

*СТАТИСТИЧЕСКИЙ
МЕТОД ОПИСАНИЯ
МАКРОСИСТЕМ*

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

Молекулярная физика изучает системы, состоящие из очень большого числа частиц. Наиболее простой моделью системы многих частиц является идеальный газ. Эта система состоит из большого числа точечных материальных объектов с конечной массой, находящихся в состоянии непрерывного хаотического движения. Частицы не взаимодействуют друг с другом на расстоянии. При столкновении ведут себя как упругие шары.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

Наиболее близко свойствам идеального газа соответствуют обычные газы при условиях, не сильно отличающихся от нормальных. Простота модели идеального газа делает ее удобной для ознакомления с методами систем многих частиц. Различают три метода описания систем:

динамический,

термодинамический,

статистический.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

1. Динамический метод

Поведение каждой молекулы идеального газа подчиняется механическим законам движения и взаимодействия (если не учитывать волновых свойств молекул, что вполне допустимо для идеального газа). Естественно было ожидать, что и свойства всей системы должны следовать тем же механическим законам.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

Основной особенностью механических законов является их детерминированность, т.е. полная причинная обусловленность процессов. Так, например, второй закон Ньютона является строго детерминированным законом.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

Это проявляется в следующем: если известно выражение для силы, действующей на частицу, то значения ее координат и скорости в начальный момент времени полностью определяют траекторию ее движения, т.е. значения координат и скорости в любой момент времени. Всё последующее поведение частиц обусловлено (является следствием) начальными условиями.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

Способ описания системы, когда в любой момент времени известны координаты и скорости всех частиц ее составляющих, называется *динамическим*. Он успешно применяется для описания систем, состоящих из небольшого числа частиц (например, для Солнечной системы).

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

Применение динамического способа описания к идеальному газу, сводилось бы к определению координат и скоростей всех его молекул ($2,7 \cdot 10^{19}$ в 1 см^3) в какой-то момент времени. Эта задача в настоящее время является технически невыполнимой.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

Но не в этом заключается принципиальная невозможность применения динамического способа описания к молекулярным системам.

Оказывается, что полная информация о значениях координат и скоростей всех частиц в какой-то момент времени является бесполезной и не может быть использована для теоретического анализа поведения системы в целом. Дело в том, что молекулы газа при нормальных условиях испытывают примерно 10^9 столкновений в секунду, при которых происходит изменение скоростей молекул. Поэтому система, состоящая из большого числа частиц, очень скоро «забывает» свое начальное состояние.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

Кроме того, динамический способ описания поведения системы позволяет ей вернуться самостоятельно без внешнего воздействия в первоначальное состояние. Например, газ расширился и занял большой объем. С динамической точки зрения ничто не мешает ему самопроизвольно сжаться до первоначального объема. Однако самопроизвольного сжатия еще никогда не наблюдалось. Все это указывает на то, что для описания молекулярной системы, состоящей из очень большого числа частиц, следует искать другие методы описания.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

2. Термодинамический метод.

Систему многих частиц можно рассматривать, не интересуясь ее внутренней структурой и характером движения частиц. При таком подходе используют характеристики, относящиеся ко всей системе в целом. Например, идеальный газ в состоянии равновесия характеризуется *объемом, давлением и температурой*. Эти характеристики относятся к системе в целом и называются макроскопическими.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

Экспериментальные исследования устанавливают связь между этими величинами (уравнение состояния). Теория строится на основании общих законов (три начала термодинамики). Такой метод изучения систем многих частиц называется термодинамическим. Он характеризуется своей общностью и позволяет изучать явления без знания их внутренних механизмов. Термодинамический метод успешно применяется при изучении сложных систем.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

3. Статистический метод.

Статистический метод описания в известной степени является обобщением двух предыдущих: динамического и термодинамического. В его основе лежат следующие представления:

- свойства системы в целом определяются свойствами и характером движения частиц, ее составляющих;
- в силу многочисленности частиц и большого числа столкновений их поведение носит случайный характер;
- поведение системы в целом необходимо описывать не совокупностью координат и скоростей частиц, а усредненными характеристиками (средняя энергия, средняя плотность и т.д.).

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

При сопоставлении этих усредненных характеристик с термодинамическими соотношениями выясняется смысл микроскопических параметров системы. Так, например, оказалось, что абсолютная температура пропорциональна средней кинетической энергии поступательного движения молекул.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

Закономерности, получаемые статистическим методом, называются вероятностными, или статистическими. Для их получения строится модель изучаемой системы.

Статистический метод в физике имеет широкое применение по двум причинам:

- большинство физических систем имеют огромное число частиц;
- поведение микрочастиц описывается статистическими закономерностями.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ

МАКРОСИСТЕМ

- Основа статистического метода – теория вероятностей.

Исходным понятием теории вероятностей является понятие **события** - появления или не появления какого-либо признака в системе.

События делятся на:

- *достоверные*
- *невозможные*
- *возможные (случайные)*

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

Математическое определение вероятности:

вероятность какого-либо события – это предел, к которому стремится отношение числа случаев, приводящих к осуществлению события, к общему числу случаев, при бесконечном увеличении последних:

$$P = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n'}{n}$$

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

$$P = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n'}{n}$$

Здесь n' – число раз, когда событие произошло, а n – общее число опытов. Отсюда следует, что P может принимать значения от нуля до единицы.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

Вероятность появления непрерывной случайной величины x в малом интервале ее значений от x до $x+dx$ зависит от выбранного значения x и ширины интервала dx . Таким образом, вероятность появления случайной величины dP может быть представлена

$$dP = f(x)dx, \text{ где}$$

$f(x)$ - функция распределения

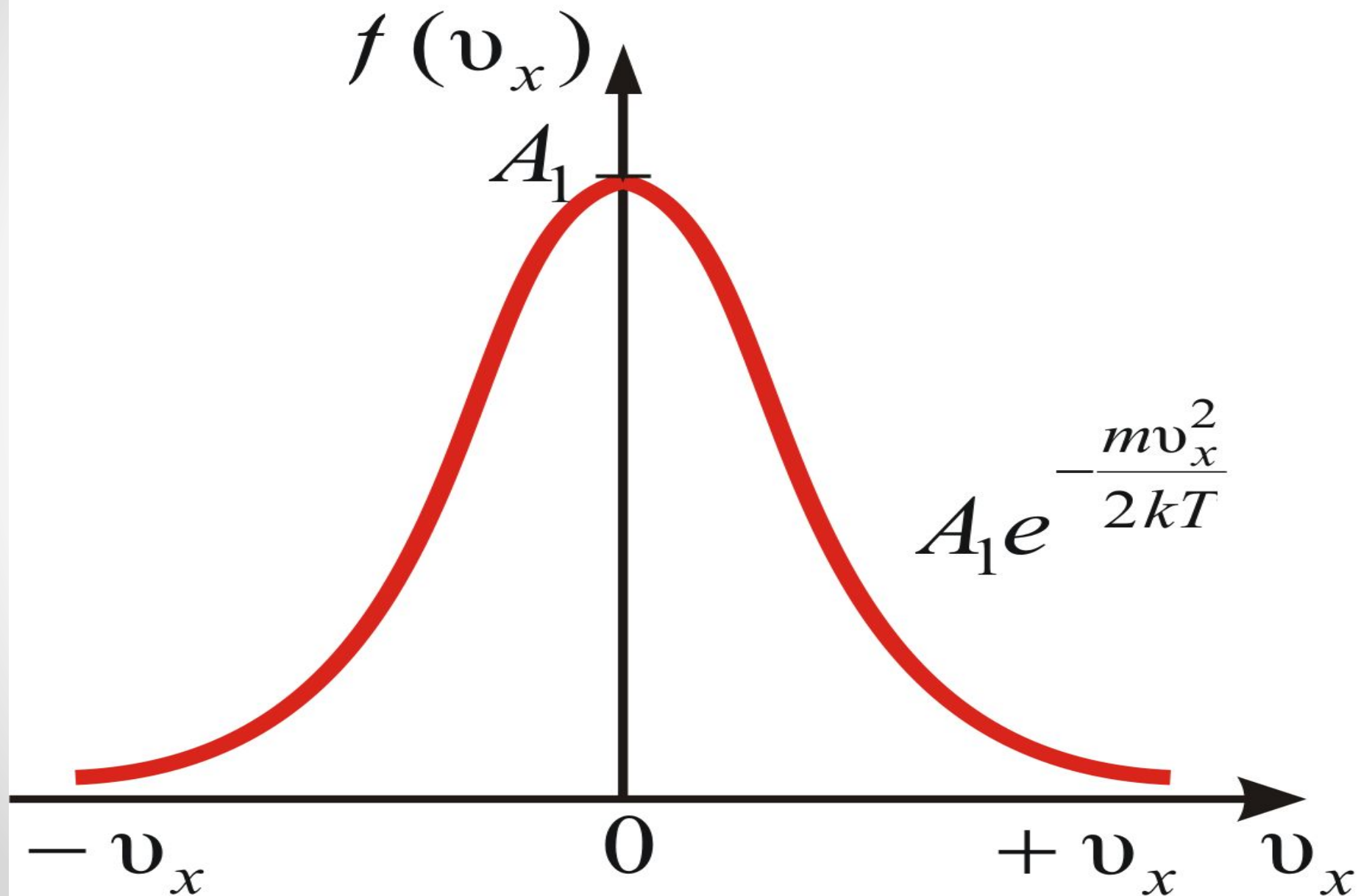
СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

Таким образом, функция

$f(x) = \frac{dP}{dx}$ - это плотность

вероятности, т.е. от нее
зависит характер
распределения вероятности
появления величины x .

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ



СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ МАКРОСИСТЕМ

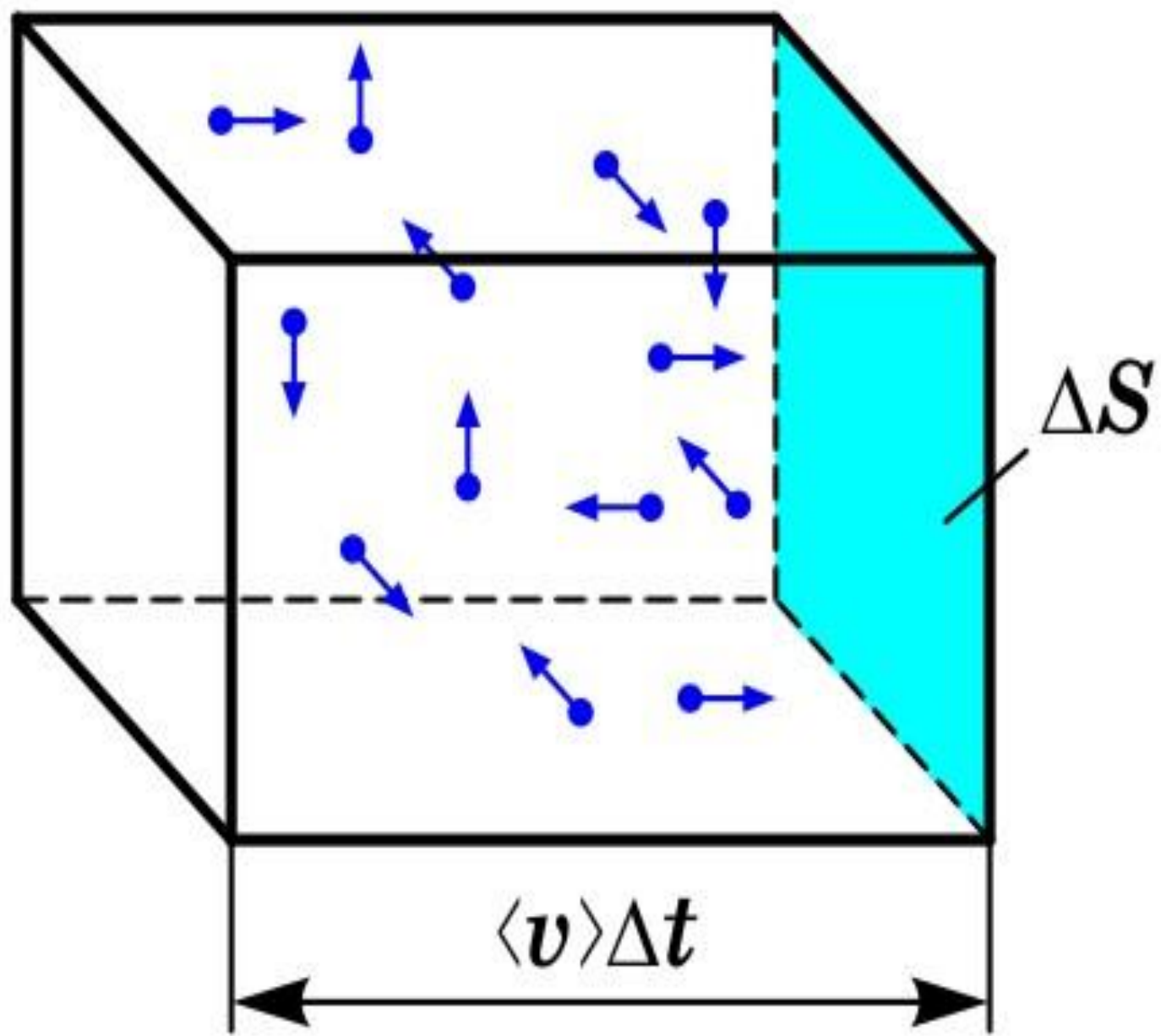
*Функция распределения
подчиняется условию
нормировки (нормируется на
единицу):*

$$\int f(x)dx=1$$

*по всей
области определения*

Понятие о распределении молекул газа по скоростям

- Определить распределение молекул по скоростям вовсе не значит, что нужно определить число молекул, обладающих той или иной заданной скоростью. Ибо число молекул, приходящихся на долю каждого значения скорости равно нулю. Вопрос должен быть поставлен так: «Сколько молекул обладает скоростями, лежащими в интервале, включающем заданную скорость».



Понятие о распределении молекул газа по скоростям

Нам необходимо знать: **скольکو молекул обладает скоростями, лежащими в интервале, включающем заданную скорость?**

Так всегда ставятся статистические задачи.

Например: на переписи населения, когда указывается возраст **18 лет** – это не значит, что 18 лет, 0 часов, 0 минут. Эта цифра свидетельствует, что возраст лежит в интервале от **18 до 19 лет**.

Понятие о распределении молекул газа по скоростям

Мы будем искать число частиц (Δn) скорости которых лежат в определённом интервале значения скорости Δv (т.е. от v до $v+\Delta v$).

Здесь Δn – *число благоприятных молекул*, попавших в этот интервал.

Очевидно, что в единице объёма *число таких благоприятных молекул тем больше, чем больше Δv .*

Понятие о распределении молекул газа по скоростям

Ясно так же, что Δn должно быть пропорционально концентрации молекул (n).

Число Δn зависит и от самой скорости, так как в одинаковых по величине интервалах, но при разных абсолютных значениях скорости, число молекул будет различным.

Смысл сказанного легко понять из простого примера: неодинаково, число людей в возрасте от 20 до 21 года и от 90 до 91 года.

Итак

$$\Delta n = f(v)n\Delta v$$

Понятие о распределении молекул газа по скоростям

$$\Delta n = f(v)n\Delta v$$

Здесь **$f(v)$** – **функция распределения** молекул по скоростям,
 n – концентрация молекул

Δv - интервал значений скоростей.

Перейдя к пределу, получим

$$dn = f(v)n dv$$

Физический смысл $f(v)$ в том, что это отношение числа молекул, скорости которых лежат в определенном интервале скоростей, к общему числу молекул в единичном интервале скоростей:

$$f(v) = \frac{dn}{n}$$

Понятие о распределении молекул газа по скоростям

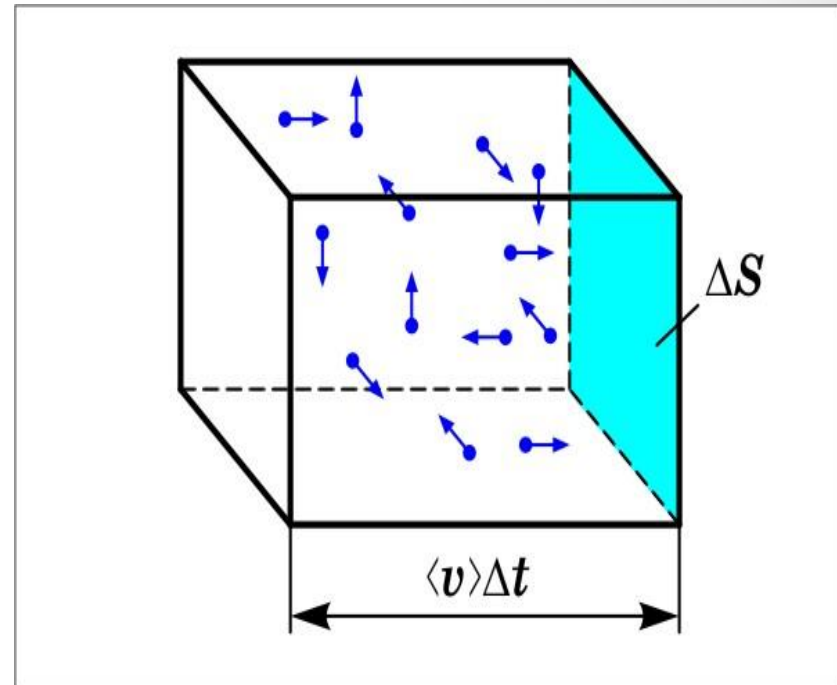
Таким образом, $f(v)$ имеет смысл **вероятности**, то есть показывает, какова **вероятность** любой молекулы газа в единице объёма иметь скорость, заключённую в единичном интервале, включающем заданную скорость v .

В данном случае $f(v)$ называют **плотностью вероятности**.

Функция распределения Максвелла

Пусть имеется n тождественных молекул, находящихся в состоянии беспорядочного теплового движения при определенной температуре. После каждого акта столкновения между молекулами, их скорости меняются случайным образом.

В результате невообразимо большого числа столкновений устанавливается стационарное равновесное состояние, когда число молекул в заданном интервале скоростей сохраняется постоянным.



В результате каждого столкновения проекции скорости молекулы испытывают случайное изменение на Δv_x , Δv_y , Δv_z , причем изменения каждой проекции скорости независимы друг от друга.

Найдем в этих условиях, каково число частиц dn из общего числа n имеет скорость в интервале от v до $v + dv$

При этом мы не можем ничего определенного сказать о точном значении скорости той или иной частицы v_i , поскольку за столкновениями и движениями каждой из молекул невозможно проследить ни в опыте, ни в теории. Такая детальная информация вряд ли имела бы практическую ценность.

Распределение молекул идеального газа по скоростям впервые было получено знаменитым английским ученым Дж. Максвеллом в 1860 году с помощью методов теории вероятностей.



Максвелл Джеймс Клерк

(1831 – 1879) –

английский физик.

Работы посвящены

электродинамике,

молекулярной физике, общей статике,

оптике, механике, теории упругости. Установил

статистический закон, описывающий распределение

молекул газа по скоростям.

Вывод формулы функции распределения

молекул по скоростям см. Иродов И.Е.

«Физика макросистем» или И.В.

Савельева «Курс физики» (т. 1).

Получим функцию распределения Максвелла, воспользовавшись каноническим распределением Гиббса:

$$dP = A e^{-\frac{E}{kT}} dV, \text{ где}$$

k – постоянная Больцмана

E – полная энергия частицы

A – положительная постоянная, которая зависит от

природы частиц и T

dV – фазовый объем

Если система находится в равновесном состоянии, то вероятность того, что частица обладает энергией в интервале от E до $E+dE$ зависит от полной энергии частицы и величины образованного объема dV

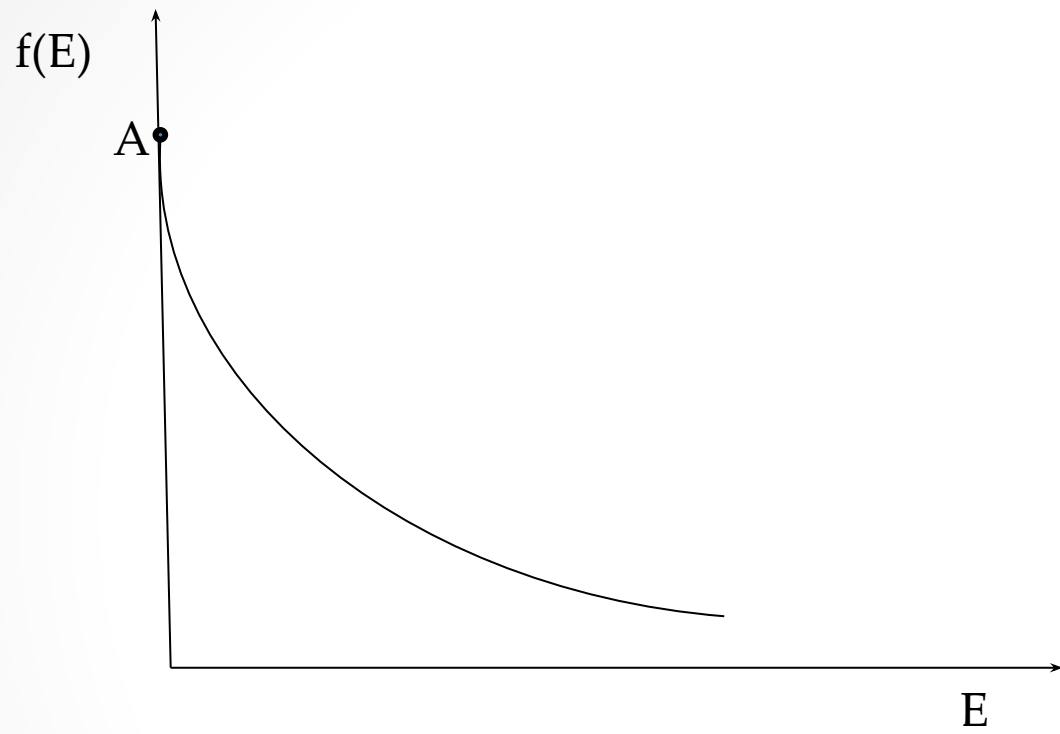
С точки зрения классической механики состояние системы N частиц задается $6N$ переменными – координатами и, например, компонентами скоростей всех ее частиц. Значения этих переменных можно откладывать по осям абстрактной 6 – мерной системы координат. Вводимое таким образом пространство получило название фазового.

Фазовый объем – это объем, занимаемый частицами в воображаемом 6 – мерном пространстве:

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

Из закона Гиббса можно получить функцию распределения Гиббса:

$$f(E) = \frac{dP}{dV} = A e^{-\frac{E}{kT}}$$



$$dP = A e^{-\frac{E}{kT}} dV$$

$$f(E) = \frac{dP}{dV} = A e^{-\frac{E}{kT}}$$

В законе Гиббса полная энергия $E = E_{\text{к}} + E_{\text{п}}$

Т.к. вероятность одновременного наступления нескольких независимых событий есть произведение вероятностей, то

$$dP = dP_1 dP_2 dP_3 dP_4$$

$$dP = dP_1 dP_2 dP_3 dP_4$$

где

$$dP_1 = A_1 e^{-\frac{mv_x^2}{kT}} dv_x - \text{вероятность того, что проекция скорости частицы на ось } X \text{ лежит в интервале от } v_x \text{ до } v_x + dv_x$$

$$dP_2 = A_2 e^{-\frac{mv_y^2}{kT}} dv_y - \text{вероятность того, что проекция скорости частицы на ось } Y \text{ лежит в интервале от } v_y \text{ до } v_y + dv_y$$

$$dP_3 = A_3 e^{-\frac{mv_z^2}{kT}} dv_z - \text{вероятность того, что проекция скорости частицы на ось } Z \text{ лежит в интервале от } v_z \text{ до } v_z + dv_z$$

• $dP_4 = A_4 e^{-\frac{E_{\text{п}}}{kT}} dx dy dz$ - вероятность обнаружить частицу с потенциальной энергией $=0$

Для идеального газа такая вероятность $=1$

Найдем константу A_1 , используя условие нормировки:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A_1 e^{-\frac{mv_x^2}{kT}} dv_x = 1$$

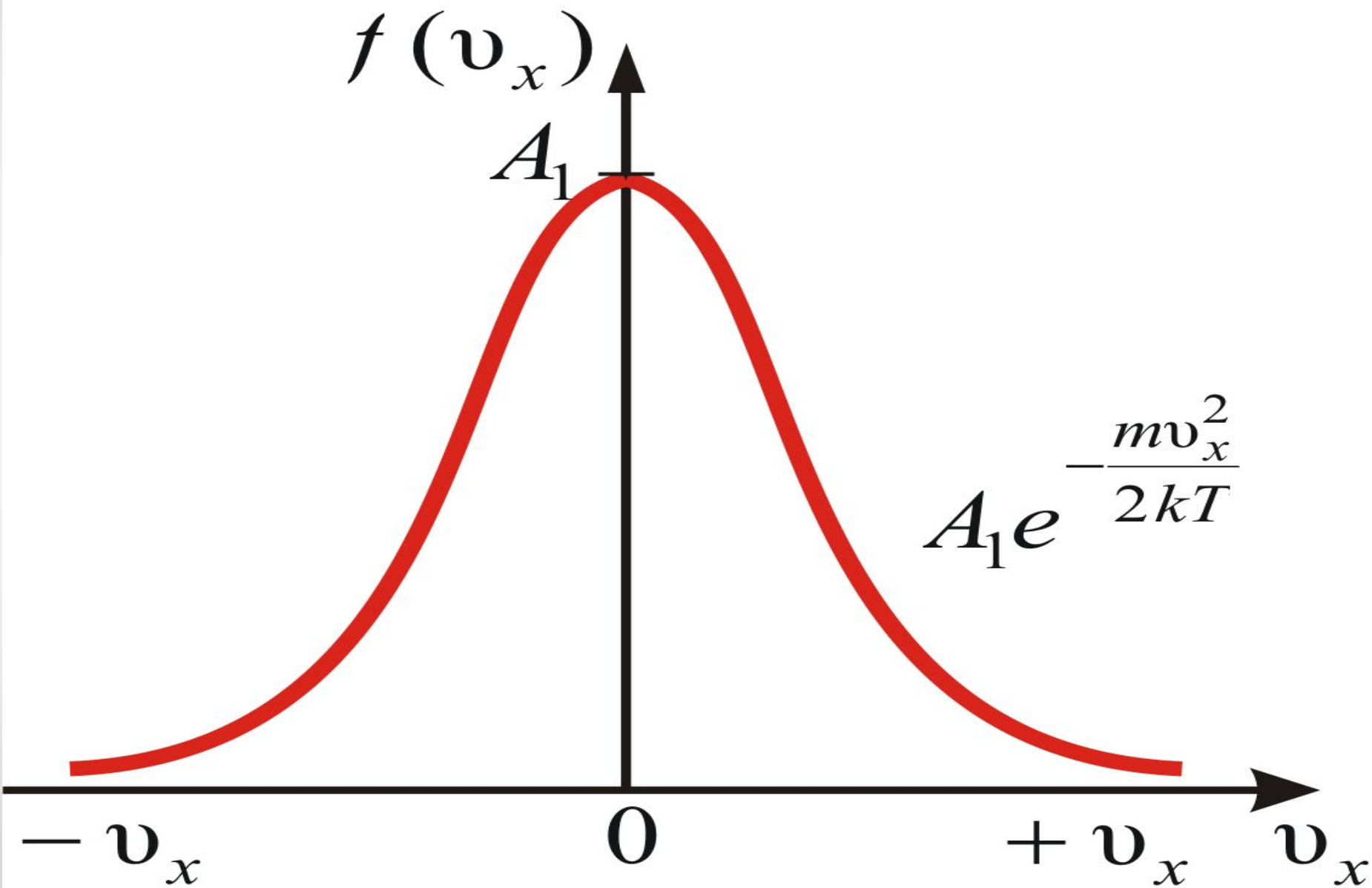
$$A_1 \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} = 1$$

Откуда

$$A_1 = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$$

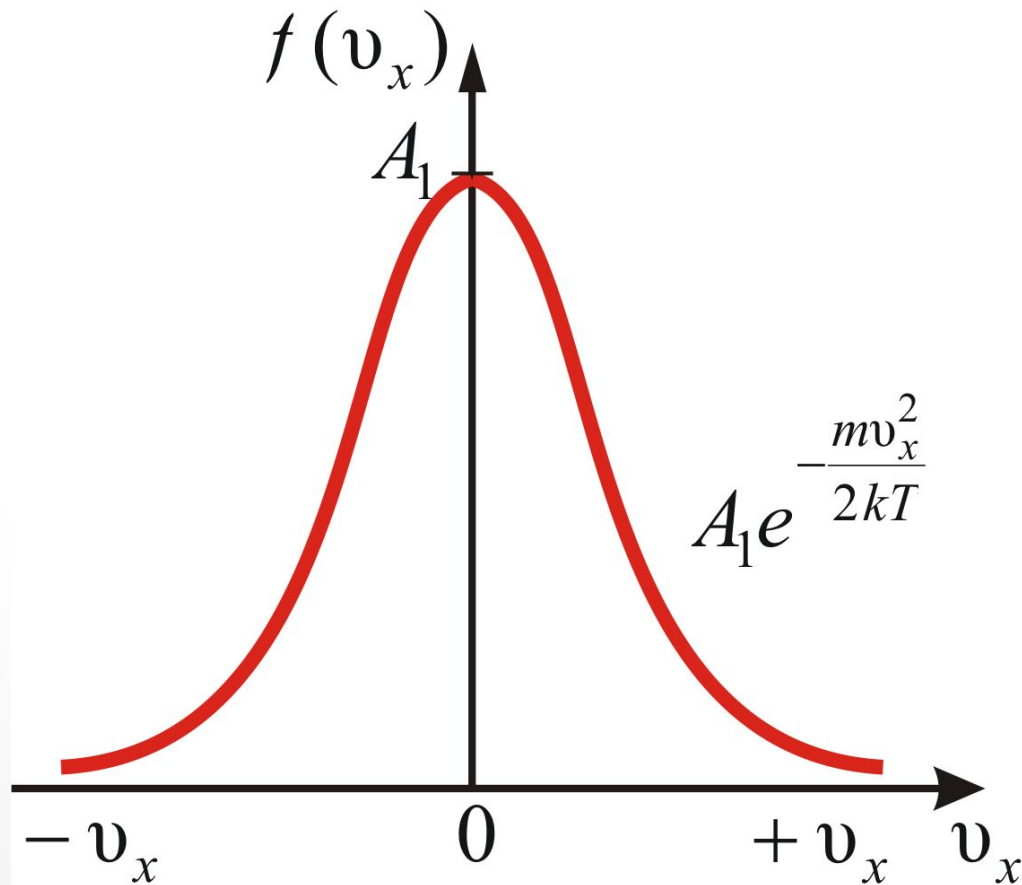
•
Тогда

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{kT}}$$



Видно, что доля молекул со скоростью $v_x \neq 0$ равна нулю.

При $v_x = 0$, $f(v_x) = A_1$
(в этом физический смысл постоянной A_1).



Приведённое выражение и график

справедливы для *распределения молекул газа*

по x-ым компонентам скорости. Очевидно,

что и по *y-ым* и *z-ым* компонентам скорости

также можно получить:

$$\frac{dn_y}{ndv_y} = A_1 e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} \quad \text{И} \quad \frac{dn_z}{ndv_z} = A_1 e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} .$$

Вероятность того, что скорость молекулы одновременно удовлетворяет трём условиям: x – компонента скорости лежит в интервале от v_x до $v_x + dv_x$;
 y – компонента, в интервале от v_y до $v_y + dv_y$;
 z – компонента, в интервале от v_z до $v_z + dv_z$ будет равна *произведению вероятностей каждого из условий (событий) в отдельности*:

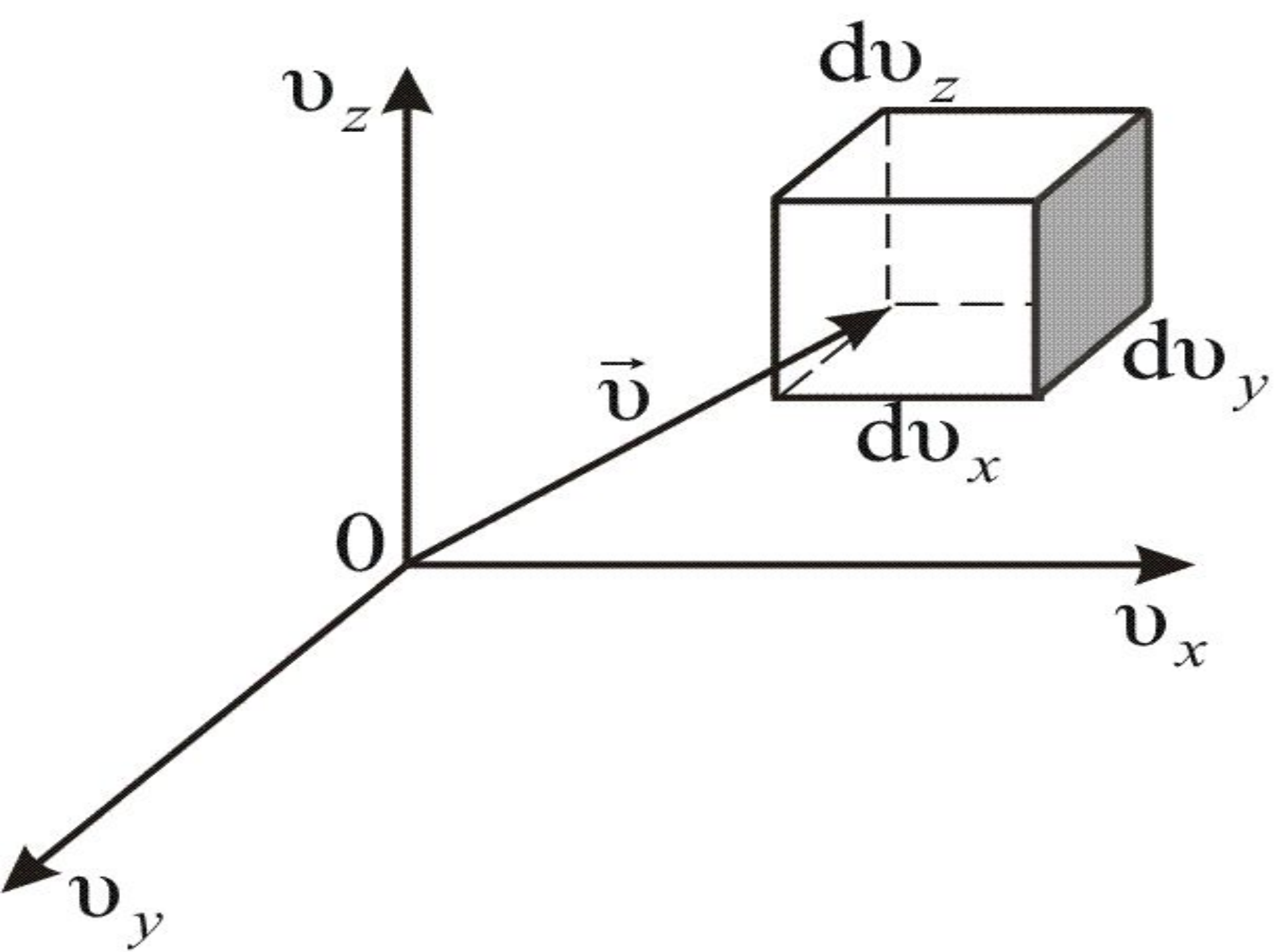
$$\frac{dn_{xyz}}{n} = A_1^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z,$$

где $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

Или

$$dn_{xyz} = \frac{n}{\pi^{3/2}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z.$$

Этой формуле можно дать геометрическое истолкование: dn_{xyz} – это число молекул в параллелепипеде со сторонами dv_x , dv_y , dv_z , то есть в объёме $dV = dv_x dv_y dv_z$ (рисунок 2.4), находящемся на расстоянии v от начала координат в пространстве скоростей.



Значит распределение Максвелла

характеризует распределение молекул

по значениям кинетической энергии

(то есть показывает, какова

вероятность при данной температуре

иметь именно такое значение

кинетической энергии).

Рассмотрим *пределы применимости классического описания распределения частиц по скоростям.*

Для этого воспользуемся **соотношением неопределенностей Гейзенберга.**

Согласно этому соотношению координаты и импульс частицы не могут одновременно иметь определенное значение. Классическое описание возможно, если выполнены условия:

$$\Delta x \Delta P_x \gg h, \quad \Delta y \Delta P_y \gg h, \quad \Delta z \Delta P_z \gg h.$$

•

Здесь $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с

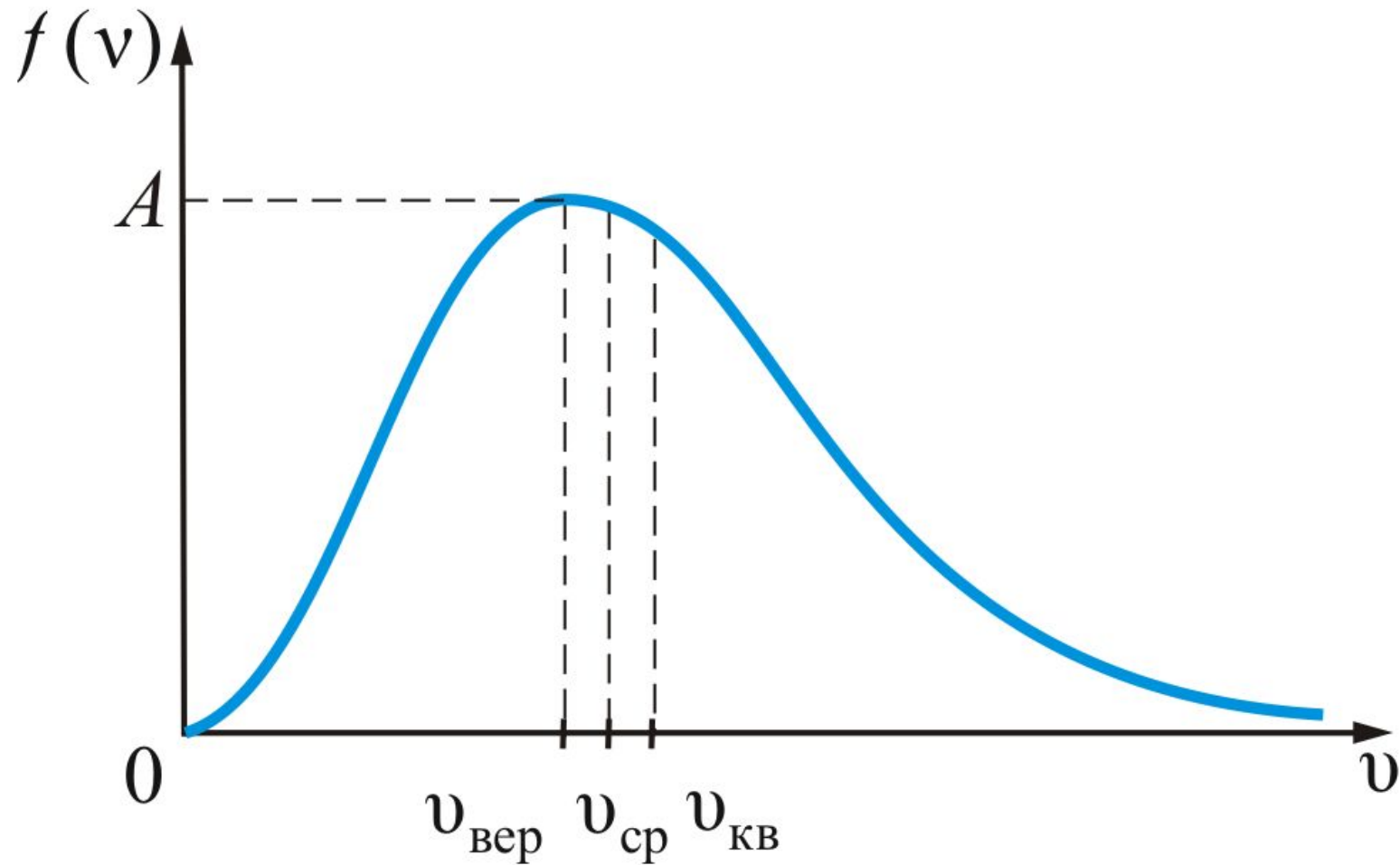
фундаментальная константа (постоянная Планка), определяющая масштаб квантовых (микроскопических процессов).

Таким образом, **если частица находится в**
 $\Delta x \Delta y \Delta z \gg h^3 / P^3$
объеме , то в этом случае
возможно описание ее движения на основе
законов классической механики.

*Наиболее вероятная, среднеквадратичная и
средняя арифметическая скорости молекул
газа*

Рассмотрим, как изменяется с абсолютной величиной скорости число частиц, приходящихся на единичный интервал скоростей, при единичной концентрации частиц.

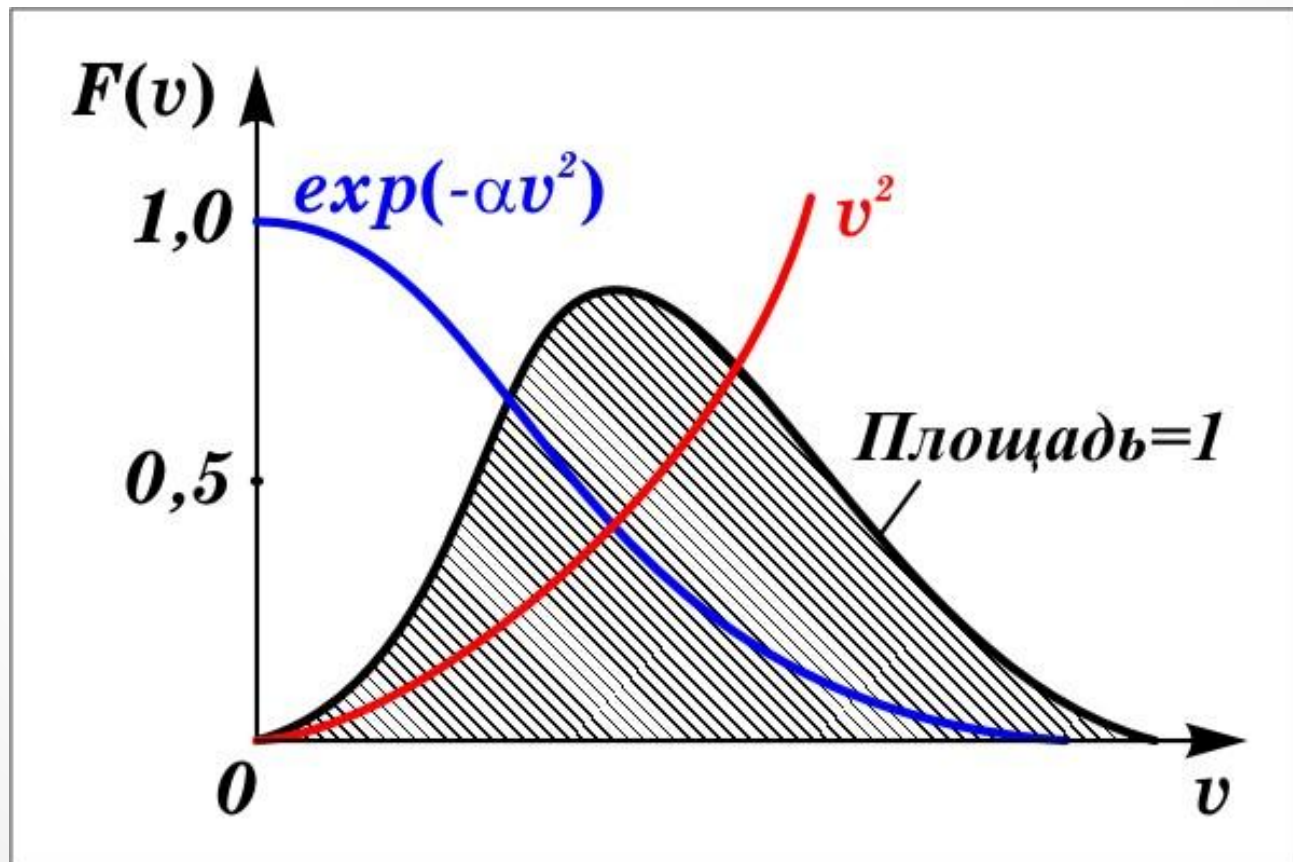
График функции распределения Максвелла приведен на рис. 2.7.



$$f(v) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Из графика видно, что при «малых» v , т.е. при $\left(\frac{mv^2}{2kT} \ll 1\right)$ имеем $f(v)$; затем $f(v)$

достигает максимума A и далее экспоненциально спадает $f(v) \sim e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$



Величина скорости, на которую

приходится **максимум** зависимости $f(v)$
называют наиболее вероятной

скоростью. Величину этой скорости

найдем из условия равенства нулю

производной $\frac{df(v)}{dv} = 0$

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

– наиболее вероятная скорость одной молекулы.

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kN_A T}{mN_A}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

для одного моля газа:

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

ИСПОЛЬЗУЯ СООТНОШЕНИЕ :

$$\frac{mv_{\text{KB}}^2}{2} = \frac{3}{2}kT$$

$$v_{\text{KB}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \text{ для одной молекулы.}$$

$$v_{\text{KB}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \text{ для одного моля газа.}$$

Средняя арифметическая скорость — $v_{\text{ср}}$

$$v_{\text{ср}} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} v n \cdot f(v) dv,$$

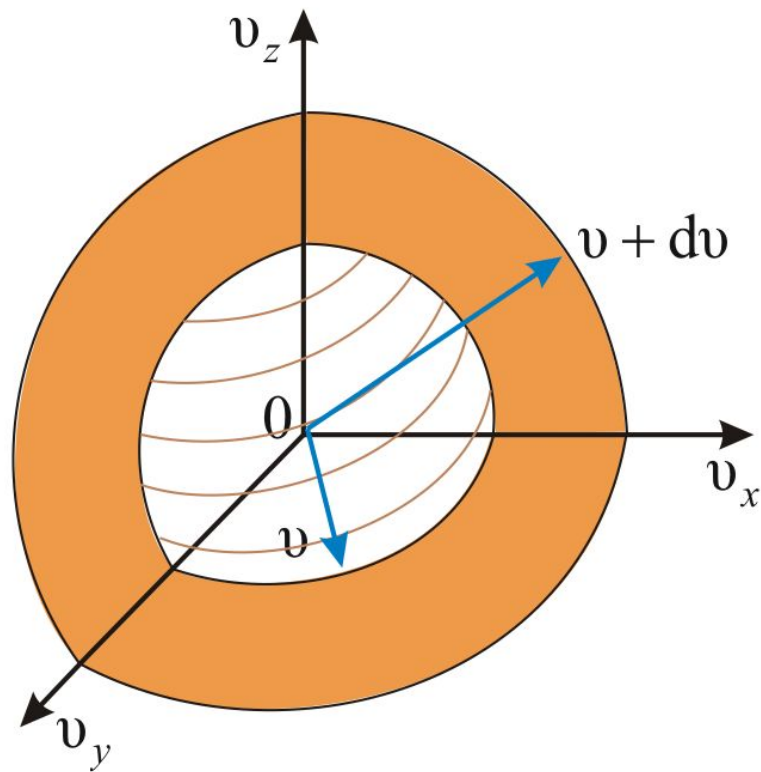
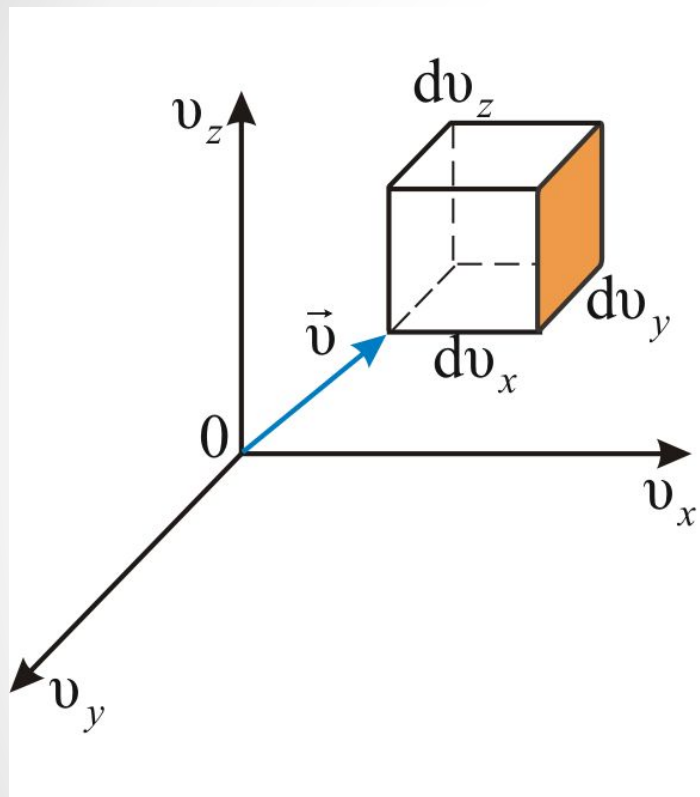
где $n f(v) dv = dn$ — число молекул со скоростью от v до $v + dv$. Если подставить сюда $f(v)$ и вычислить, то получим:

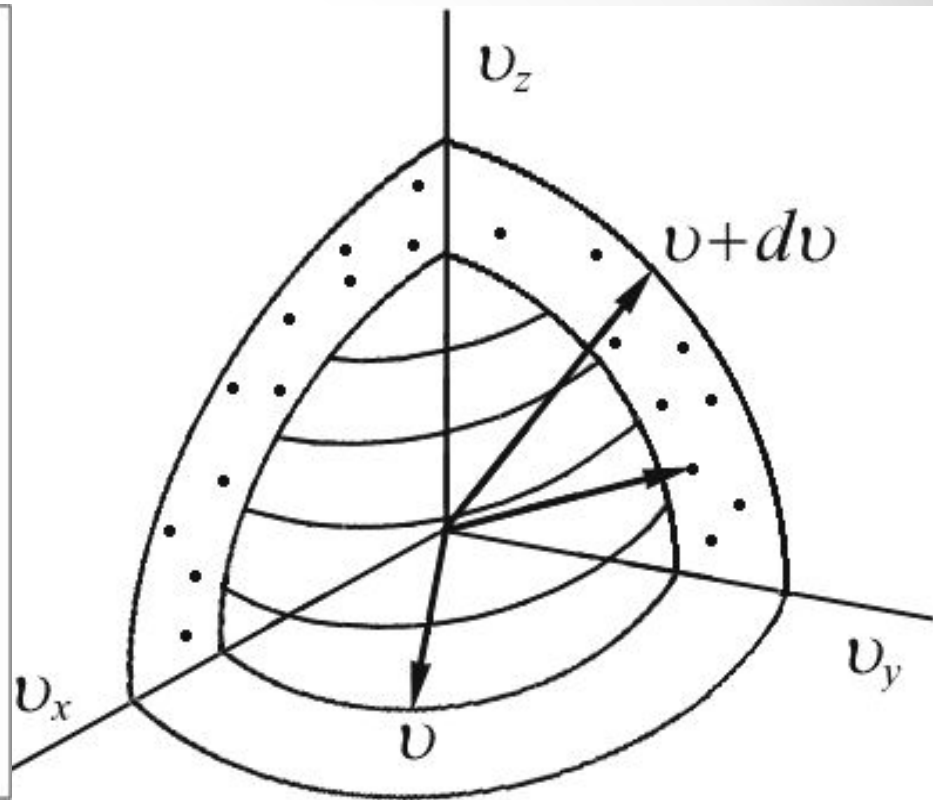
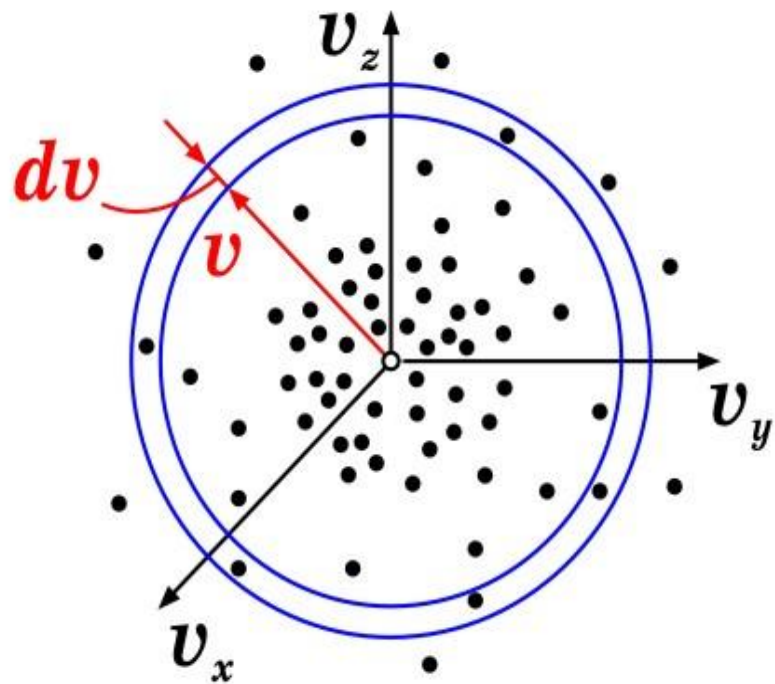
$$v_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx \sqrt{\frac{2,25kT}{m}} \quad \text{— для одной молекулы.}$$

$$v_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \approx \sqrt{\frac{2,25RT}{\mu}} \quad \text{— для одного моля газа.}$$

Величина (dn_{xyz}) не может зависеть от направления вектора скорости. Поэтому надо получить функцию распределения молекул по скоростям независимо от их направления, то есть по абсолютному значению скорости.

Если собрать вместе все молекулы в единице объёма, скорости которых заключены в интервале от v до $v + dv$ по всем направлениям, и выпустить их, то они окажутся через одну секунду в шаровом слое толщиной dv и радиусом v (см. рисунок).





Этот шаровой слой складывается из тех параллелепипедов, о которых говорилось выше.

Объём этого шарового слоя:

$$d\Omega = 4\pi v^2 dv$$

Общее число молекул в слое:

$$dn = \frac{n}{\pi^{3/2}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\Omega.$$

Отсюда следует **закон Максвелла –
распределение молекул по абсолютным
значениям скоростей:**

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv, \quad (2.3.3)$$

где $\frac{dn}{n}$ – **доля всех частиц** единичного объёма, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$.

При $dv = 1$ получаем **плотность вероятности**, или **функцию распределения молекул по скоростям**:

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

Эта **функция обозначает долю молекул единичного объёма газа, абсолютные скорости которых заключены в единичном интервале скоростей, включающем данную скорость.**

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

$$f(v) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2.$$

Обозначим
получим: $A = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}}$, тогда

$$f(v) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2.$$

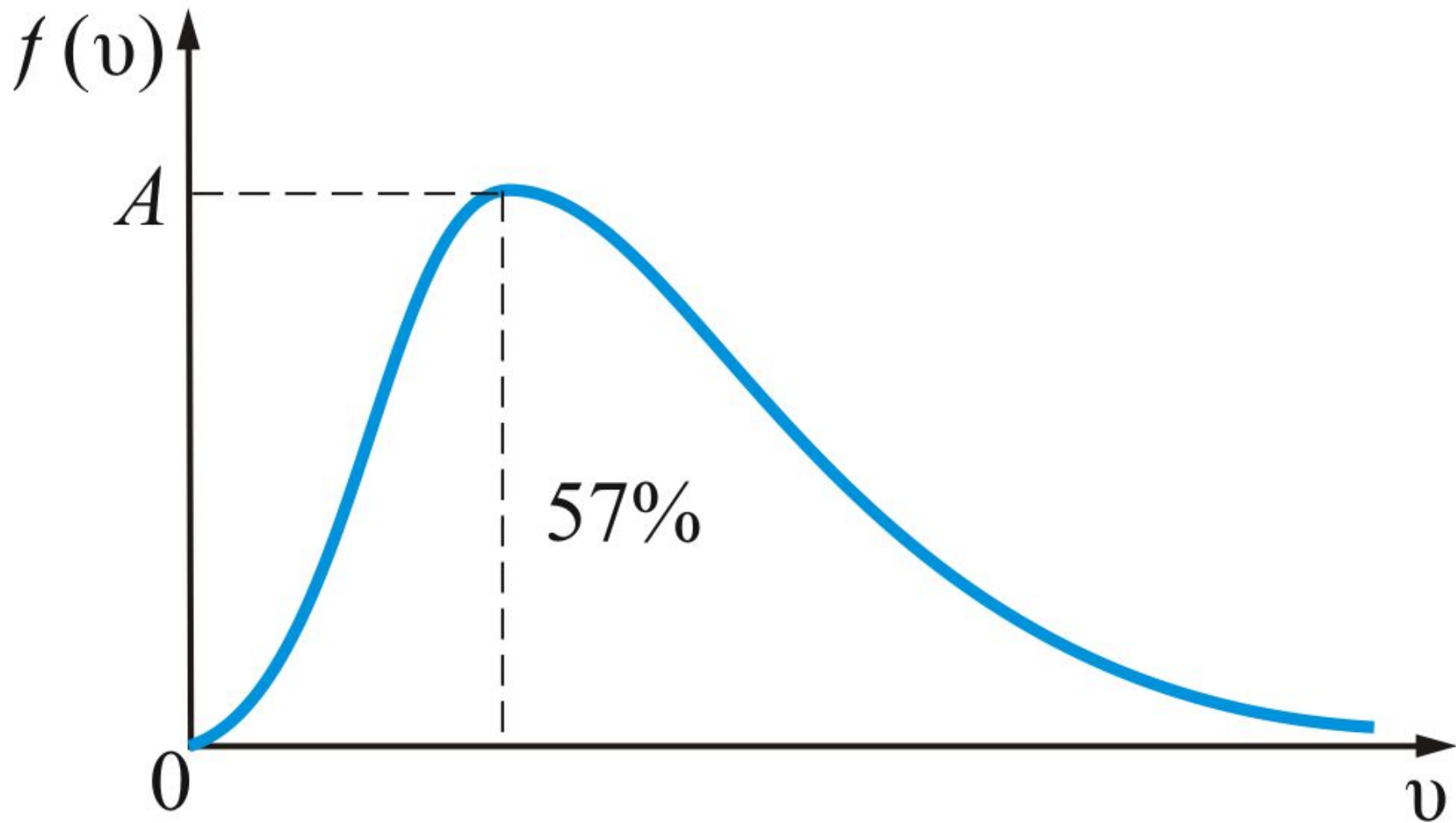


Рисунок 2.6

$$f(v) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Выводы:

$$f(v) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2.$$

- Вид распределения молекул газа по скоростям, для каждого газа зависит от рода газа (m) и от параметра состояния (T). Давление P и объём газа V на распределение молекул не влияют.

- В показателе степени стоит отношение кинетической энергии, соответствующей данной скорости v к средней энергии теплового движения молекул при данной температуре:

$$\frac{mv^2}{2kT}$$

Значит **распределение Максвелла**

характеризует распределение молекул по

значениям кинетической энергии (то есть

показывает, какова вероятность при данной

температуре иметь именно такое значение

кинетической энергии).

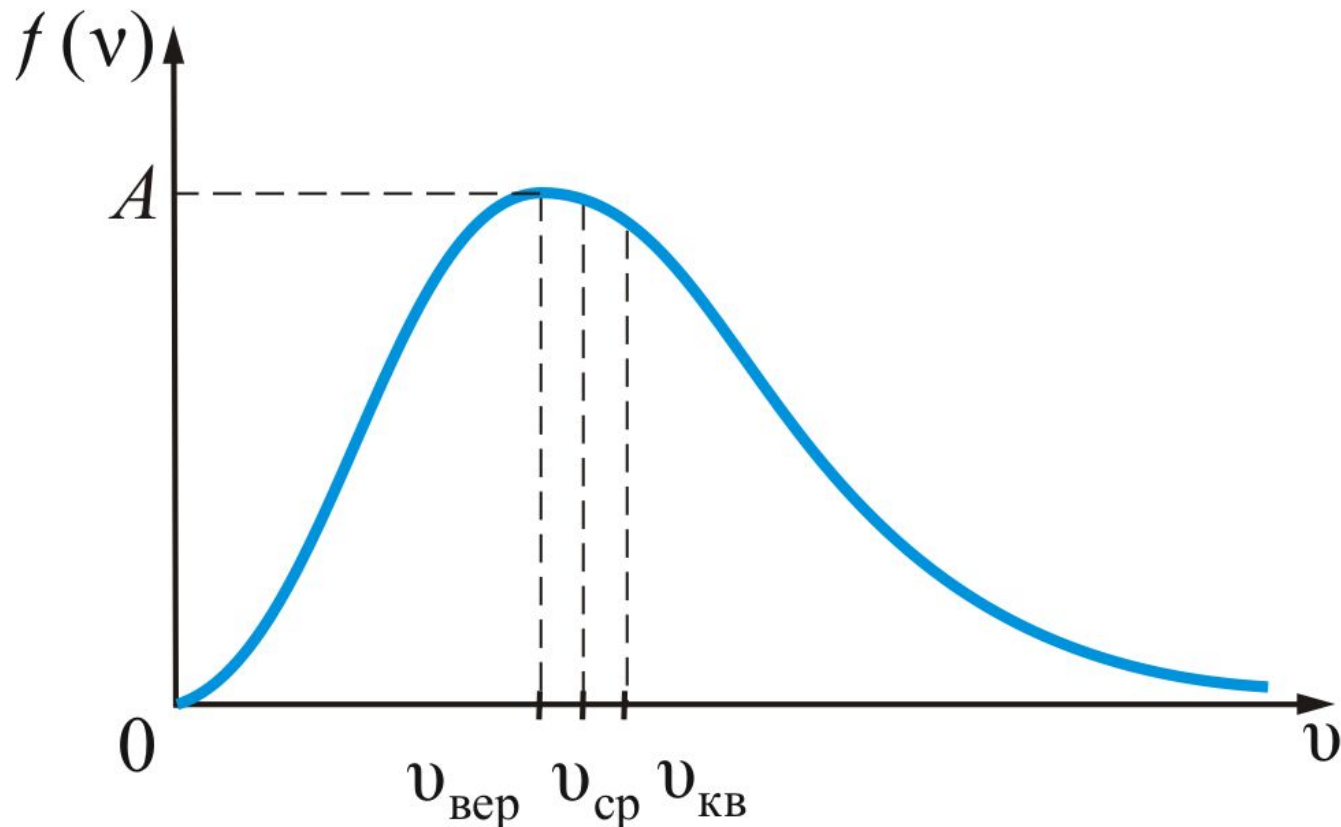
Полезно знать, что

$$\frac{v_{KB}}{v_{вер}} = 1,22$$

$$\frac{v_{ср}}{v_{вер}} = 1,13;$$

$$v_{вер}$$

$$v_{вер}$$



Формула Максвелла для относительных скоростей

Для решения многих задач удобно использовать формулу Максвелла, где скорость выражена в относительных единицах.

Относительную скорость обозначим через u :

$$u = \frac{v}{v_{\text{вер}}},$$

где

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\frac{dn}{n du} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2$$

Формула Максвелла для относительных скоростей

Это уравнение универсальное.

В таком виде функция распределения не зависит ни от рода газа, ни от температуры

(рис. 2.8).

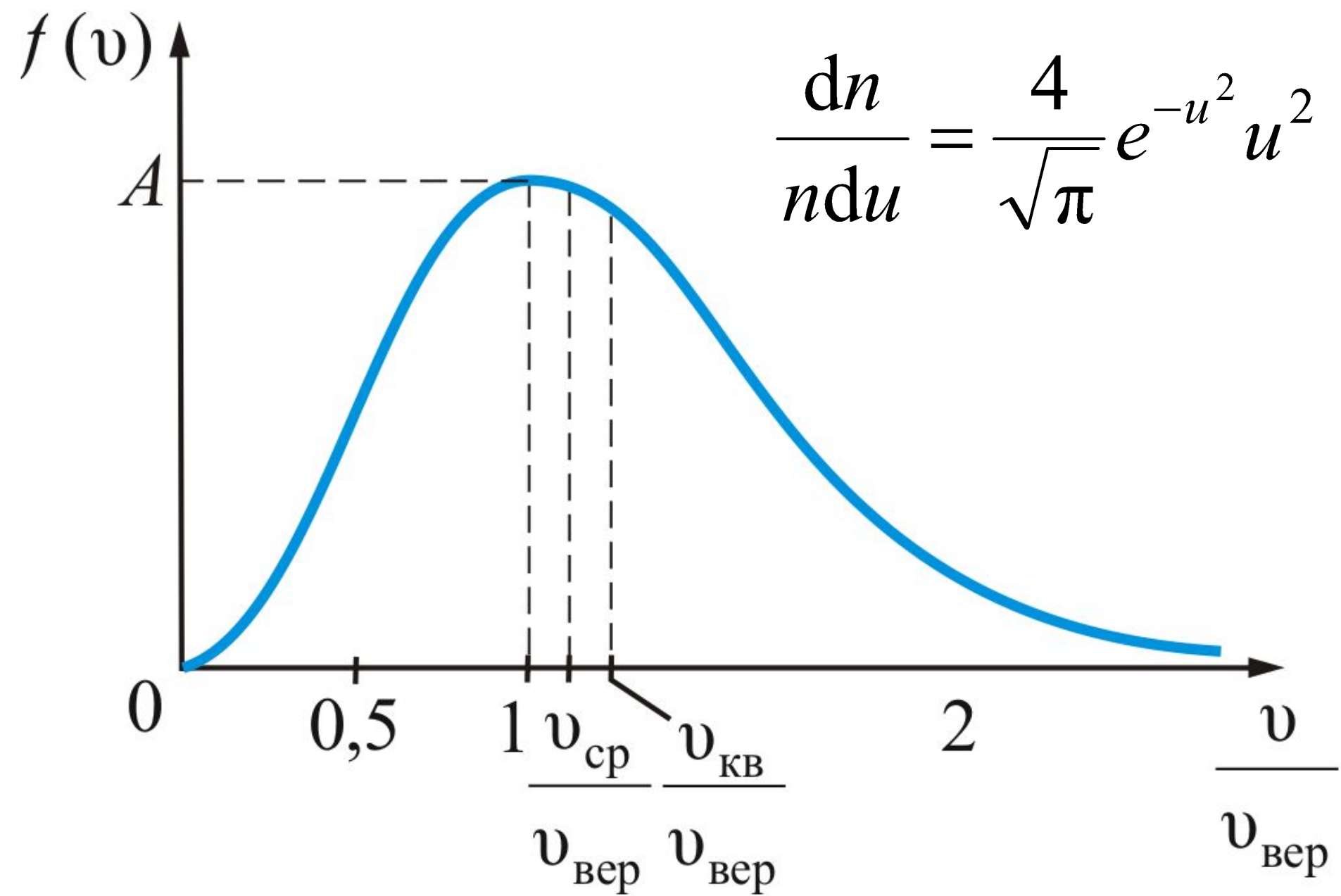


Рисунок 2.8

*Зависимость функции распределения
Максвелла от массы молекул
и температуры газа*

$$m_3 < m_2 < m_1$$

$$T_1 < T_2 < T_3$$

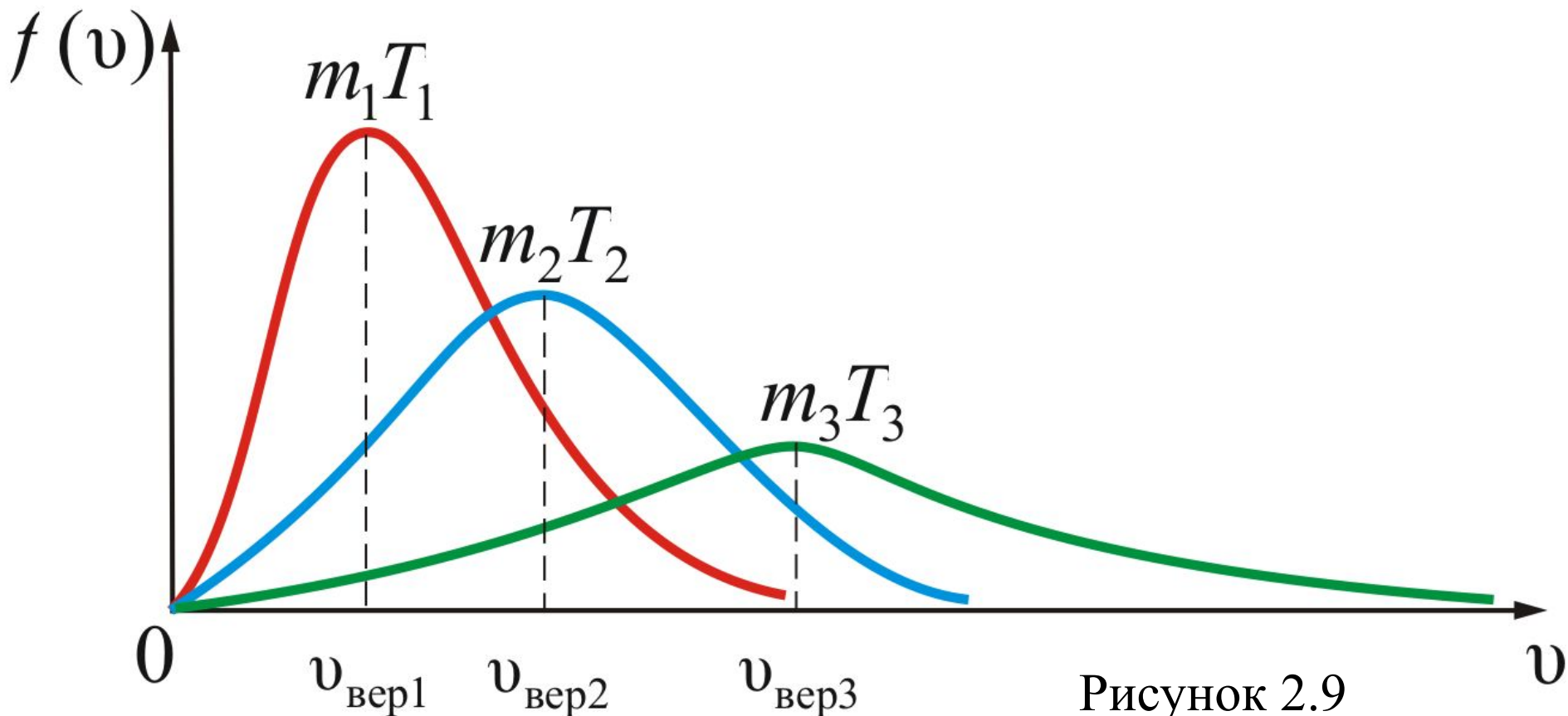


Рисунок 2.9

Из рис. 2.9 можно проследить за изменением $f(v)$ при изменении m и T : $m_3 < m_2 < m_1$ (при $T = \text{const}$) или $T_1 < T_2 < T_3$ (при $m = \text{const}$).

Площадь под кривой величина постоянная, равная единице ($f(v) = \text{const} = 1$), поэтому важно знать как будет изменяться положение максимума кривой:

$$f(v_{\text{вер}}) \sim \sqrt{\frac{m}{T}}, \quad v_{\text{вер}} \sim \sqrt{\frac{T}{m}}.$$

Максвелловский закон распределения по скоростям и все вытекающие следствия справедливы только для газа в равновесной системе. Закон статистический и выполняется тем лучше, чем больше число молекул.

Барометрическая формула

Рассмотрим ещё один очень важный закон.

Атмосферное давление на какой-либо высоте h обусловлено весом выше лежащих слоёв газа.

Пусть P – давление на высоте h , а
 $P \mp \Delta P$ на высоте $h + \Delta h$

(рисунок 2.10).

$$P = \rho gh,$$

$$\rho = \frac{P\mu}{RT} \text{ — плотность газа на высоте } h$$

$$P - (P + dP) = \rho g dh$$

$$dP = -\frac{\mu g P}{RT} dh \quad \frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} dh$$

$$\ln P = -\frac{\mu gh}{RT} + \ln C \quad C = P_0 \text{ — давление на высоте } h = 0$$

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}$$

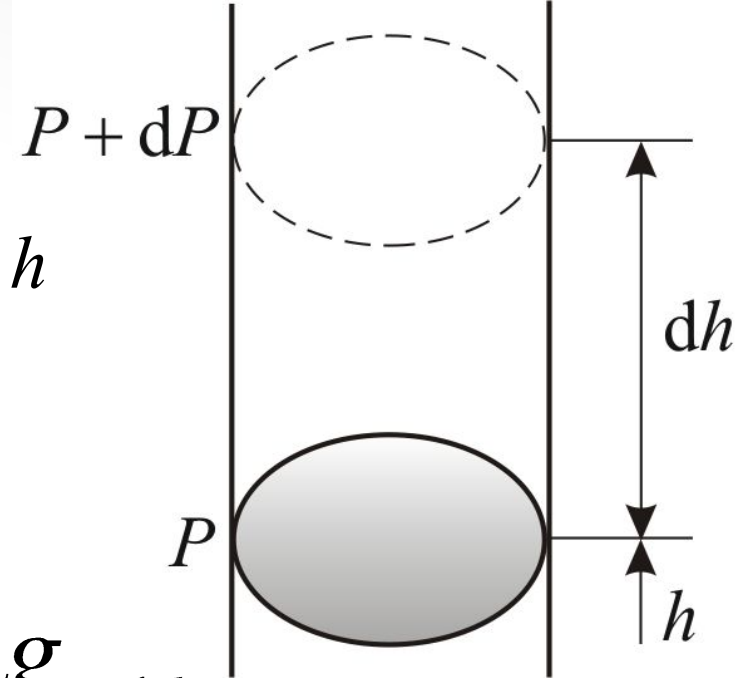
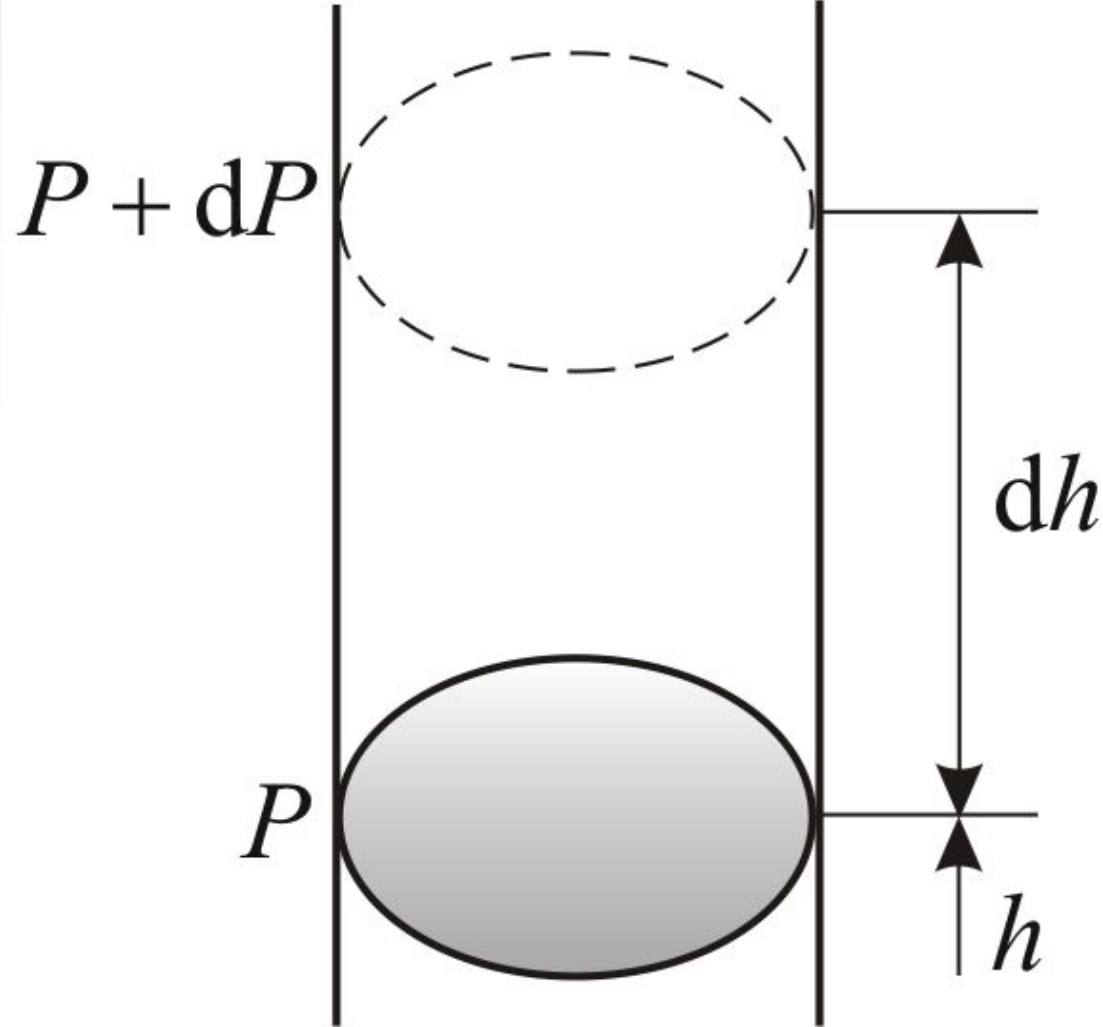


Рисунок 2.10



$$P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}} \quad \text{- барометрическая формула}$$

Причём $dh > 0$, $dP < 0$, так как на большей высоте давление меньше. Разность давления $P - (P + dP)$ равна весу газа, заключённого в объёме цилиндра с площадью основания равного единице и высотой dh , $P = \rho gh$, ρ – плотность газа на высоте h , медленно убывает с высотой. $P - (P + dP) = \rho g dh$,

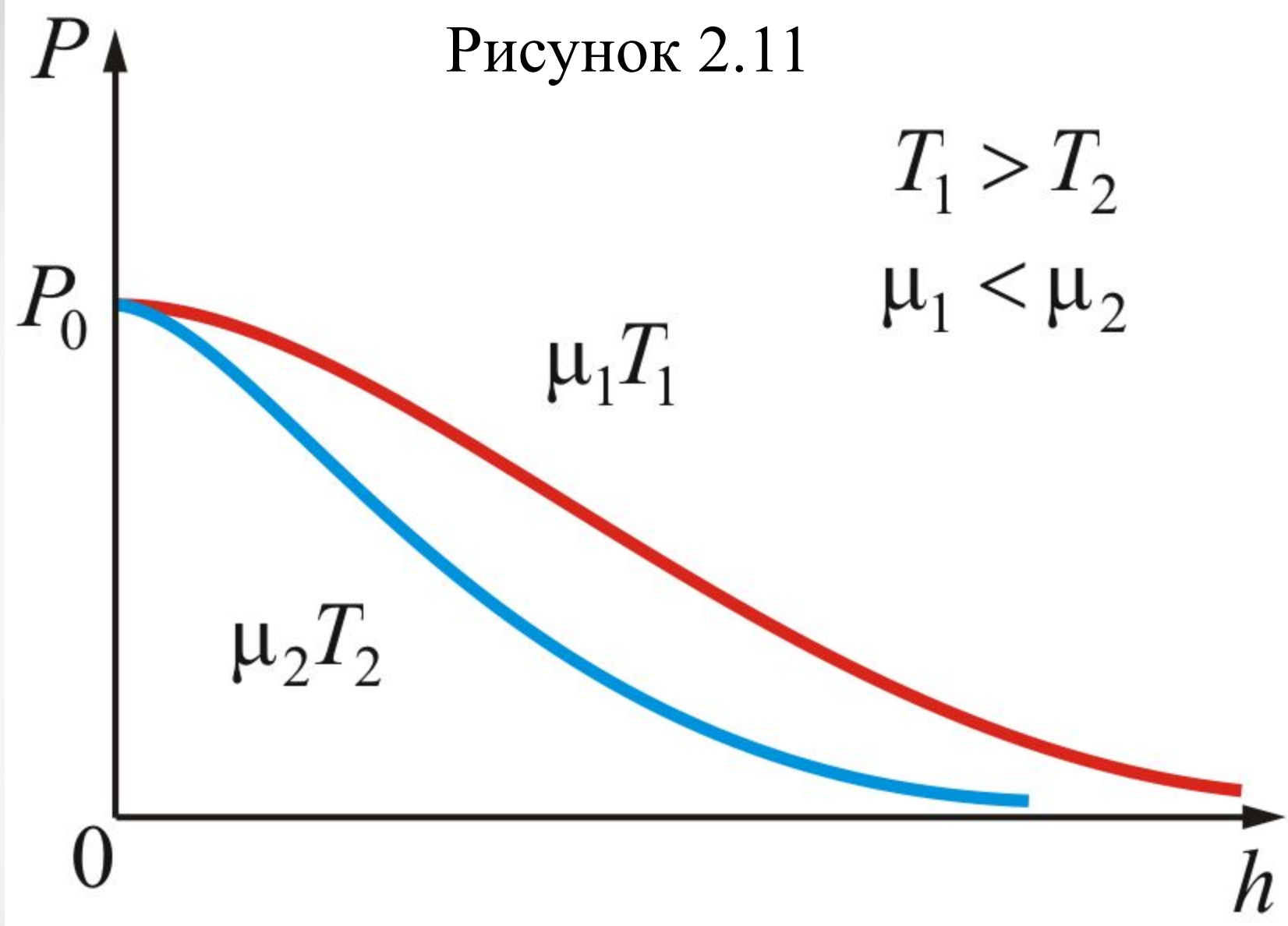
Отсюда

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}, \quad (2.4.1)$$

где P_0 – давление на высоте $h = 0$

Это **барометрическая формула**.

Рисунок 2.11



Таким образом, **чем тяжелее газ** ($> \mu$) и **чем ниже температура**, тем быстрее убывает давление.

Распределение Больцмана

Распределение Больцмана определяет распределение частиц в силовом поле в условиях теплового равновесия.



Больцман Людвиг (1844 – 1906) – австрийский физик-теоретик, один из основоположников

классической статистической физики.

Основные работы в области кинетической теории газов, термодинамики и теории излучения. Вывел основное кинетическое уравнение газов, являющееся основой физической кинетики. Впервые применил к излучению принципы термодинамики.

Пусть идеальный газ находится в поле консервативных сил, в условиях теплового равновесия. При этом, концентрация газа будет различной в точках с различной потенциальной энергией, что необходимо для соблюдения условий механического равновесия.

Число молекул в единичном объеме n убывает с удалением от поверхности Земли, и *давление*, в силу соотношения $P = nkT$ *также убывает.*

Если известно число молекул в
единичном объеме, то известно и
давление, и наоборот. Давление и
плотность пропорциональны друг другу,
поскольку температура в нашем случае
постоянна. Давление с уменьшением
высоты должно возрастать, потому что
нижнему слою приходится выдерживать
вес всех расположенных сверху атомов.

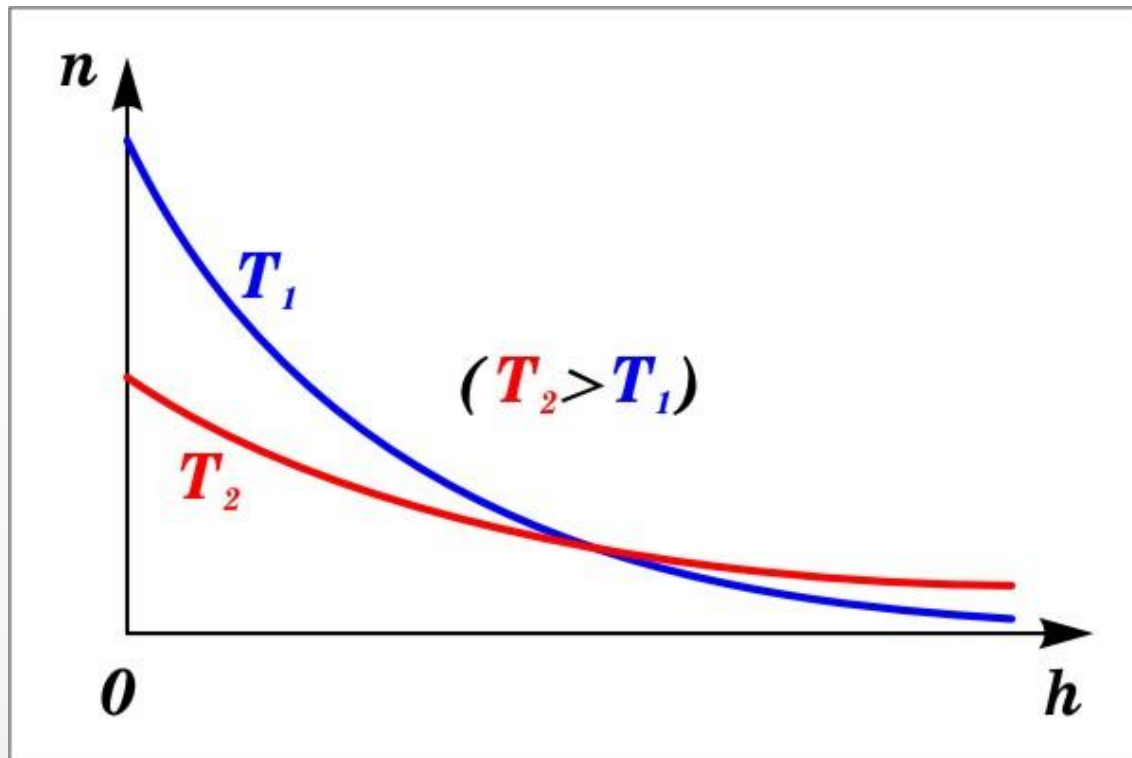
Исходя из основного уравнения молекулярно-кинетической теории: $P = nkT$, заменим P и P_0 в барометрической формуле (2.4.1) на n и n_0 и получим **распределение Больцмана** для молярной массы газа:

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}, \quad (2.5.1)$$

где n_0 и n — число молекул в единичном объёме на высоте $h = 0$ и h , соответственно.

Так как $\mu = mN_A$, $R = N_A k$, то
распределение Больцмана можно представить
в виде:

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} \quad (2.5.2)$$



С уменьшением температуры число молекул на высотах, отличных от нуля, убывает. При $T = 0$ тепловое движение прекращается, все молекулы расположились бы на земной поверхности.

При высоких температурах, наоборот, молекулы оказываются распределёнными по высоте почти равномерно, а плотность молекул медленно убывает с высотой.

Так как $U = mgh$ – потенциальная энергия, следовательно, **распределение Больцмана** характеризует распределение частиц по значениям потенциальной энергии:

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}} \quad (2.5.3)$$

– это закон распределения частиц по потенциальным энергиям – распределение Больцмана. Здесь n_0 – число молекул в единице объёма в там, где $U = 0$.

Из (2.5.3) можно получить, что отношение концентраций молекул в точках с U_1 и U_2 обладающих именно таким значением

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{U_1 - U_2}{kT}} \quad (2.5.4)$$

Больцман доказал, что соотношение (2.5.3) справедливо не только в потенциальном поле сил гравитации, но и в любом потенциальном поле, для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения.

-

Закон распределения Максвелла- Больцмана

В п. 2.3 мы получили выражение для распределения молекул по скоростям (распределение Максвелла):

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

Из этого выражения легко найти распределение молекул газа по значениям кинетической энергии K . Для этого перейдём от переменной v к переменной $K = \frac{mv^2}{2}$

$$dn(K) = \frac{2n}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} K^{1/2} e^{-\frac{K}{kT}} dK = nf(K)dK,$$

где $dn(K)$ – число молекул, имеющих кинетическую энергию поступательного движения, заключённую в интервале от K до

Отсюда *получим функцию распределения молекул по энергиям теплового движения:*

$$f(K) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} K^{1/2} e^{-\frac{K}{kT}}. \quad (2.6.2)$$

Средняя кинетическая $\langle K \rangle$ энергия молекулы идеального газа:

$$\langle K \rangle = \int_0^{\infty} K f(K) dK = \frac{3}{2} kT,$$

то есть получили результат, совпадающий с прежним результатом, полученным в п. 1.3:

Итак, *закон Максвелла даёт распределение частиц по значениям кинетической энергии* а *закон Больцмана – распределение частиц по значениям потенциальной энергии*. Оба распределения можно объединить в единый *закон Максвелла-Больцмана*, согласно которому, **число молекул в единице объёма, скорости которых лежат в пределах от v до $v + dv$ равно:**

$$dn_{U,K} = n_0 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{U+K}{kT}} v^2 dv.$$

(2.6.3)

Обозначим $E = U + K$ полная энергия.

Тогда

$$dn = n_0 A e^{-\frac{E}{kT}} v^2 dv. \quad (2.6.4)$$

Это и есть **закон распределения**

Максвелла-Больцмана.

Здесь n_0 – число молекул в единице объёма в той точке, где $U = 0$;

$$A = \left(\frac{m}{\pi 2kT} \right)^{3/2}$$

В последнем выражении, потенциальная и кинетическая энергии, а следовательно и полная энергия E , могут принимать непрерывный ряд значений. Если же энергия частицы может принимать лишь дискретный ряд значений $E_1, E_2 \dots$ (как это имеет место, например, для внутренней энергии атома), то в этом случае распределение Больцмана имеет вид:

$$N_i = ANe^{-E_i/kT}, \quad (2.6.5)$$

состоянии с энергией E_i , а A – коэффициент пропорциональности, который должен удовлетворять условию:

$$\sum_{i=1}^N N_i = A \sum_{i=1}^N e^{-E_i/kT} = N,$$

где N – полное число частиц в рассматриваемой системе.

Тогда, окончательное выражение
распределения Максвелла-Больцмана для
случая дискретных значений будет иметь

вид:

$$N_i = \frac{N e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}}. \quad (2.6.6)$$

Распределение Бозе-Эйнштейна,

Ферми-Дирака

Если у нас имеется термодинамическая система состоящая из N частиц, энергии которых могут принимать *дискретные значения*, то говорят о системе **квантовых чисел**.

Поведение такой системы описывается *квантовой статистикой*, в основе которой лежит *принцип неразличимости тождественных частиц*.

$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{(E_i - \mu)/kT} - 1} ; \quad (2.7.1)$$

распределение Ферми-Дирака:

$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{(E_i - \mu)/kT} + 1} \quad (2.7.2)$$

частицы с целым спином (собственный момент количества движения). Их называют *бозоны* (например, фотоны).

Вторая формула описывает квантовые *частицы с полуцелым спином*. Их называют *фермионы* (например: электроны, протоны, нейтрино).

Основная задача этой статистики $\langle N_i \rangle$ состоит в определении среднего числа частиц, находящихся в ячейке фазового пространства: «координаты – проекции импульса» (x, y, z и p_x, p_y, p_z) частиц.

При этом имеют место два закона распределения частиц по энергиям (*две статистики*):

На рис. 2.12 показана **зависимость концентрации различных газов от высоты.** Видно, что **число более тяжелых молекул с высотой убывает быстрее, чем легких.**

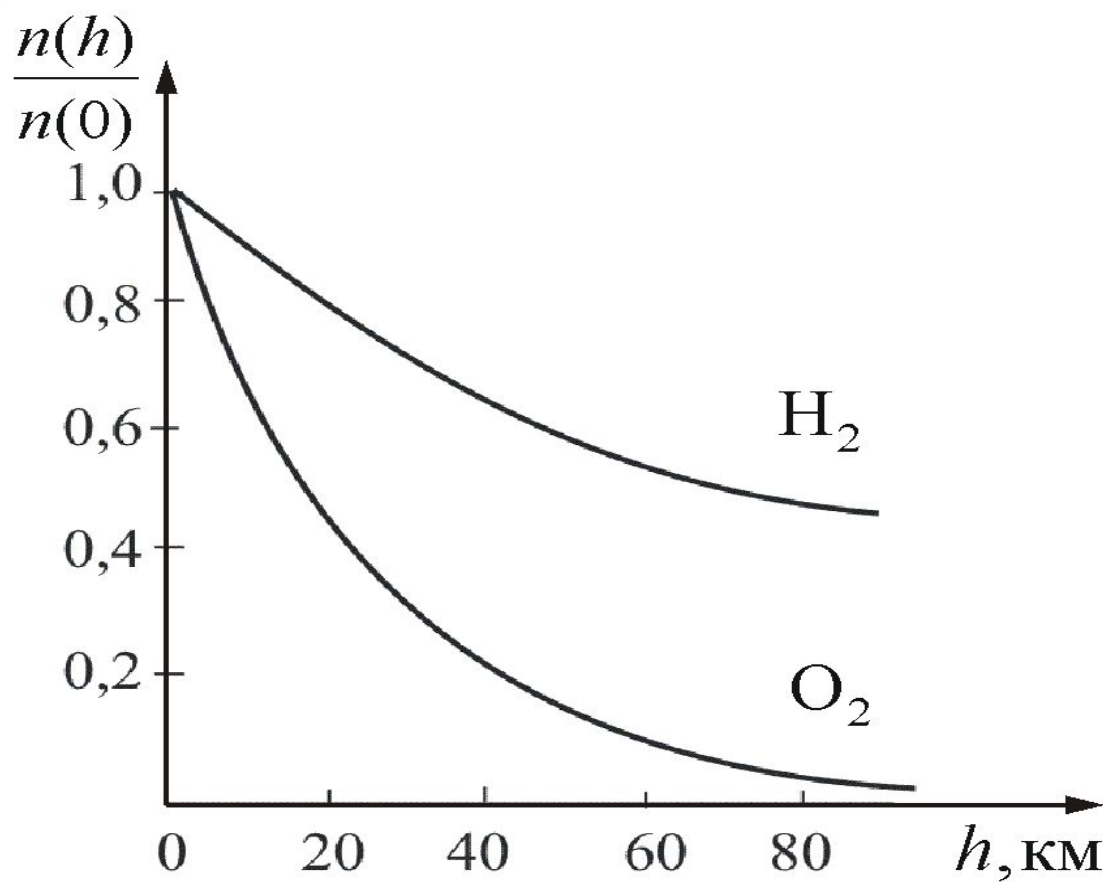


Рисунок 2.12

Из барометрической формулы следует, что P убывает с высотой тем быстрее, чем тяжелее газ (чем больше μ) и чем ниже температура (например, на больших высотах концентрация легких газов He и H_2 гораздо больше чем у поверхности Земли).

На рисунке 2.12 изображены две кривые, которые можно трактовать, либо как соответствующие разным μ (при одинаковой T), либо как отвечающие разным T , при одинаковых μ .