

Содержание

1	1
1.1	Вероятностное описание дискретных и непрерывно меняющихся случайных величин 1
1.2	Как рассчитывается среднее значение случайной величины и среднее значение функции случайного аргумента. 1
2	2
2.1	Распределения Максвелла 2
2.2	Характерные скорости 3
3	Распределение Больцмана 4
4	5
4.1	Распределение Гиббса 5

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

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

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: $m_y = \int_{-\infty}^{\infty} yg(y)dy$. А дисперсией функции случайной величины (мера разброса случайной величины относительно ее математического ожидания): $D_y = \int_{-\infty}^{\infty} (y - m_y)^2 g(y)dy$ и $D_x = \int_{-\infty}^{\infty} (x - m_x)^2 Y dx$.

2

2.1 Распределения Максвелла

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

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

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

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 $\Delta N_i = Nf(v_i)\Delta v_i$. Так как интервалы Dv_i малы, то можно приближенно считать скорости молекул данного интервала одинаковыми и равными v_i . Сумма значений скоростей молекул интервала $v_i\Delta N_i = v_i Nf(v_i)\Delta v_i$. Сумма значений скоростей всех молекул $\sum_i v_i\Delta N_i = \sum_i v_i Nf(v_i)\Delta v_i$. Разделив эту сумму на число молекул, получим выражение для средней арифметической скорости $\langle v \rangle = \frac{\sum_i v_i Nf(v_i)\Delta v_i}{N}$, 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 $\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v_{\text{вер}}} = 0$, 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 $v \ll v > v$, 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. Также 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 $kT d \ln n = -mg dz$

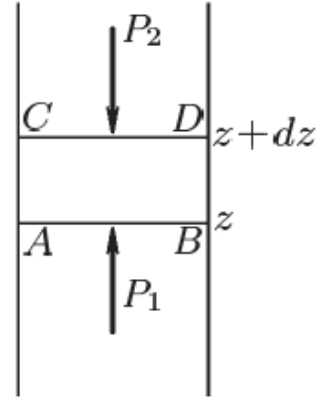


Рис. 1:

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 ϵ_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 $dN = n dN$, находящихся в объеме dV следует

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

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 μ пространством для нахождения статистического разброса. Разобьем все μ 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 β и (4) на α 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 ($i = 1, i = 2$), то выберем множители Лагранжа α и β 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.