии силовых полей. Рассмотрим идеальный газ в



однородном поле тяжести. температура будет постоянной, ибо состояние равновесное. Так же для механического равновесия необходимо, чтобы концентрация убывала с увеличением высоты. Направим ось  $z$  вертикально вверх и найдем закон изменения концентрации  $n$  с координатой  $z$  в состоянии теплового и механического равновесия.  $P_1 - P_2 = -\frac{dP}{dz}dz$ . Это приводит к соотношению  $\frac{dP}{dz} = -nmg$ , учтя, что  $P = nkT$  или  $kT d \ln n = -mg dz$  подставляя сюда  $P = nkT$  и принимая во внимание, что температура  $T$  одинакова на всех высотах, получим  $kT \frac{dn}{dz} = -nmg$  или  $kT d \ln(n) = -mg dz$ , заметим, что для справедливости этого соотношения предположение об однородности поля тяжести, использованное при выводе – несущественно. Условие равновесия удобнее писать в векторной форме  $T d \ln(n) = -m(g dr)$ . Если  $\epsilon_p$  потенциальная энергия молекулы в силовом поле, то  $m(g dx) = d\epsilon_p$ , а поэтому  $kT d \ln(n) = -d\epsilon_p$ . В этом виде не осталось никаких признаков однородности и физической природы силового поля. Интегрируя получаем

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-\epsilon_p}{kT}\right)$$

Это важное соотношение называется законом распределения Больцмана или просто распределением Больцмана. Постоянная  $n_0$  имеет смысл значения  $n$  при  $\epsilon_p = 0$ . уже применительно к однородному полю тяжести, если от концентрации перейти к давлению газа  $P$ , формула преобразуется в

$$P = P_0 \exp\left\{\frac{-\mu g z}{RT}\right\}$$

Это барометрическая формула,  $P_0$  – давление на уровне  $z = 0$ .

Мы знаем, что в состоянии термодинамического равновесия скорости молекул газа в каждой точке пространства распределены по закону максвелла с температурой  $T$ , общей для всего газа. Влияние силового поля сказывается только на изменении концентрации  $dn$  молекул газа, скорости которых лежат в пределах элемента  $dw$  скоростного пространства, определяется выражением вида  $dn = n f(v) dw$ , где  $f(v)$  определяется законом Максвелла, а концентрация молекул  $n$  зависит от координат  $n = n(r)$ .

Так как  $n = n_0 \exp\left(\frac{-\epsilon_p}{kT}\right)$  это распределение дает средние значения плотности, ибо состояние равновесия динамическое и возможны отклонения от среднего (флуктуации) в какие-то моменты. Тогда получаем, что

для частиц  $dN = n dV$ , находящихся в объёме  $dV$  следует

$$dN = n_0 \exp\left\{\frac{-\epsilon_p}{kT} dV\right\}$$

Это соотношение, а также и то из которого оно следует, называются распределением Больцмана.

Отметим также, что Барометрическая формула справедлива, только если температура газа постоянна всюду, в противном случае распределение плотности по объёму газа может оказаться несколько иным: в однородном поле тяжести из уравнения механического равновесия следует

$$P = P_0 \exp\left(-mg \int_0^z \frac{dz_1}{kT(z_1)}\right)$$

Таким образом, для различных профилей температур получаем различные распределения давления по пространству.

## 4

### 4.1 Распределение Гиббса

Воспользуемся  $\mu$  пространством для нахождения статистического разброса. Разобьём все  $\mu$  пространство на  $m$  элементарных ячеек. Пусть в системе имеется  $N$  частиц. Охарактеризуем некоторое макросостояние следующим образом: пусть в ячейке 1 находится  $N_1$  частиц, в ячейке 2 –  $N_2$  частиц и т. д. Тогда число макросостояний, отвечающих рассматриваемому макросостоянию (т. е. статистический вес), равно

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!}$$

так как у нас термическое равновесие, то должны выполняться следующие условия:

1)  $\sum_{i=1}^m E_i N_i = E$  – суммарная энергия молекул газа постоянна и равна  $E$  ( $E_i$  – энергия в  $i$ -й ячейке; 2)  $\sum_{i=1}^m N_i = N$  – число молекул в газе неизменно и равно  $N$ .

Экстремальность  $G$  означает, что  $dG = 0$ , т. е.  $\sum_{i=1}^m dN_i \ln N_i = 0$ . Перепишем условия 1 и 2 в виде: 3)  $\sum_{i=1}^m E_i dN_i = 0$  и 4)  $\sum_{i=1}^m dN_i = 0$ . теперь применим метод множителей Лагранжа, умножая (3) на  $\beta$  и (4) на  $\alpha$  и складывая домноженные уравнения получим:  $\sum_{i=1}^m (\ln(N_i) + \alpha + \beta E_i) dN_i = 0$ . так как в сумме, характеризующей экстремальность  $G$  можно считать произвольными все  $dN_i$  кроме первых двух ( $i = 1, 2$ ),

$i = 2$ ), то выберем множители Лагранжа  $\alpha$  и  $\beta$  так, чтобы обратились в нуль. Тогда  $\ln(N_i) + \alpha + \beta E_i = 0$  или  $N_i = \exp\{-\alpha - \beta E_i\}$ . Обозначим  $\beta = 1/kT$  и  $\alpha = -\ln A$ , это приведет к распределению

$$N_i = A \exp\left\{-\frac{E_i}{kT}\right\}$$

называемому распределением Гиббса. Константа  $A$  определяется из условий нормировки

$$\sum_{i=1}^m N_i = N \rightarrow A = N \left( \sum_{i=1}^m \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \right)^{-1}$$

## 4.2 Статсумма, вычисление с её помощью средней энергии и флуктуации (дисперсии) энергии системы.

Перепишем распределение Гиббса в следующей форме:  $W_i = \frac{1}{Z} \exp(-\frac{E_i}{kT})$ . Из условия нормировки  $\sum_{i=1} W_i = 1$  находим выражение для  $Z$ :

$$Z = \sum_{i=1} \exp\left\{-\frac{E_i}{kT}\right\}$$

где суммирование производится по всем ячейкам. Величина  $Z$  называется статистической суммой.

Введя обозначение  $\beta = 1/kT$  и учитывая, что  $\frac{\partial}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$ , запишем средний квадрат энергии

$$\overline{E^2} = \sum_{i=1} E_i^2 W_i = \frac{\sum_{i=1} E_i^2 \exp\{-\beta E_i\}}{\sum_{i=1} \exp\{-\beta E_i\}} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

Найдем теперь дисперсию энергии

$$\overline{(E - \overline{E})^2} = \overline{E^2} - \overline{E}^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta}$$

## 5

Статвес (термодинамическая вероятность) и статистическое определение энтропии (формула Больцмана)

Так как сумма вероятностей всех единственно возможных и несовместных событий равна единице (следствие теоремы сложения вероятностей).

$$P_1 + P_2 + \dots + P_n = 1$$

Это соотношение также называется условием нормировки. И если эта вероятность нормирована этим условием, то она называется математической вероятностью. При применении формулы Больцмана более удобна нормировка, предложенная Планком. Её выбирают так, чтобы все вероятности, если это возможно, выражались через целые числа. Нормированную так вероятность называют **статистическим весом**. Статистический вес будем обозначать через  $G$  и записывать формулой Больцмана в виде:  $S = k \ln(G)$  это определение можно переписать в виде

$$G = \exp\{S/k\}$$

Иначе говоря, чем больше энтропия, тем больше статистический вес состояния. Определим математическую вероятность макросостояния с заданными частицами  $N_1, N_2, \dots, N_m$ , где  $1, 2, \dots, m$  – ячейки для молекул. Число перестановок в пределах первой ячейки равно  $N_1!$ , в пределах второй  $N_2!$  и т. д. Поэтому для получения числа  $G$  всех возможных макросостояний надо

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!}$$

Чтобы получить вероятность  $P$  макросостояния надо эти числа умножить на вероятность одного микросостояния. Это даст

$$P = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!} p_1^{N_1} p_2^{N_2} \dots p_m^{N_m}$$

Допустим что силовых полей нет и объёмы ячеек  $V_1, V_2, \dots, V_m$  одинаковы. Тогда станут одинаковы и вероятности  $p_1, p_2, \dots$  и притом равными  $V_1/V$ . Тогда вероятность макросостояния получится

$$P = G \left( \frac{V_1}{V} \right)^N$$

Таким образом статистический вес макросостояния можно определить как число равновесных микросостояний, каждое из которых реализует это макросостояние.



## 6

### 6.1 Равномерное распределение кинетической энергии по степеням свободы

Из закона сохранения энергии мы можем видеть, что в состоянии теплового равновесия средняя кинетическая энергия движения поршня вдоль оси цилиндра равна средней кинетической энергии движения молекулы газа в том же направлении. Молекула три поступательных системы свободы. Её положение в пространстве можно задать тремя координатами  $x, y, z$ . Кинетические энергии вдоль осей примерно одинаковы. Итак, сняв ограничение на плотность газов. Запишем энергию для центра масс.

$$\frac{1}{2}M \langle V^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$$

Таким образом на поступательное движение центра масс макроскопического тела приходится одна и та же энергия  $\frac{3}{2}kT$ , что и на поступательное движение одной молекулы.

Видно что и на вращении тела как целого вокруг неподвижной оси. При тепловом равновесии приходится в среднем  $\Omega = \frac{1}{I} \sum m_i r_i u_i$ , где  $u_i$  — составляющая скорости, перпендикулярная к оси вращения и радиус-вектору  $r_i$ , откуда

$$\frac{1}{2}I \langle \Omega^2 \rangle = \frac{1}{2}kT \frac{1}{I} \sum m_i r_i^2 = \frac{1}{2}kT$$

Если макросистема подчиняется законам классической механики, то на каждое слагаемое в энергии,

### 6.2 Флуктуация (среднеквадратичное отклонение) амплитуды гармонического осциллятора, находящегося в термодинамическом равновесии при температуре T

Флуктуация (случайное отклонение физических величин от их средних значений)

Рассмотрим гармонический осциллятор, находящийся в термодинамическом равновесии с термостатом при температуре T. Его динамическое состояние является смешанным и согласно закону Больцмана описывается матрицей плотности  $\rho = \frac{e^{-\mathcal{H}/kT}}{\text{Sp} e^{-\mathcal{H}/kT}}$ . Изучим свойства такого смешанного состояния. Вычислим сначала статистическую сумму  $Z(\mu) =$

$Spe^{-\epsilon/kT}$ . Средняя энергия  $\langle E \rangle = Sp\epsilon$ . Получается из статистической суммы. Имеем  $\ln Z = -\frac{\nu h\omega}{2} - \ln(1 - e^{-\nu h\omega})$ . Откуда  $E = \frac{h\omega}{2} + \frac{h\omega}{e^{h\omega/kT} - 1}$ . Следовательно, для средней энергии квантового осциллятора получаем формулу Планка (с точностью до слагаемого  $h\omega/2$ ). При очень низких температурах  $kT \gg h\omega$  осциллятор почти с полной достоверностью находится в своем основном состоянии  $E \approx h\omega/2$ . При очень высоких температурах  $kT \gg h\omega$  средняя энергия стремится к значению, определяемому классической статистикой Максвелла — Больцмана:  $E \approx kT$ .

### 6.3 Что такое «характеристические температуры» (осциллятора и ротатора) в квантовой теории теплоемкости

Моделью жесткой двуатомно молекулы в теории теплоемкости можно пользоваться лишь при соблюдении, то классическая модель становится неприменимой. При повышении температуры, когда величина  $kT$  становится сравнимой с  $h\nu$ , начинает возбуждаться первый, а затем более высокие колебательные уровни двуатомной молекулы. Температура

$$T_v = \frac{h\nu}{k}$$

называется характеристической температурой. При  $T \geq T_v$  колебания существенно влияют на теплоемкость двуатомного газа. При  $T \ll T_v$  происходят только нулевые колебания, не сказывающиеся на теплоемкости. Для водорода  $T_v$  6000 К.

## 7

### 7.1 Средняя длина свободного пробега молекулы, вакуум

Средняя длина свободного пробега молекулы – среднее расстояние, которое может преодолеть молекула между двумя соударениями. Если длина свободного пробега того же порядка, что и характерный линейный размер сосуда, в котором заключен газ, или больше то состояние газа – вакуум.

### 7.2 Эффект Кнудсена (тепловая эффузия)

Явление протекания при одинаковых давлениях разреженного газа через поры от более низкой и до более высокой температуры  $N = \frac{1}{4}n\bar{V}s$

## 8

Закон Фика –  $\Gamma_1 = -D \frac{dn_1}{dx}$ ;  $\Gamma_2 = -D \frac{dn_2}{dx}$  диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации.  $\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x}$ , где  $\vec{j} = \vec{j}(x, t)$  – плотность потока тепла.

Вязкость.  $\tau = \mu \frac{dv}{dn}$ ,  $\mu$  – коэффициент внутреннего трения,  $\tau$  – вязкость, а дробь – изменение скорости среды в пространстве для текущих тел.

## 9

Броуновское движение – явление того, что все мельчайшие частицы, взвешенные в , находятся в непрерывном дрожании

Подвижность частицы  $v = BHF$  ( $B$  – коэффициент). Для шара  $B = \frac{1}{6\pi\mu a}$ , где  $a$  – радиус и  $\mu$  – вязкость.

$\langle x^2 \rangle = 2kT B t$  – формула Эйнштейна.  $x$  – смещение частицы в одном направлении

$D = BkT$  – соотношение Э-смолуховского