



энергостроение.

6

Лекция №30

Статистические закономерности

- Уравнение состояния
- Идеальный газ
- Смеси идеальных газов
- Барометрическая формула
- Коэффициент теплового расширения и другие коэффициенты
- Случайные события
- Соединения
- Биномиальное распределение
- Распределение Пуассона
- Распределение Гаусса
- Распределение Максвелла
- Распределение Больцмана
- Распределение Гиббса
- Вероятность флуктуации
- Энтропия и информация

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Для любого вещества между давлением P , температурой T и объемом вещества V существует связь, которая называется уравнением состояния $P = P(T, V)$.

1.1. Идеальный газ

Для идеального газа уравнение состояния имеет вид

$$PV = \nu RT, \quad \nu = \frac{N}{N_A} = \frac{M}{\mu} \quad (1.1)$$

Это известное уравнение Клапейрона, которое было получено на основании экспериментальных результатов. Здесь ν - число молей газа, N - количество молекул, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ 1 / моль - число Авогадро, M - масса газа, μ - молярная масса, R - универсальная газовая постоянная, равная $8,31107$ эрг/(мольК) = $8,31$ Дж/(моль К). Преобразуем выражение (1.1), используя число частиц в единице объема $n = N/V$ и постоянную Больцмана $k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Получим

$$P = nkT. \quad (1.2)$$

Это - другой вид уравнения Клапейрона.

Существование уравнения состояния может быть пояснено с молекулярной точки зрения. Движение молекул приводит к их соударениям со стенками сосуда, на которые газ оказывает давление из-за изменения импульса молекул, т.е. давление получается из-за наличия у молекул импульса. Температура же зависит от средней кинетической энергии молекул. Так как для каждой молекулы существует связь между импульсом и энергией, то при усреднении этих величин по большому количеству молекул появится связь между давлением и температурой, то есть уравнение состояния. При этом, конечно, проявляются и индивидуальные свойства каждого вещества, такие, как взаимное притяжение молекул, их способность объединяться, т.е. конденсироваться, превращаться из газа в жидкость и так далее.

Покажем, как получается уравнение состояния на примере вывода уравнения Клапейрона, то есть для идеального газа. Этим названием определяется газ, в котором взаимодействие между молекулами настолько мало, что в течение большей части времени движения им можно пренебречь. Такое пренебрежение допустимо при достаточной разреженности газа.

Найдем силу F , которую создают молекулы идеального газа при упругом отражении от небольшой площадки S , расположенной по нормали к координатной оси X . За малое время t площадку достигнут все молекулы, расположенные от нее на расстоянии $V_x t$, где V_x - проекция скорости частиц на ось X . В объеме $S \Delta t V_x$ содержится $nS \Delta t V_x$ молекул, где n - число частиц в единице объема. Но только половина попадет на площадку, так как другая половина будет двигаться в противоположную сторону из-за равновероятности направлений. При упругом отражении каждая молекула передаст площадке импульс $2m V_x$, а все попавшие на нее молекулы за время Δt создадут импульс $mnS \Delta t V_x$. Эта величина согласно второму закону Ньютона равна $F \Delta t$. Следовательно, для давления, которое равно $P = F/S$, получим $P = mnV_x^2$. Такой результат получен для случая, когда скорости всех молекул равны. На самом деле, согласно распределению Максвелла, они разные, поэтому вместо квадрата скорости следует использовать среднее значение квадрата скорости всех молекул:

$$P = mn\langle V^2 \rangle. \quad (1.3)$$

Молекулы движутся не только вдоль X , но и по направлениям Y и Z . В этом случае квадрат модуля скорости $V^2 = V_x^2 + V_y^2 + V_z^2$. Так как все направления равновероятны, то средние квадраты проекций скоростей равны $\langle V_x^2 \rangle = \langle V_y^2 \rangle = \langle V_z^2 \rangle$. Следовательно, $\langle V^2 \rangle = 3\langle V_x^2 \rangle$. Подставив это выражение в (1.3), получим

$$P = \frac{2}{3} n \frac{m\langle V^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n E_k. \quad (1.4)$$

Согласно этому уравнению давление идеального газа пропорционально средней кинетической энергии молекул

$$E_k = \frac{m\langle V^2 \rangle}{2}.$$

Сопоставляя (1.4) с формулой (1.2), получим соотношение между средней кинетической энергией молекул и температурой:

$$\frac{m\langle V^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (1.5) \quad 3$$

1.2. Смеси идеальных газов

Для решения задач о смесях идеальных газов необходимо использование закона Дальтона: давление смеси газов равно сумме парциальных давлений каждого газа в том же объеме. Очевидно, что закон Дальтона справедлив только для идеального газа, в котором молекулы по-прежнему не взаимодействуют между собой при уменьшении расстояния между ними в смесях.

1.3. Барометрическая формула

В качестве примера использования уравнения Клапейрона приведем вывод барометрической формулы, которая неоднократно будет использоваться при изучении курса термодинамики.

Выделим горизонтальный слой воздуха толщиной dz . Давление выше этого слоя из-за тяжести будет меньше на величину $pgdz$, где $p = M/V$ — плотность газа. Откуда получаем $dP = -pgdz$. Подставляя выражение плотности из формулы Клапейрона, получим

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

Для интегрирования этого выражения необходимо задать зависимость температуры воздуха от высоты. Пусть она будет постоянной, равной T_0 .

Интегрируя, получим барометрическую формулу

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\mu gz}{RT_0}\right); \quad \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{P}{P_0} \quad (1.6)$$

Здесь индексом "0" отмечены параметры при $z = 0$. Вычислим высоту атмосферы, на которой давление падает в "e" раз. Обозначая ее "H" получим, $H = RT/(\mu g) = 8$ км.

Отметим, что такая же величина получается для высоты однородной атмосферы, которая создает то же давление у поверхности Земли, что и рассмотренная неоднородная.

Атмосфера Земли сохраняет постоянный состав примерно до высоты 100 км из-за вертикального перемешивания газов. Если бы перемешивания не было, то доля легких газов возрастала бы с высотой.

1.4. Коэффициент теплового расширения и другие коэффициенты

Определение уравнения состояния вещества - это трудная экспериментальная задача. Поэтому часто ограничиваются отысканием уравнения состояния при малых изменениях параметров, например, P и T . Для этого пользуются понятиями о коэффициентах, которые определяются частными производными одних параметров состояния по другим. Уравнение состояния при этом превращается в связь между коэффициентами. Коэффициент объемного расширения позволяет определить изменение объема тела от нагревания при постоянном давлении

$$\alpha_v = \left(\frac{1}{V}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (1.7)$$

При постоянной величине a_v получим

$$V = V_0(1 + a_v \Delta T). \quad (1.8)$$

Здесь V_0 - начальный объем тела, ΔT - приращение температуры. Индекс "v" при коэффициенте теплового расширения обозначает, что здесь он относится к объемному расширению, так как существует еще коэффициент линейного расширения a_L . Можно ввести также коэффициент расширения площади a_s . Между этими коэффициентами существует простая связь:

$$a_v = 3a_L, \quad a_s = 2a_L.$$

Раздел 2

Все физические величины в термодинамике с молекулярной точки зрения имеют смысл средних значений, так как получаются в результате действия огромного числа молекул. Такими являются и давление, и температура, и плотность всех веществ. Во многих случаях реальные вещества можно рассматривать как сплошные среды, но этого достаточно не всегда. Например, такие явления, как броуновское движение небольших частиц или процессы обогащения изотопов урана при прохождении их в газообразном состоянии через пористые перегородки могут быть объяснены только с использованием молекулярных представлений. Эти и многие другие явления подчиняются статистическим или вероятностным закономерностям. Отметим некоторые важные положения теории вероятностей.

2.1. Случайные события

Событие называется случайным, если оно может как произойти, так и не произойти. Обычно такое имеет место, когда на результат оказывают влияние множество различных явлений, учесть которые практически невозможно. Например, при бросании монеты с быстрым вращением вокруг диаметра трудно предсказать число оборотов до падения, а еще труднее рассчитать все процессы ее остановки при взаимодействии с преградой, так что заранее не известно, что выпадет - орел или решка (решетка), каждое из событий является случайным.

Вероятностью события называется отношение числа благоприятных событий к общему их количеству. Если возможность осуществления двух событий одинаковая, то они являются и равновероятными. Естественно, что *сумма вероятностей всех возможных событий равна единице.*

Например, при бросании монеты возможны всего два события - выпадение или орла, или решки. Если они равновероятны, то вероятность каждого равна, очевидно, $1/2$. Для этого, конечно, монета должна иметь симметричную форму и центр ее массы должен совпадать с геометрическим центром. Используя свойства симметрии и однородности, можно во многих случаях еще до опыта установить так называемую *априорную вероятность* того или иного события.

Опытная вероятность устанавливается по большому числу испытаний N , при условии $N \gg n$, где n - число благоприятных событий. Можно указать предельное соотношение

$$P = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n}{N}. \quad (2.1)$$

Отметим важное свойство независимых случайных событий: *вероятность одновременного появления нескольких независимых случайных событий равна произведению их вероятностей.*

2.2. Соединения

Перестановками из N элементов называются их соединения, отличающиеся друг от друга только порядком входящих в них элементов. Например, перестановки из трех элементов a, b, c : $abc, bca, cab, cba, bac, acb$. Число всех перестановок из N различных элементов равно $N!$.

Размещениями A_N^n из N элементов по n называются такие их соединения, которые различаются друг от друга самими элементами или их порядком. Например, размещения из 3 элементов a, b, c по 2: ab, ac, bc, ba, ca, cb . Число всех размещений из N по n

$$A_N^n = \frac{N!}{(N-n)!}. \quad (2.2)$$

Сочетаниями из N элементов по n называются их соединения, различающиеся друг от друга только самими элементами. Например, сочетания из трех элементов a, b, c по 2: ab, ac, bc . Число всех сочетаний из N различных элементов по n (обозначается C_N^n):

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (2.3)$$

Отметим, что $C_N^n = C_N^{N-n}$ Кроме того: $C_N^0 = C_N^N = 1$ и $0! = 1$

2.3 Биномиальное распределение

$$P = \frac{N!}{N_1!N_2!} p^{N_1} q^{N_2}$$

$$P = \frac{N!}{N_1!(N-n)} p^n (1-p)^{N-n}$$

2.4. Распределение Пуассона

Преобразуем биномиальное распределение к виду, удобному для предельного перехода к большим N . Заменяем параметр вероятности $p = \langle n \rangle / N$ и введем более простое обозначение для среднего значения $n_0 = \langle n \rangle$, то есть используем $p = n_0 / N$. Кроме того, сократим общие члены у $N!$ и $(N - n)!$, а также преобразуем показатель степени последней скобки. Биномиальное распределение будет иметь вид:

$$P = \frac{N(N-1)\dots(N-n+1)}{n!} \frac{n_0^n}{N^n} \left(1 - \frac{n_0}{N}\right)^{\binom{N-n}{n_0} \left(\frac{N-n_0}{n_0 N}\right)} =$$

$$= \frac{n_0^n}{n!} \left[1 \cdot \left(1 - \frac{1}{N}\right) \dots \left(1 - \frac{n-1}{N}\right) \right] \left[\left(1 - \frac{n_0}{N}\right)^{\frac{N-n}{n_0}} \right]^{n_0 \left(1 - \frac{n}{N}\right)}$$

Перейдем в этом выражении к пределу $N \rightarrow \infty$ при фиксированном n_0 (очевидно, что подобный переход соответствует также условию $p \rightarrow 0$). Первая квадратная скобка при этом будет стремиться к единице, а вторая - к величине e^{-1} . В результате получим формулу, которая называется распределением Пуассона:

$$P_n = \frac{n_0^n}{n!} e^{-n_0}. \quad (2.4)$$

Можно убедиться, что среднее значение, вычисленное по этой формуле, совпадает с аналогичной величиной для биномиального распределения:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n = n_0. \quad (2.5)$$

Дисперсия распределения Пуассона равна среднему значению случайной величины

$$\sigma^2 = \langle (n - n_0)^2 \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} (n - n_0)^2 P_n = n_0. \quad (2.6)$$

Если числа n большие, то вычисление факториала, входящего в распределение Пуассона, становится трудоемким, а при n , сопоставимых с числом молекул воздуха даже в малом объеме и при низких давлениях, просто невозможно. Однако как раз в таких случаях расчет может быть сделан по асимптотической формуле Стирлинга:

$$n! = \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \left(1 + \frac{1}{12n} + \dots\right), \quad n > 1 \quad (2.7)$$

Здесь второй член в скобке приведен для того, чтобы можно было сделать оценку ошибки приближения, в расчетах он обычно не учитывается. Согласно (2.7) уже при $n = 10$ погрешность асимптотической формулы Стирлинга без учета второго члена составляет меньше одного процента.

Отметим, что в задачах с большим значением n можно использовать приближенную формулу Стирлинга:

$$\ln n! = n \ln n - n \quad \text{или} \quad n! = \left(\frac{n}{e} \right)^n. \quad (2.8)$$

Однако это выражение менее точное, чем (2.7). Но при вычислении $\ln n!$ (не $n!$) оно приводит к ошибке меньше одного процента уже при $n > 100$.

Вернемся к формуле (2.4). Для больших n после использования формулы Стирлинга (2.7) распределение Пуассона (2.4) будет иметь вид

$$P_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \left(\frac{n_0}{n} \right)^{n-n_0} e^{n-n_0} \quad (2.9)$$

2.5. Распределение Гаусса

Распределение (2.9) имеет максимум вблизи среднего значения и при больших значениях n_0 быстро убывает по обе его стороны. Используя это свойство, упростим выражение (2.9) и получим новое распределение. Для определения экстремума сначала прологарифмируем рассматриваемое выражение, а потом продифференцируем и приравняем нулю:

$$\frac{d}{dn} \ln P_n = \frac{d}{dn} \left[-\frac{1}{2} \ln 2\pi - \frac{1}{2} \ln n + n \ln n_0 - n \ln n + n - n_0 \right] = -\frac{1}{2n} + \ln n_0 - \ln n = 0$$

Отсюда следует, что для больших чисел, а именно при условии $\ln n \approx \frac{1}{2n}$

максимум функции P_n будет при $n = n_0$, то есть при среднем значении случайной величины.

Разложение около максимума начинается с квадратичного члена. Находим вторую производную при отмеченном условии больших n , это будет:

$$\frac{d^2}{dn^2} P_n = -\frac{1}{n}$$

и получаем разложение

$$\ln P_n = -\frac{1}{2} \ln 2\pi - \frac{1}{2} \ln n_0 - \frac{1}{2n_0} (n - n_0)^2.$$

Отсюда находим:

$$P_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi n_0}} e^{-\frac{(n-n_0)^2}{2n_0}}$$

Напомним, что при выводе этой формуле принято, что среднее значение $n_0 \gg 1$.

Существенная величина вероятности по ней получается только, для $n, \gg 1$ близких к n_0 . Если рассматривать такие большие последовательные числа, то они относительно мало отличаются друг от друга и также мало отличаются соответствующие вероятности. В этих условиях вместо дискретного распределения для отдельных чисел удобно перейти к непрерывному распределению. Для этого умножим обе части полученной формулы на dn :

$$P(n, n_0)dn = \frac{1}{\sqrt{2\pi n_0}} e^{-\frac{(n-n_0)^2}{2n_0}} dn. \quad (2.10)$$

Полученное выражение является частным видом *распределения Гаусса* для случая, когда дисперсия равна среднему значению. Величина $P[n, n_0]$ является *плотностью вероятности*, она определяет вероятность события при значениях n в интервале от n до $n + dn$ и зависит от одного параметра n_0 .

Теперь вместо суммирования вероятностей можно интегрировать соотношение (2.10). Например, при значении n_0 около ста и больше возможна следующая приближенная замена суммирования интегрированием:

$$\sum_{n=100}^{110} P_n = \int_{100}^{110} P_n dn.$$

Обратим внимание, что распределение (2.10) нормировано, то есть вероятность всех возможных событий равна единице. Чтобы убедиться в этом следует использовать то, что формула симметрична относительно n_0 в очень широкой окрестности из-за быстрого убывания экспоненты при большой величине среднего значения, для которого оно и выведено. Также вследствие этого быстрого убывания интегрирование можно производить в бесконечных пределах: основное значение интеграла набирается вблизи среднего, а "хвосты" не имеют значения. Поэтому условие нормировки состоит в выполнении равенства

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi n_0}} e^{-\frac{n^2}{2n_0}} dn = 1,$$

которое выполняется, так как приводится к известному интегралу Пуассона (вычисление имеется в Разделе 3.1):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}.$$

Вернемся еще раз к распределению (2.10) и подчеркнем, что оно является частным видом распределения Гаусса, так как зависит только от одного параметра n_0 то есть от среднего значения. При этом дисперсия равна этой величине: $\sigma^2 = n_0$.

Найдем более общее двухпараметрическое распределение Гаусса. Для этого в выражении плотности вероятности в правой части формулы (2.10) в обоих знаменателях (и перед экспонентой, и в ее показателе) вместо n_0 подставим дисперсию σ^2 , которая наряду с n_0 будет рассматриваться как второй независимый параметр. Получится распределение Гаусса, которое, кроме того, еще называется нормальным распределением:

$$P(n; n_0, \sigma) dn = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(n-n_0)^2}{2\sigma^2}} dn. \quad (2.11)$$

Как уже отмечалось, корень квадратный из дисперсии, то есть величина σ , называется *среднеквадратичным отклонением*. Этот параметр характеризует эффективный диапазон изменения случайной величины. При распределении Гаусса вероятность попадания случайной величины n в интервал $n_0 \pm \sigma$ равна 0,68, в интервал $n_0 \pm 2\sigma$ - 0,95, а в интервал соответственно $n_0 \pm 3\sigma = 0,997$.

2.6. Энтропия и информация

Для сравнения между собой случайных объектов (событий, величин, функций) и для использования в теории информации нужна их количественная характеристика. Такая величина - энтропия - сначала была введена в термодинамике Клаузиусом и Больцманом, а потом применена в информатике Хартли и Шенноном. Эти разделы науки оказались связаны между собой, но энтропии, используемые там, различаются между собой единицами измерения.

Статистическая энтропия S_s служит мерой неопределенности случайных величин X_1 при известной вероятности их появления P_i

$$S_s = k \sum_{i=1}^M P_i \ln\left(\frac{1}{P_i}\right) \quad \text{при} \quad \sum_{i=1}^M P_i = 1 \quad (2.12)$$

Здесь K - множитель, зависящий от выбранной системы единиц измерения энтропии, M - число случайных величин.

При $K = 1/\ln 2$ результат получается в битах, то есть в двоичных единицах, а найденное выражение определяет информационную энтропию S_u :

$$S_u = \sum_{i=1}^M P_i \log\left(\frac{1}{P_i}\right) \quad \text{при} \quad \sum_{i=1}^M P_i = 1 \quad (2.13)$$

Это формула Шеннона. По сравнению с приведенной ниже формулой Хартли (2.16), в (2.13) использовано среднее значение логарифма вероятности в соответствии с определением среднего значения некоторой величины

$$X : \langle X \rangle = \sum_{i=1}^M P_i x_i.$$

При $K = k$, где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К - постоянная Больцмана, получается статистическое выражение для термодинамической энтропии S :

$$S = k \sum_{i=1}^M P_i \ln\left(\frac{1}{P_i}\right) \quad \text{при} \quad \sum_{i=1}^M P_i = 1. \quad (2.14)$$

Вычисленная по этой формуле энтропия получается в тех же единицах, что и k , то есть в Дж/К. Если известна ее величина в таких термодинамических единицах, то, разделив на произведение

$$k \ln 2 = 0,96 \cdot 10^{-23} \approx 10^{-23} \frac{\text{Дж/К}}{\text{бит}},$$

получим численное значение энтропии в битах. Подробнее соотношения между разными единицами будут обсуждены несколько позже, а пока вернемся к анализу определяющей формулы (2.12).

Если одна из величин P_i равна единице, а другие нулю, то есть информация достоверна и неопределенность отсутствует, по (2.12) получим $S_s = 0$ (учтено, что степень сильнее логарифма). Когда все P_i одинаковы и равны P , неопределенность в информации максимальна и энтропия принимает наибольшее значение. В этом случае формулы (2.12) - (2.14) будут более простыми:

$$S_s = k \ln(1/P). \quad (2.15)$$

$$S_u = \log_2(1/P). \quad (2.16)$$

Хартли так объясняет смысл последней формулы: "если в заданном множестве, содержащем N элементов, выделен какой-то элемент X , о котором заранее известна лишь его принадлежность к множеству, то чтобы найти X , необходимо получить количество информации, равное $\log_2 N$ бит". Здесь принято, что все элементы одинаковы, тогда вероятность $P = 1/N$. Таким образом, энтропия — это информация, которой недостает для полного определения случайного объекта. Это относится и к выражению (2.14).

$$S = k \ln(1/P). \quad (2.17)$$

Рассмотрим более подробно формулы (2.13) и (2.16). Численная величина информационной энтропии определяет (с точностью до единицы) среднее число двоичных знаков, то есть бит, необходимое для различения (или записи) возможных значений случайной величины. Поэтому энтропия есть количество добавочной информации, необходимое для полного определения случайной величины даже в термодинамических единицах. Двоичная система широко используется в вычислительной технике, так как оперирует всего с двумя возможностями, например, включением или выключением какого-нибудь элемента в электрической схеме.

Любое число записывается последовательностью нулей и единиц. В таблице приведено соответствие записей в десятичных единицах и в двоичной системе.

Двоичная система широко используется в вычислительной технике, так как оперирует всего с двумя возможностями, например, включением или выключением какого-нибудь элемента в электрической схеме. Любое число записывается последовательностью нулей и единиц. В таблице приведено соответствие записей в десятичных единицах и в двоичной системе.

Любое число записывается последовательностью нулей и единиц. В таблице приведено соответствие записей в десятичных единицах и в двоичной системе.

0=0	4=100	8=1000	12=1100	16=10000
1=1	5=101	9=1001	13=1101	17=10001
2=10	6=110	10=1010	14=1110	18=10010
3=11	7=111	11=1011	15=1111	19=10011

Вероятности P_i букв в русском алфавите

пробел	0,175	р	0,040	я	0,018	х	0,09
о	0,090	в	0,038	ы	0,016	ж	0,007
е,ё	0,072	л	0,035	з	0,016	ю	0,006
а	0,062	к	0,028	ь,ъ	0,014	ш	0,006
и	0,062	м	0,026	б	0,014	ц	0,003
т	0,053	д	0,025	г	0,013	щ	0,003
н	0,053	п	0,023	ч	0,012	э	0,003
с	0,045	у	0,021	й	0,010	ф	0,002

2.7. Статистическое и термодинамическое определение энтропии

В термодинамике бесконечно малое изменение энтропии dS определяется для обратимых процессов формулой $dS = \delta Q / T$, где δQ - бесконечно малое количество теплоты, T - абсолютная температура. При изменении объема идеального газа и одной и той же температуре, то есть при $T_1 = T_2$, используя первое начало термодинамики, для разности энтропии в Разделе 9 получено:

$$S_1 - S_2 = N k \ln(V_2/V_1) \quad (2.18)$$

Здесь N — число молекул, k — постоянная Больцмана, V_1 и V_2 — начальный и конечный объем газа. Соотношение между энтропией системы в некотором состоянии и вероятностью того же состояния определяется формулой Больцмана:

$$S = k \ln W, \quad (2.19)$$

где W — число возможных вариантов осуществления данного состояния газа. Величина W называется статистическим весом.

Если число вариантов равно N и все они равновероятны, то $W = N$. Кроме того, вероятность каждого $P = 1/N$, поэтому в данном случае $W = 1/P$. При таком условии формула Больцмана совпадает с информационной энтропией, выраженной в термодинамических единицах (2.14).

Раздел 3 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

Распределение Максвелла используется для определения числа молекул, имеющих определенные значения как компонент, так и абсолютных значений скоростей. Кроме того, различаются распределения для одно-, двух- и трехмерных случаев. Основным является соотношение для одномерного распределения по компонентам скорости, которое может быть получено из распределения Гаусса. Это распределение применимо, когда имеется большое количество независимых случайных величин. Скорости огромного числа молекул газа удовлетворяют этому условию. Обозначим N_0 - полное количество молекул, dN - число молекул, имеющих проекции скорости в интервале $v_x, v_x + dv_x$, получим

$$\frac{dN(v_x)}{N_0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{\frac{-v_x^2}{2\sigma^2}} dv_x \quad (3.1)$$

Здесь учтено, что среднее значение скорости v_x равно нулю, так как и в положительном, и в отрицательном направлениях оси x движется равное число молекул. Параметр σ является среднеквадратичным значением случайной величины, в данном случае $\sigma^2 = \langle v_x^2 \rangle$. Для определения $\langle v_x^2 \rangle$ используем связь этой величины с температурой аналогичную (1.5). Из (1.1) и (1.2) получим: $m \langle v_x^2 \rangle / 2 = kT / 2$. Отсюда находим $\langle v_x^2 \rangle$ и подставляем в (3.1) вместо σ^2 :

$$\frac{dN(v_x)}{N_0} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{\frac{-mv_x^2}{2kT}} dv_x. \quad (3.2)$$

3.1. Распределение вероятностей для компоненты скорости

Соотношение (3.2) является распределением Максвелла для компоненты скорости v_x (одномерное распределение). Напомним значение использованных в нем параметров: m - масса молекулы, k_B - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура.

При этом скорости молекул по направлениям y и z могут быть любыми. Очевидно, что в интервале скоростей от $-\infty$ до $+\infty$ содержатся все N_0 молекул газа, поэтому интеграл от правой части (3.2) по всем возможным скоростям молекул должен равняться единице. Сделаем такую проверку.

$$\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-mv_x^2}{2kT}} dv_x = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx. \quad (3.3)$$

Здесь была сделана очевидная замена переменных и вычисления свелись к определению интеграла, который называется интегралом Пуассона.

3.2. Распределение вероятностей для абсолютной величины скорости

Рассмотрим теперь распределение Максвелла в трехмерном случае. Будем считать, что распределения скоростей молекул по направлениям y и z такие же, как и для направления x , поскольку все направления равноправны и ничем не выделены.

Если рассматривать движение по направлению y части молекул $dN(v_x)$, скорости которых по направлению x лежат в интервале $v_x, v_x + dv_x$, то только у некоторой доли таких молекул скорости по направлению y находятся в интервале $v_y, v_y + dv_y$. Эта доля равна $dN(v_y) / N_0 = \varphi(v_y) dv_y$. По направлению оси z соответствующая часть молекул будет составлять величину $dN(v_z) / N_0 = \varphi(v_z) dv_z$. Поскольку вероятность совпадения независимых событий равна произведению вероятностей, то в интервале скоростей $dv_x dv_y dv_z$ будет находиться часть молекул, равная произведению соответствующих вероятностей:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{N_0} &= \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z) dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Это распределение удовлетворяет условию нормировки, так как здесь три раза использовано одномерное распределение, каждое из которых нормировано (то есть интеграл по всем возможным скоростям от минус бесконечности до плюс бесконечности равен единице).

Для определения распределения Максвелла по абсолютной величине скорости удобно использовать фазовое пространство скоростей v_x, v_y, v_z . Вместо элемента объема такого пространства $dv_x dv_y dv_z$, использованного в предыдущей формуле, для получения распределения, зависящего только от абсолютного значения скоростей, возьмем объем сферического слоя $4\pi v^2 dv$, где $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Скорости из этого слоя равны по величине. Для нахождения числа молекул, скорости которых лежат в интервале $v, v + dv$, нужно подставить объем сферического слоя вместо элементарного объема $dv_x dv_y dv_z$.

Получим

$$\frac{dN}{N_0} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (3.5)$$

Эту формулу можно также представить в следующем виде:

$$\frac{dN}{N_0} = F(v) dv, \quad F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (3.6)$$

Здесь $F(v)$ - функция распределения Максвелла для абсолютной величины скорости в трехмерном случае. Она удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = 1$$

Рассмотренный вывод поможет облегчить запоминание сложной формулы и показывает происхождение множителя v^2 .

3.3. Двумерное распределение Максвелла

Получим распределение Максвелла для абсолютного значения скорости молекул в двумерном случае, когда она определяется только скоростями v_x и v_y : $v^2 = v_x^2 + v_y^2$.

Сначала напишем распределение Максвелла для компонент скорости в двумерном случае. Повторяя рассуждения, проведенные для трехмерного варианта, получим

$$\frac{dN}{N_0} = \varphi(v_x)\varphi(v_y)dv_x dv_y = \frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2)}{2kT}} dv_x dv_y.$$

Вместо фазового объема dv_x, dv_y (можно считать, что это фазовая площадь) в плоскости v_x, v_y используем площадь кольца $2\pi v dv$ и подставим это соотношение в полученное выражение. В результате найдем искомое распределение:

$$\frac{dN}{N_0} = \frac{m}{kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v dv. \quad (3.7)$$

3.4. Распределение вероятностей для энергии молекул

Вместо распределения вероятностей для скоростей молекул иногда удобно рассматривать распределение для их кинетической энергии ε . Например, при сравнении распределения Максвелла с другими распределениями, которые выводятся для энергии частиц.

Основой для получения искомого распределения служит соотношение $f(\varepsilon)d\varepsilon = F(v)dv$. Оно основано на том, что число молекул, имеющих скорости в заданном интервале скоростей, равно числу молекул, имеющих кинетические энергии в соответствующем интервале энергии, так как скорость и энергия связаны между собой: $\varepsilon = mv^2/2$. Отсюда получим связь между интервалами скорости и энергии: $d\varepsilon = mv dv$. Теперь сделаем подстановку в распределение для абсолютного значения скорости.

Получим

$$\frac{dN}{N_0 d\varepsilon} = f(\varepsilon), \quad f(\varepsilon) = 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (3.8)$$

3.5. Перетекание газа через очень малое отверстие

Рассмотрим явление нагревания газа, вытекающего через очень малое отверстие. Для этого процесса существенное значение имеет то, что скорости молекул в сосуде имеют разные величины. Зная распределение молекул по скоростям, можно вычислить как температуру вытекающего газа, так и необходимый подвод тепла к газу в сосуде для поддержания его постоянной температуры.

Для решения такой задачи нужно знать число молекул, падающих в единицу времени на небольшую площадку, размеры которой меньше длины свободного пробега. Это число для единицы площади равно $nv/4$, где n - число молекул в единице объема, имеющих скорость v .

3.6. Пределы применимости распределения Максвелла

Максвелловское распределение скоростей основано на классической статистике и поэтому оно справедливо, если квантово-механическими эффектами пренебречь. Это можно сделать в случае, если расстояния между объектами L велики по сравнению с их дебройлевской длиной волны $\lambda = h/p$, где $h = 6,6 \cdot 10^{-27}$ эргс - постоянная Планка, $p = mv$ - импульс, который можно оценить, например, по наиболее вероятной скорости молекул.

$$v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Окончательно получим

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mkT}}$$

Типичные расстояния L между молекулами можно оценить по их концентрации: $L = \sqrt[3]{\frac{V}{N}} = \frac{1}{\sqrt[3]{n}}$

где V - объем газа, N - число молекул, n - их количество в единице объема.

Условие применимости классического приближения можно записать в виде следующих неравенств: $L \gg \lambda$,

$$\frac{1}{\sqrt[3]{n}} \gg \frac{h}{\sqrt{2mkT}}$$

То есть оно применимо, если газ достаточно разрежен, температура его велика, а масса молекул не слишком мала.

Рассмотрим гелий при нормальных условиях. Вычислим для него L и λ .

$$n = \frac{P}{kT} = \frac{1,013 \cdot 10^6}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 273} = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$$

$$L = \frac{1}{\sqrt[3]{n}} = 33 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mkT}} = \frac{6,6 \cdot 10^{-27}}{\sqrt{2 \cdot \left(\frac{4}{6,02 \cdot 10^{23}} \right) \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 273}} = 0,93 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

Расстояние между молекулами оказалось в 35 раз больше, чем длина волны де Бройля, поэтому приблизительно можно считать, что классическое рассмотрение применимо. Однако для молекул с меньшими скоростями, например, у которых скорость в сто раз меньше (10 м/с), чем наиболее вероятная (1,06 км/с), распределение Максвелла уже неприменимо.

Для таких молекул длина волны де Бройля больше расстояния между ними, и молекулы уже не могут рассматриваться как независимые частицы, которые двигаются по определенным классическим траекториям. Таким образом, квантовые явления ограничивают применение распределения Максвелла для медленных частиц.

Распределение ограничено и для очень быстрых частиц. На этот раз условия накладывает специальная теория относительности, которую нужно учитывать при скоростях, близких к скорости света. Дело в том, что распределение Максвелла допускает существование частиц, движущихся быстрее света, но это невозможно.

Раздел 4

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БОЛЬЦМАНА И ГИББСА

Распределение Больцмана используется для определения концентрации частиц в разных участках пространства при наличии силового поля. Это распределение можно вывести из барометрической формулы (1.6). Для этого давление в (1.6) нужно выразить через число частиц в единице объема $n = N/V$. Еще следует воспользоваться соотношением между постоянными $R = N_A k$, которое применялось при выводе (1.2), а также формулой $\mu = mN_A$, где m - масса молекулы.

Получим

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

Отметим, что числитель в показателе экспоненты - это потенциальная энергия молекулы в поле тяжести. Подобное распределение числа частиц справедливо и в более общем случае, когда на молекулы действуют другие, не гравитационные силы F , но такие, что молекулы в их поле имеют потенциальную

энергию
$$E_p = -\int F dr$$

После замены будем иметь:

$$n = n_0 e^{-\frac{E_p}{kT}} \tag{4.1}$$

Воспользуемся равенством $n = dN/dV$ и подставим его в (4.1). В результате получим распределение Больцмана:

$$dN = A e^{-\frac{E_p}{kT}} dV. \tag{4.2}$$

Постоянная A находится по полному числу частиц в заданном объеме. Отметим, что потенциальная энергия, как всегда, определяется с точностью до постоянного множителя, выбор которого влияет на величину постоянной A .

Если по распределению Максвелла можно найти число частиц, имеющих некоторую скорость в заданном интервале скоростей, то распределение Больцмана определяет число частиц, имеющих известную потенциальную энергию в заданном интервале координат, то есть в заданном объеме. При этом потенциальная энергия является функцией координат.

4.1. Распределение Гиббса

Распределение Гиббса является обобщением распределений Максвелла и Больцмана. Оба этих распределения имеют одинаковый экспоненциальный вид, а в показателях экспонент кинетическая или потенциальная энергии частицы относятся к тепловой энергии. Поэтому очевидным обобщением является использование суммы этих энергий. Кроме того, вместо энергии одной частицы рассматривается энергия определенного их числа. При этом термодинамическая система представляется состоящей из большого количества групп или ансамблей частиц, содержащих или фиксированное, или заданное среднее число частиц, обладающих или фиксированной, или средней заданной энергией. Соответственно существуют три вида распределения Гиббса. При рассмотрении фиксированного числа частиц и заданной энергии ансамбля получается *микрочаноническое распределение*, при фиксированном числе частиц в ансамбле и средней его энергии - *каноническое распределение* Гиббса и при заданных значениях среднего числа и средней энергии - *большое каноническое распределение*.

В данной работе будет рассматриваться только каноническое распределение Гиббса:

$$\frac{dv}{v_0} = A e^{-\frac{E}{kT}} dx dp \quad (4.3)$$

Здесь v_0 - полное число ансамблей, dv - число ансамблей, сумма кинетической и потенциальной энергии у которых равна $E(x,p)$, а обобщенные координаты x , - и импульсы p_i имеют фазовый объем $dx dp$ (например, для N частиц в ансамбле при использовании декартовых координат объем будет

$$dx dp = dx_1 dy_1 dz_1 dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} dx_N dy_N dz_N dp_{xN} dp_{yN} dp_{zN}$$

Величина A - постоянная, не зависящая от координат и импульсов. Отметим, что в распределении Гиббса с тепловой энергией kT сравнивается энергия всех частиц ансамбля, число которых может быть очень велико и велика их энергия. Поэтому эффективная ширина такого распределения значительно меньше, чем у распределения для одной частицы.

В случае идеального газа и отсутствия внешних силовых полей при $N = 1$, то есть для одной частицы в ансамбле, распределение Гиббса переходит в распределение Максвелла.

Используем распределение Гиббса (4.3) для определения среднего значения энергии ансамбля..

Постоянная A определяется интегрированием правой части (4.3) по всем возможным значениям координат и импульсов. Для среднего значения энергии $\langle E \rangle$ получим

$$\langle E \rangle = \frac{\int E e^{-\frac{E}{kT}} dx dp}{\int e^{-\frac{E}{kT}} dx dp} \quad (4.4)$$

Здесь интегрирование производится по всем возможным значениям x и p частиц, входящим в ансамбль. Обозначим знаменатель параметром Z и выразим $\langle E \rangle$ через эту величину, используя преобразование

$$\frac{\partial Z}{\partial \left(\frac{1}{kT} \right)} = - \int E e^{-\frac{E}{kT}} dx dp = - \langle E \rangle Z.$$

Отсюда находим

$$\langle E \rangle = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \left(\frac{1}{kT} \right)} \quad (4.5) \quad 26$$

Аналогично можно определить среднее значение квадрата энергии, применяя преобразование

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial \left(\frac{1}{kT}\right)^2} = -\int E^2 e^{-\frac{E}{kT}} dx dp = -\langle E^2 \rangle \cdot Z.$$

Следовательно

$$\langle E^2 \rangle = \frac{\int E^2 e^{-\frac{E}{kT}} dx dp}{\int e^{-\frac{E}{kT}} dx dp} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \left(\frac{1}{kT}\right)^2}. \quad (4.6)$$

Полученные формулы будут использованы при рассмотрении флуктуаций в следующем разделе.

Раздел 5 ФЛУКТУАЦИИ

Отклонения физических величин от их средних значений, обусловленные тепловым движением, называются флуктуациями. Флуктуации термодинамических величин обычно малы из-за большого количества атомов или молекул, составляющих рассматриваемую систему.

Для решения задач нужно дать математическое определение флуктуации и привести ее связь со средними характеристиками соответствующей термодинамической функции, которая будет рассматриваться как случайная величина.

По определению флуктуация Δf термодинамической величины f равна ее разности со средним значением $\Delta f = f - \langle f \rangle$. Естественной характеристикой для случайной величины, которой является флуктуация, служит среднее значение ее квадрата $\langle (\Delta f)^2 \rangle$, то есть дисперсия, поскольку среднее значение флуктуации, очевидно, равно нулю.

Эквивалентной мерой является также средняя квадратичная флуктуация $\sqrt{\langle (\Delta f)^2 \rangle} = \sigma$

равная средне-квадратичному отклонению случайной величины. Этой характеристикой удобно пользоваться при сравнении флуктуации со средним значением и при расчете относительной флуктуации.

5.1. Флуктуации числа частиц

Оценка флуктуации числа частиц может быть сделана на основании биномиального распределения. Это распределение применимо, если события независимые, в данном случае это означает, что молекулы двигаются независимо друг от друга, испытывая лишь редкие столкновения.

5.2. Флуктуации типа броуновского движения

Наблюдаемые в микроскоп очень маленькие взвешенные в жидкости частицы совершают движение, направление и скорость которых все время изменяются, это броуновское движение. Оно объясняется тем, что молекулы жидкости, находящиеся в тепловом движении, передают беспорядочным образом свое движение более крупной частице, которая тоже, следовательно, совершает тепловое движение. На каждую степень ее свободы, как и у молекул, приходится энергия $(1/2)kT$, поскольку частица имеет температуру жидкости. Отсюда получим

$$\frac{m}{2} \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} kT, \quad \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Здесь первая формула относится к одномерному движению, когда нас интересует только одна компонента скорости частицы, а во второй v - модуль скорости в трех-мерном пространстве, m - масса частицы. Чем больше масса, тем меньше ее тепловая скорость. Масса пропорциональна числу атомов N_m , следовательно, флуктуационная скорость частицы порядка

$$\frac{1}{\sqrt{N_m}}$$

Даже в очень малых телах число атомов велико, поэтому их тепловые скорости малы по сравнению со скоростями молекул. Однако иногда тепловые движения имеют принципиальное значение.

5.3. Флуктуации энергии

Для определения флуктуации энергии ансамбля частиц воспользуемся формулой

$$(\Delta f)^2 = (f - \langle f \rangle)^2 = f^2 - 2f \langle f \rangle + \langle f \rangle^2, \quad \langle (\Delta f)^2 \rangle = \langle f^2 \rangle - 2 \langle f \rangle \langle f \rangle + \langle f \rangle^2 = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2. \text{ Средние значения}$$

энергии (4.5) и ее квадрата (4.6) были найдены с использованием распределения Гиббса (4.3) в Разделе 4. Применяя эти результаты и используя для удобства обозначение $\beta = 1 / kT$, получим

$$\begin{aligned}
\langle(\Delta E)^2\rangle &= \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 = \\
&= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}\right) = -\frac{\partial \langle E\rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial \langle E\rangle}{\partial \left(\frac{1}{kT}\right)} = kT^2 \frac{\partial \langle E\rangle}{\partial T}
\end{aligned} \tag{5.1}$$

Воспользуемся соотношением

$$\frac{\partial \langle E\rangle}{\partial T} = \nu C_\nu$$

ν - число молей в ансамбле, C_ν - молярная теплоемкость при постоянном объеме. Подставляя в (5.1), получим

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = \nu kT^2 C_\nu.$$

5.6. Вероятность флуктуации

Распределение вероятностей для различных значений флуктуации Δf физической величины f определяется распределением Гаусса (2.11), в котором нужно обозначить $n = \Delta f$, $\sigma = \sqrt{\langle(\Delta f)^2\rangle}$

принять $n_0 = \langle \Delta f \rangle = 0$ и использовать соответствующие параметры f вместо (например, ΔN , ΔV , ΔE , для которых выше найдены среднеквадратичные флуктуации, а также ΔP , ΔT , для которых их можно найти).

Контрольные вопросы

- Уравнение состояния
- Идеальный газ
- Смеси идеальных газов
- Барометрическая формула
- Коэффициент теплового расширения и другие коэффициенты
- Случайные события
- Соединения
- Биномиальное распределение
- Распределение Пуассона
- Распределение Гаусса
- Распределение Максвелла
- Распределение Больцмана
- Распределение Гиббса
- Вероятность флуктуации
- Энтропия и информация