

# ***Элементы статистического метода исследования термодинамических систем***

# Случайные величины и их описание

Событие называется **случайным**, если в результате испытания оно может произойти или не произойти.

**Регулярное (достоверное) событие** – событие, которое происходит всегда.

Два случайных события называются **равновозможными (равновероятными)**, если нет никаких оснований ожидать, что при испытаниях одно из них будет появляться чаще другого.

**Вероятностью случайного события** называется отношение числа равновозможных случаев его появления к числу всех испытаний.

$$dP = \frac{dN}{N}$$

**Среднее значение случайной величины.** Пусть случайная величина  $u$  принимает значения с вероятностями  $P_1, \dots, P_n$ , соответственно, и проводится  $N$  опытов, причем значение  $u_1$  выпало  $N$  раз и т.д. Тогда

# Случайные величины и их описание

средним значением случайной величины будет являться величина вида:

$$\langle u \rangle = \frac{N_1 u_1 + \dots + N_n u_n}{n} = \sum_{i=1}^n P_i u_i$$

В том случае если на случайную величину будет накладываться некоторая функция, то тогда средняя величина

$$\langle f(u) \rangle = \sum_{i=1}^n P_i f(u_i)$$

**Функция распределения** – вероятность того, что случайная величина лежит в единичном интервале вблизи некоторого значения  $u$

$$f(u) = \frac{dN}{Ndu}.$$

Если найти среднее значение случайной величины на всем интервале её возможных значений, то получим **математическое ожидание.**

# Случайные величины и их описание

**Дисперсия** – это среднее значение квадрата отклонения случайной величины от среднего значения самой величины:

$$D(u) = \int_{-\infty}^{\infty} f(u) [u - \langle u \rangle]^2 du$$

**Флуктуация** - величина, равная корню из дисперсии.

Знание функции распределения микропараметров позволяет:

- ✓ найти макропараметры равновесного состояния ТДС как наиболее вероятное (исследовать функцию распределения на максимум);
- ✓ определить макропараметры системы;
- ✓ рассчитать **параметры состояния** ТДС, по которым можно составить уравнения поведения ТДС в зависимости от внутренних и внешних условий.

# Случайные величины и их описание

## Методы определения ф-ции распределения

непосредственный  
расчёт  
вероятности

с использованием свойств  
фазового пространства

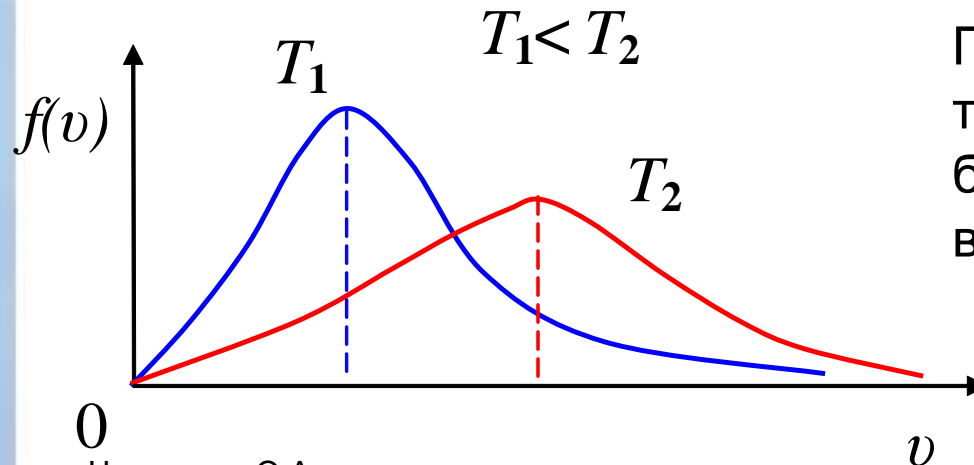
- Распр-е Максвелла
- Распр-е Больцмана
- Распр-е Гиббса
- Распр-е Максвелла-Больцмана

# Распределение Максвелла

**ФС:** Рассмотрим газ в хаотическом движении. Пусть температура атмосферы и ускорение силы тяжести постоянны.

Но если газ предоставить самому себе, то различные скорости теплового движения распределяются между молекулами данной массы газа при данной температуре по вполне определённом закону, т.е. существует **распределение молекул по скоростям**:

$$f(v) = \frac{dn}{n dv} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$



При повышении температуры доля быстрых молекул возрастает.



# Распределение Максвелла

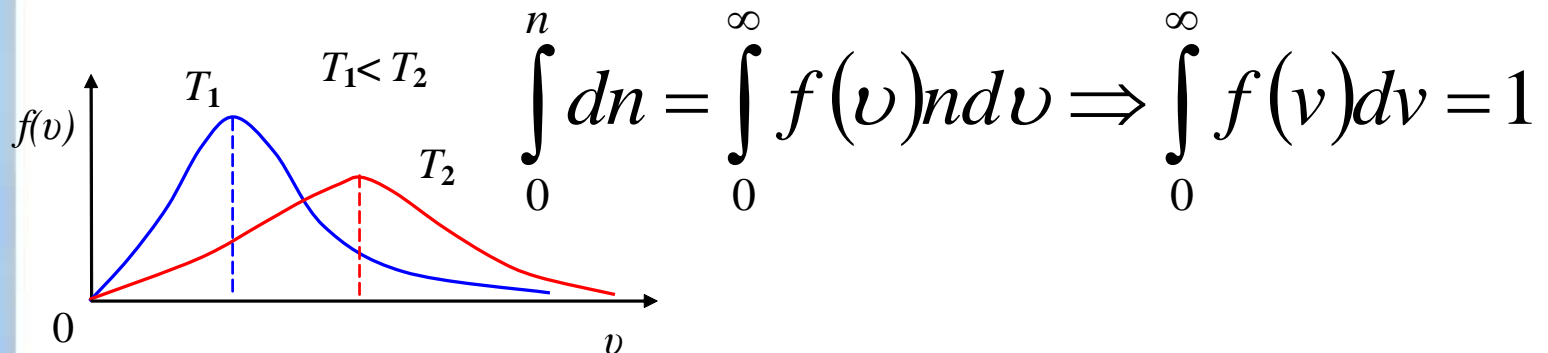
## Свойства распределения Максвелла:

1. Кривая распределения имеет максимум, т.к. при малых значениях скорости  $v$  степенная функция  $v^2$  растёт быстрее экспоненты, а при больших наоборот.

Экспонента в формуле распределения зависит от  $E_k$

$$\Rightarrow f(v) \sim \frac{v^2}{e^{\frac{E_k}{kT}}}.$$

2. При увеличении температуры  $T$  максимум распределения смещается в сторону более высоких скоростей и понижается, т.к. площадь под кривой не меняется.



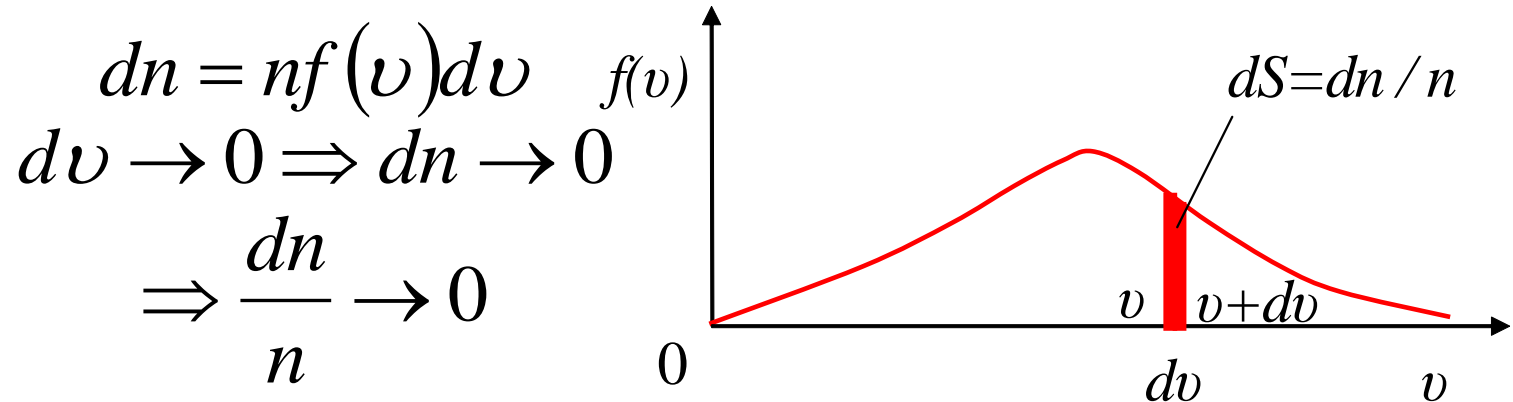
# Распределение Максвелла

## Свойства распределения Максвелла:

3. Доля молекул, приходящихся на единичный интервал скоростей вблизи  $v = 0$  и  $v = \infty$ , равна нулю.

Связано это с тем, что в соответствии с теорией вероятности молекулы при столкновении не могут только отдавать, либо только получать энергию.

4. Доля молекул, обладающих строго определённым (точным) значением скорости, равна нулю





# Распределение Максвелла

## Свойства распределения Максвелла:

5. Распределение Максвелла по скоростям справедливо для молекул не только идеального газа, но и для реального газа, жидкости, твёрдого тела.
6. Если систему молекул поместить в силовое поле, то это силовое поле не влияет на распределение молекул по скоростям.

Максвеллом были теоретически найдены формулы, по которым характеризовать тепловое движение молекул газа:

1. *Средняя скорость* (средняя арифметическая скорость)

$$f(v) = \frac{dN}{Nd v} \Rightarrow dN = N \cdot f(v) dv \mid \cdot v$$

$$\sum v_i = \int_0^{\infty} v dN = \int_0^{\infty} N \cdot f(v) v dv$$

# Распределение Максвелла

1. *Средняя скорость* (средняя арифметическая скорость)

$$\bar{v} = \frac{\sum_{i=1}^N v_i}{N} = \frac{\int_0^{\infty} N \cdot f(v) v dv}{N} = \int_0^{\infty} v \cdot f(v) dv$$

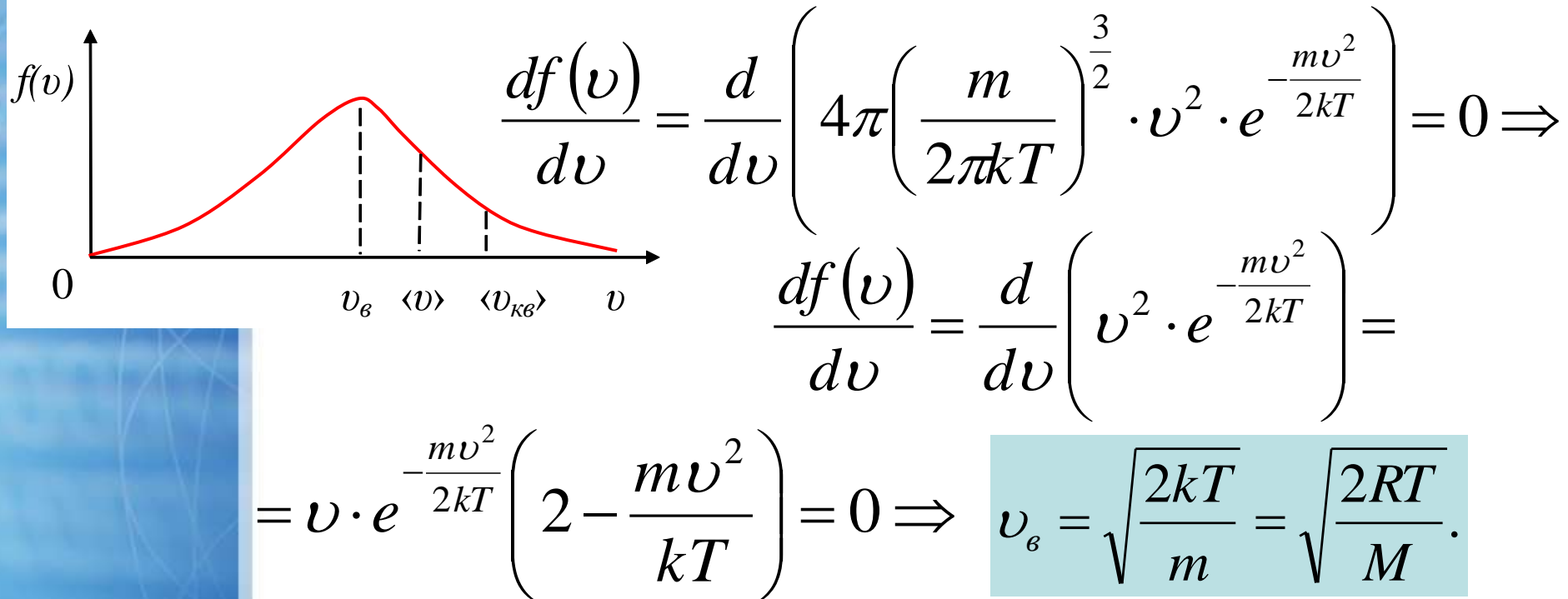
$$\bar{v} = \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \left( \begin{array}{l} kN_A = R; \\ mN_A = M \end{array} \right) = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}.$$

2. *Средняя квадратичная скорость*

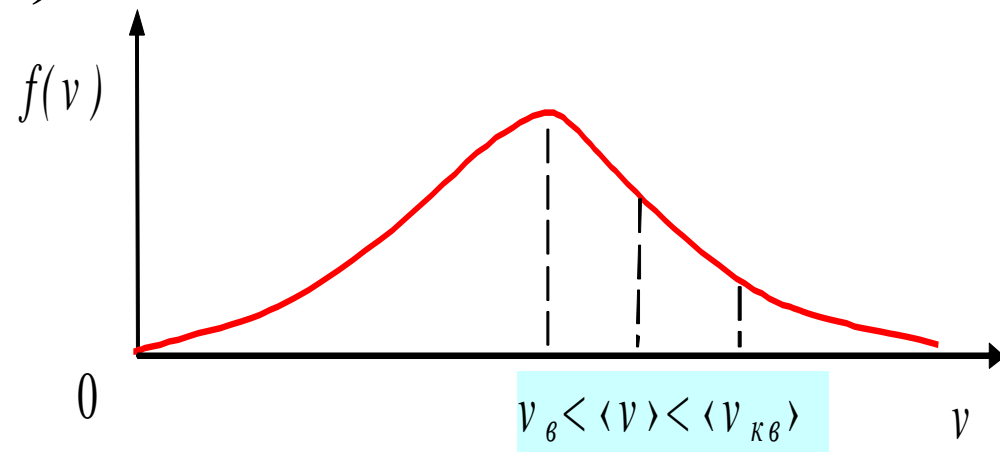
$$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}} \Rightarrow \langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

# Распределение Максвелла

## 3. Наиболее вероятная скорость

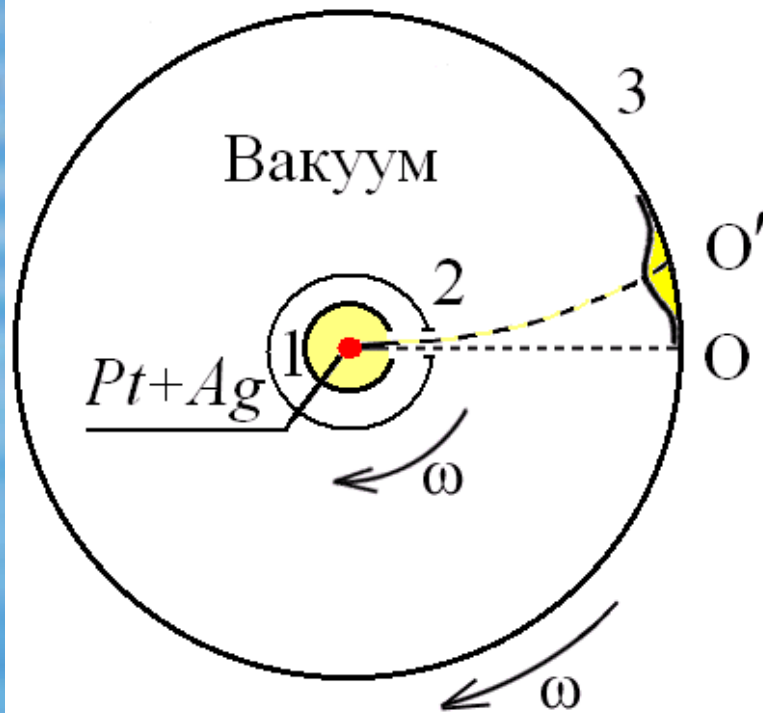


Закон Максвелла **не учитывает внешнее воздействие на газ**, т.е. нет никаких силовых полей, действующих на газ.



# Распределение Максвелла

Экспериментальное подтверждение теории Максвелла –  
Опыт Штерна (1888 -1970 гг.)



$Pt + Ag$  – платиновая нить, покрытая серебром.

1, 2, 3 – коаксиальные цилиндры, в цилиндре 2 сделана диафрагма (щель).

Платиновая нить нагревается током до  $t \sim 1235^{\circ} \text{C}$ , при этом атомы серебра испаряются и через щель в цилиндре 1 и диафрагму в цилиндре 2 попадают на внутреннюю поверхность цилиндра 3, давая изображение щели – полосе  $O$ .

$$OO' = \omega R t$$

$$t = \frac{R}{v} \Rightarrow OO' = \frac{\omega R^2}{v}.$$

# Распределение Максвелла

Распределение молекул по импульсам и кинетическим энергиям

$$p = mv \Rightarrow v = \frac{p}{m}; \quad \frac{dv}{dp} = \frac{1}{m}.$$

$$\left. \begin{aligned} f(v) &= \frac{dN}{Ndv} \Rightarrow \frac{dN}{N} = f(v)dv \\ f(p) &= \frac{dN}{Ndp} \Rightarrow \frac{dN}{N} = f(p)dp \end{aligned} \right\} \Rightarrow f(p) = f(v) \frac{dv}{dp}$$

$$f(p) = \underbrace{4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}}_{f(v)} \underbrace{\frac{1}{m}}_{\frac{dv}{dp}} = 4\pi \left( \frac{1}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \underbrace{\frac{m^3 v^2}{m}}_{p^2} \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}} =$$

$$= 4\pi \left( \frac{1}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot p^2 \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}}.$$

# Распределение Максвелла

Распределение молекул по импульсам и кинетическим энергиям

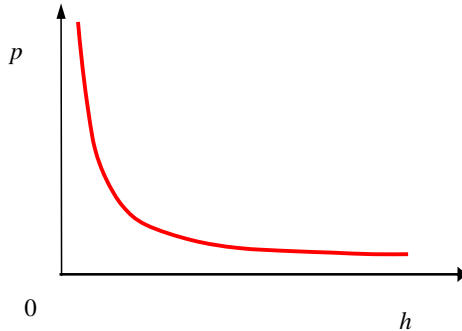
$$E_{\kappa} = \frac{mv^2}{2} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2E_{\kappa}}{m}}; \frac{dv}{dE_{\kappa}} = \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{d\sqrt{E_{\kappa}}}{dE_{\kappa}} = \frac{1}{\sqrt{2mE_{\kappa}}}$$

$$\frac{dN}{N} = f(v)dv = f(E_{\kappa})dE_{\kappa} \Rightarrow f(E_{\kappa}) = f(v) \frac{dv}{dE_{\kappa}}$$

$$\begin{aligned} f(E_{\kappa}) &= 4\pi \sqrt{\frac{2E_{\kappa}}{(2\pi kT)^3}} \cdot e^{-\frac{E_{\kappa}}{kT}} = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-\frac{3}{2}} E_{\kappa}^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E_{\kappa}}{kT}} \end{aligned}$$

# Распределение Больцмана

## Барометрическая формула



**ФС:** Рассмотрим идеальный газ,  $m = \text{const}$ , находящийся в поле силы тяжести. Пусть ось  $z=h$  системы координат направлена вертикально вверх. Выберем некоторый горизонтальный слой с площадью  $S$  и малой толщины  $dh$ .

Два процесса:

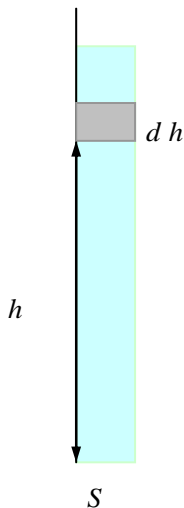
- 1) тяготение,
- 2) тепловое хаотичное движение молекул.

Предположим:

- 1) поле тяготения однородно,  $g = \text{const}$ ,
- 2)  $T = \text{const}$ .

$$dF = \underbrace{mn}_{m_{\text{ед.}V}} \cdot g \cdot \underbrace{Sdh}_{dV}$$

$m$  – масса молекулы,  $n$  – концентрация молекул.





# Распределение Больцмана

## Барометрическая формула

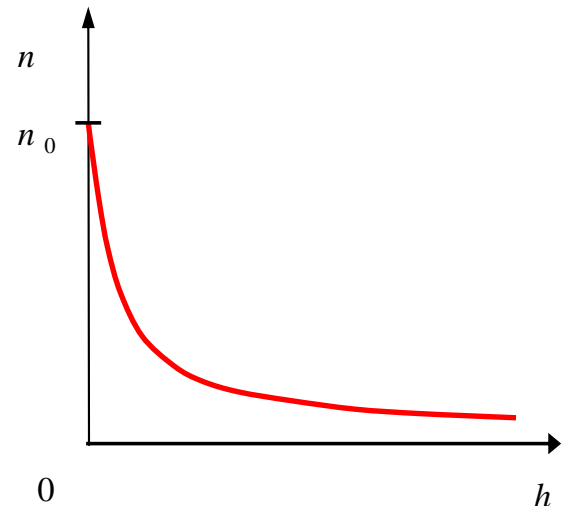
$$dp = \frac{dF}{S} = -mngdh \quad p = nkT \Rightarrow n = \frac{p}{kT}$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{mgdh}{kT}$$

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\int_0^h \frac{mgdh}{kT} \Rightarrow \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{mgh}{kT} \Rightarrow$$

$$p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$



# Распределение Больцмана

## Барометрическая формула

$$n = n_0 e^{-\frac{E_p(h)}{kT}} \quad \text{распределение Больцмана}$$

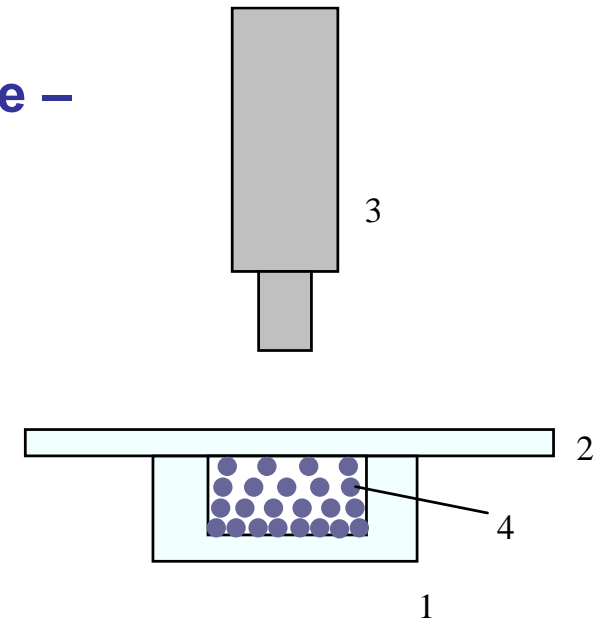
Больцман показал, что распределение такого вида справедливо для любого внешнего поля

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}},$$

$n_0$  – концентрация молекул с нулевой потенциальной энергией  $U = 0$ .

## Экспериментальное подтверждение – Опыт Перрена (1870 – 1942 гг.)

1 – предметное стекло,  
2 – покровное стекло,  
3 – микроскоп,  
4 – эмульсия шариков диаметром доли микрон (частицы гуммигута – млечного сока деревьев).



# Распределение Больцмана

## Экспериментальное подтверждение – Опыт Перрена

$$n_1 = n_0 e^{-\frac{(m-m_{\text{жс}})gh_1}{kT}}, \quad n_2 = n_0 e^{-\frac{(m-m_{\text{жс}})gh_2}{kT}}$$

$m$  – масса шарика,

$m_{\text{жс}}$  – масса объёма жидкости, вытесненной шариком.

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{(m-m_{\text{жс}})g(h_1-h_2)}{kT}} \rightarrow \ln \rightarrow k = \frac{(m-m_{\text{жс}})g(h_2-h_1)}{T \ln \frac{n_1}{n_2}}$$

$$m - m_{\text{жс}} = (\rho - \rho_{\text{жс}})V = \rho V \frac{\rho - \rho_{\text{жс}}}{\rho} = m \frac{\rho - \rho_{\text{жс}}}{\rho}$$

$$R = kN_A \Rightarrow N_A = \frac{R}{k} = 6,8 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

# Распределение Гиббса

*Теорема Лиувилля:* если функция распределения в фазовом пространстве является функцией обобщенных координат (а она является), то она зависит только от значений энергии, а не от конкретного значения этих обобщенных координат.

Аксиома Гиббса: Если плотность распределения вероятности в фазовом пространстве есть функция обобщенных координат, выраженная через функцию Гамильтона, то тогда

$$f(p_i, q_i) = C \cdot e^{-\frac{H(p_i, q_i)}{kT}}$$

# Распределение Гиббса

*Свойства распределения Гиббса:*

- ✓ нет ограничения на обмен энергии;
- ✓ функция Гамильтона – случайная величина;
- ✓ если ТДС может быть представлена в виде суммы двух подсистем, то гамильтониан системы равен сумме гамильтонианов подсистем тогда систему можно разбить на две подсистемы и рассматривать их в отдельности

Таким образом, основная *задача* статистического метода *по Гиббсу* сводится к *нахождению функций Гамильтона для различных термодинамических систем.*

# Распределение Максвелла-Больцмана

Рассмотрим распределение Гиббса для простейших ТДС. Функция Гамильтона (по определению) это функция обобщённых координат, удовлетворяющая уравнениям:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \frac{\partial q}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial p}$$

Перейдем теперь к переменным Ньютона:

$$q \Rightarrow r \quad p \Rightarrow mv$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dH}{dp} \Rightarrow dH = v dp \frac{m}{m} = \frac{p}{m} dp \rightarrow \int \rightarrow$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + const$$

# Распределение Максвелла-Больцмана

По второму закону Ньютона:

$$\frac{dp}{dt} = F = -\frac{dH}{dr} \Rightarrow -\underbrace{\gamma \frac{M}{r^2} m}_{F_{\text{гравит}}} dr = dH(r) \rightarrow \int_{R_3}^r \rightarrow$$

$$H(r) = -\gamma M m \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R_3} \right) = \gamma M m \frac{r - R_3}{r R_3} \approx \frac{\gamma M}{R_3^2} m z = m g h$$

$$\left. \begin{aligned} H_1(q) &= \frac{p^2}{2m} \\ H_2(q) &= m g z \end{aligned} \right\}$$

$$f(p, q) = C \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{mgz}{kT}}$$



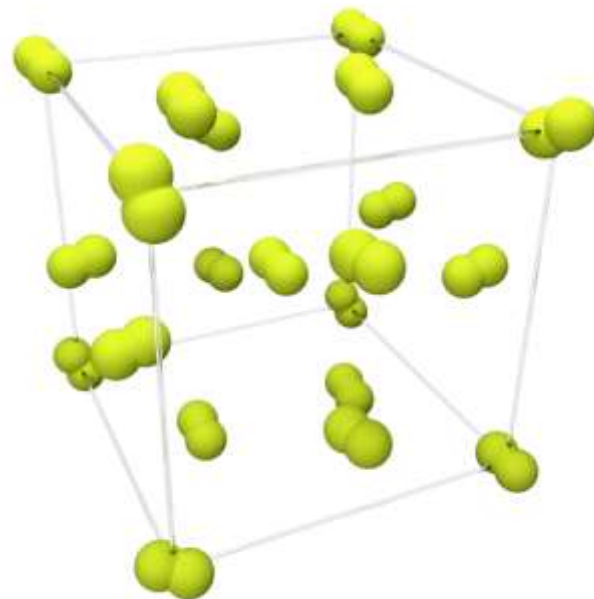
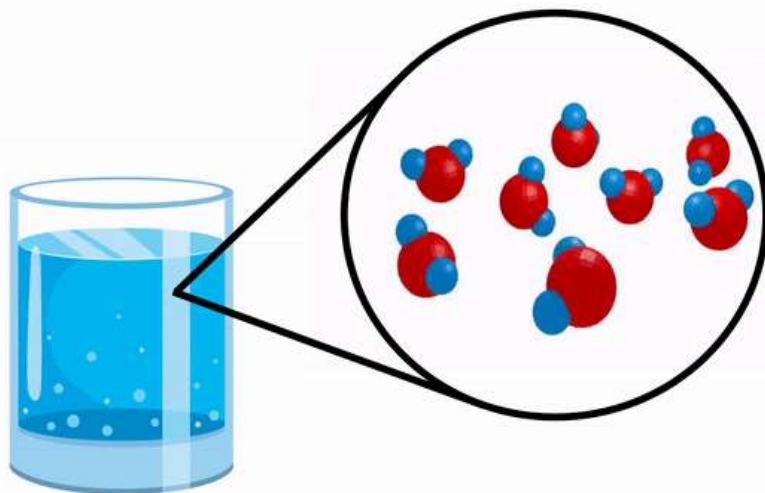
# Выводы

Что дают нам полученные результаты статистического рассмотрения ТДС.

- 1) позволяют вычислить более точные значения средней и среднеквадратичной скорости элементов системы, следовательно, и параметров состояния (например  $p$ ,  $T$ );
- 2) определить условия равновесного состояния ТДС как наиболее вероятного.
- 3) является теоретическим обоснованием начал **статистической термодинамики**.

В частности, равновесное состояние ТДС по параметру  $p(x,y,z)$  соответствует равномерному распределению элементов по объёму (среднее  $n(x,y,z)=\text{constant}$ ). Равновесное состояние по  $T(x,y,z)$ , соответствует равномерному распределению энергии по степеням свободы ТДС (по координатам соответствующего фазового пространства).

Спасибо за внимание!



# Полезные ссылки

1. Основы статистической физики (7 опытов)  
<https://www.youtube.com/playlist?list=PL1B0ABC56C7781840>
2. Фазовые превращения (6 опытов)  
<https://www.youtube.com/playlist?list=PL97A618CD0438CB24>