

при установлении термодинамического равновесия. Принцип минимума производства энтропии. Стационарный процесс, характеризуется тем, что скорость возникновения энтропии имеет минимальное значение при данных внешних условиях, препятствующих достижению системой равновесного состояния.

Лекция N15

Статистическое описание равновесных состояний. Функция распределения. Барометрическая формула. Распределение Больцмана. Принцип детального равновесия. Распределение Максвелла. Экспериментальная проверка распределения Максвелла. Фазовое пространство. Распределение Максвелла-Больцмана. Равновесные флуктуации. Статистическое обоснование 2 начала термодинамики. Формула Больцмана для статической энтропии.

Математическое отступление

$P(x_1 < x < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$ - вероятность, что ^{значение} x находится в пределах x_1 и x_2

Среднее значение: $\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot f(x) dx$

$f(x)$ - плотность распределения

Для $f(x)$ выполн. условие нормировки: $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1$

Распределение Гаусса: $f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}\right)$

Распределение Больцмана.

$$p = p_0 e^{\frac{mgz}{kT}} = p_0 e^{\frac{m_0 g z}{kT}} - \text{барометрическая формула}$$

$n = n_0 e^{\frac{W_n}{kT}}$ - распределение Больцмана по энергиям

где $k = \frac{R}{N_A}$ - постоянная Больцмана

$W_n = m_0 g z$ - потенциальная энергия молекул

$\langle W_n \rangle = \frac{\sum W}{N}$ - среднее значение потенциальной энергии молекул

$$\langle W_n \rangle = \frac{\sum W}{N} = kT$$

Распределение Максвелла.

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{W_k}{kT}} - \text{ф-ия плотности распределения молекул по скоростям}$$

Распределение молекул по абсолютному значению скорости.

$$F(v) = 4\pi v^2 \cdot f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} - \text{ф-я распределения молекул по абсолютным значениям скоростей}$$

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} - \text{наиболее вероятная скорость}$$

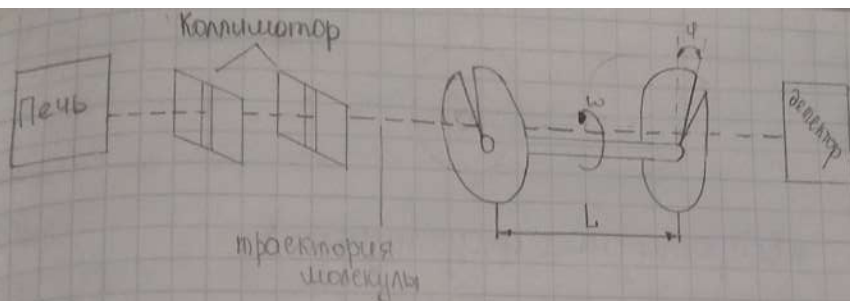
$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} - \text{среднее значение скорости}$$

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} - \text{средняя квадратичная скорость}$$

$$W_{\text{вер}} = \frac{kT}{2} - \text{наиболее вероятная кинетич. энергия при максимуме плотности распределения}$$

Экспериментальная проверка распределения

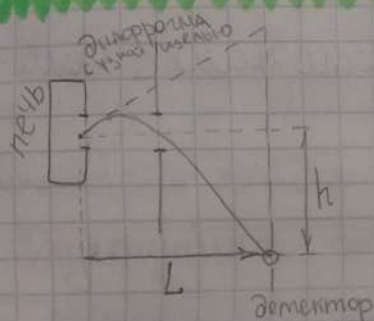
~ Экспериментальное подтверждение Лашиерта



Изменив угловую скорость ω , можно отбирать молекулы, имеющие определенную скорость, и по интенсивности судить об относительности содержания их в пучке

Т.е. удалось экспериментально проверить статистический закон распределения молекул по скоростям.

~ Эксперимент Этермана совместно с Вилсоном и Штерном



Изменяя датчик и регистрируя атомы, попадающих на детектор за единицу времени, можно составить зависимость интенсивности пучка от h , что даёт распределение по скоростям атомов.

Распределение Максвелла-Больцмана.

$$n_{ij}(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{W_{ij} + W_k}{kT}}$$

- распределение Максвелла-Больцмана (ф-я распределения в 6-мерном пространстве)

Замечание: Молекулы, имеющие недостаточную кинетическую

энергию, не могут подняться высоко \Rightarrow уменьшение их концентрации с высотой \Rightarrow температура неизменна

трации с высотой \Rightarrow температура неизменна

$$P(W_i) = \frac{1}{\Theta} \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right), \text{ где } \Theta = \sum_{i=1}^m \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right)$$

- распределение Больцмана для дискретных состояний

Равновесные флуктуации.

Флуктуации - случайные отклонения какого-либо параметра термодинамической системы от его среднего значения.

Возникает из-за хаотического теплового движения частиц системы

$$\Delta x = x - \langle x \rangle$$

$$\langle \Delta x \rangle = 0$$

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

$\sqrt{\langle (\Delta \varphi(x))^2 \rangle}$ - средняя квадратичная флуктуация

$\frac{\sqrt{\langle (\Delta \varphi(x))^2 \rangle}}{\langle \varphi(x) \rangle}$ - средняя квадратичная относительная флуктуация

Статистическое обоснование 2 начала термодинамики

$$S_2 - S_1 = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N = k \ln \left(\frac{p(V_2)}{p(V_1)} \right)$$

Статистический вес G макроскопического состояния - величина, численно равная кол-ву равновесных микросостояний

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}, \quad N_i - \text{число частиц в состоянии с номером } i$$

$S = k \ln G$ - формула Больцмана

Ответы на контрольные вопросы:

① Ф-ия распределения имеет ^{ориз.} смысл: отношение числа молекул, скорости которых лежат в определ. интервале скоростей, к общему числу молекул в единичном интервале скоростей.

Условие нормировки ф-ии распределения: $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1$

② $f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ - ф-я распределения молекул по скоростям

$$V_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} - \text{наиболее вероятная скорость}$$

$$\langle V \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} - \text{средняя скорость}$$

$$V_{\text{кв}} = \sqrt{\langle V^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} - \text{средняя квадратичная скорость}$$

③ $n = n_0 e^{-\frac{\mu g z}{kT}}$ - распределение Больцмана

$p = p_0 e^{-\frac{\mu g z}{RT}}$ - барометрическая формула

С возрастанием погружения появляется результирующая сила, действующая на отдельные элементы тела, направленная вертикально вверх.

④ Микросостояние системы — состояние системы, определяемое заданием координат и импульсов всех частей системы. Термодинамическая вероятность — кол-во возможных распределений частиц по состояниям.

Равновесие состояния термодинамич. системы, характер постоянными внешними условиями, неизменностью параметров и отсутствием в системе потоков.

Парадокс Гиббса возникает при изменении энтропии при смешении 2 идеальных газов. В статической физики энтропия неаддитивна; в классической — аддитивна.

⑤ Флуктуация — случайное отклонение какого-либо параметра термодин. системы от его среднего значения.

$$S = k \ln G, \text{ где } k - \text{постоян. Больцмана}$$

G — статистический вес

статистическое обоснование энтропии

2 макро термодинамики (статистический смысл): состояние термодинамич. системы может быть задано значением её параметров.