

**Некоторые понятия о статистике,
статистическом методе и
термодинамике**

Задачи статистики

1. Нахождение средних и наиболее вероятных значений физических характеристик частиц, образующих макроскопическую систему.

2. Выяснение связи между характеристиками отдельных частиц системы и параметрами всей системы.

Понятие вероятности

Рассмотрим понятие вероятности на простом примере. Пусть в коробке перемешаны белые и черные шары, которые ничем не отличаются друг от друга, кроме цвета. Для простоты будем считать, что число белых шаров N_1 равно числу черных шаров N_2 , а общее число шаров – N . Если наугад брать из коробки шар, фиксировать его цвет, затем возвращать шар в коробку и вновь повторять опыт, то можно убедиться, что при достаточно большом числе опытов N_0 примерно в половине случаев появляется белый шар, а примерно в половине случаев – черный.

Понятие вероятности

Появление шара определенного цвета – случайный процесс, а цвет шара – случайная величина, которая в этом примере принимает два определенных значения, это дискретная случайная величина. Таким образом, если N_b и N_c – число опытов, в которых появлялись соответственно белые и черные шары, то $N_b/N \approx N_c/N \approx 1/2$. В пределе, при $N \rightarrow \infty$ эти отношения будут точно равны $1/2$. Величина $1/2$ является вероятностью появления белого или черного шара в данном опыте.

Понятие вероятности

Эту вероятность можно найти и по-другому. Вероятность W_1 появления белого шара, или вероятность W_2 – появления черного шара можно определить, как отношение числа шаров соответствующего цвета к общему числу шаров:

$$W_{1,2} = N_{1,2} / N$$

При этом

$$W_1 + W_2 = 1$$

Эти формулы справедливы и в случае, когда дискретная случайная величина может принимать не два, а любое число значений – сумма вероятностей всегда равна единице – «условие нормировки».

Распределение молекул по скоростям

Опыт показывает, что скорости молекул газа, который находится в равновесном состоянии, могут иметь самые разные значения – и очень большие, и близкие к нулю. Скорость молекул *может* принимать любые значения от 0 до некоторого значения V_{\max} . Это происходит вследствие многочисленных случайных столкновений молекул друг с другом и обмена энергиями.

Скорость молекулы – случайная величина. Однако, неправомерно ставить вопрос, какова вероятность того, что скорость молекулы равна, например, 110,25 м/с.

Распределение молекул по скоростям

Если бы была возможность одновременно и совершенно точно измерить скорости всех молекул в данном объеме газа, то среди них не нашлось бы молекулы *точно* с такой скоростью, но были бы молекулы, со скоростями, близкими к этому значению. Таким образом, можно говорить лишь о вероятности ΔW_V того, что величина скорости молекулы лежит в некотором интервале $[v, v + \Delta v]$. Эту вероятность можно определить так же, как это делалось в предыдущем примере с шарами:

$$\Delta W_V = \frac{\Delta N_V}{N} \quad (1)$$

где ΔN_V – число молекул, величина скорости которых лежит в указанном выше интервале, N – общее число молекул газа.

Распределение молекул по скоростям

Очевидно, что вероятность ΔW_V должна зависеть от величины ΔV (чем больше ΔV , тем большее число молекул имеют скорости, попадающие в этот интервал) и от самого значения скорости V .

Отложим интервал возможных значений скорости $[0, V_{\max}]$ на оси абсцисс. Разобьем весь интервал на отрезки, шириной ΔV . На этих отрезках построим столбики, высота которых равна $\frac{\Delta N_V}{N \cdot \Delta V}$ и является плотностью вероятности $w(V)$ нахождения молекул в интервале скоростей $[V, V + \Delta V]$.

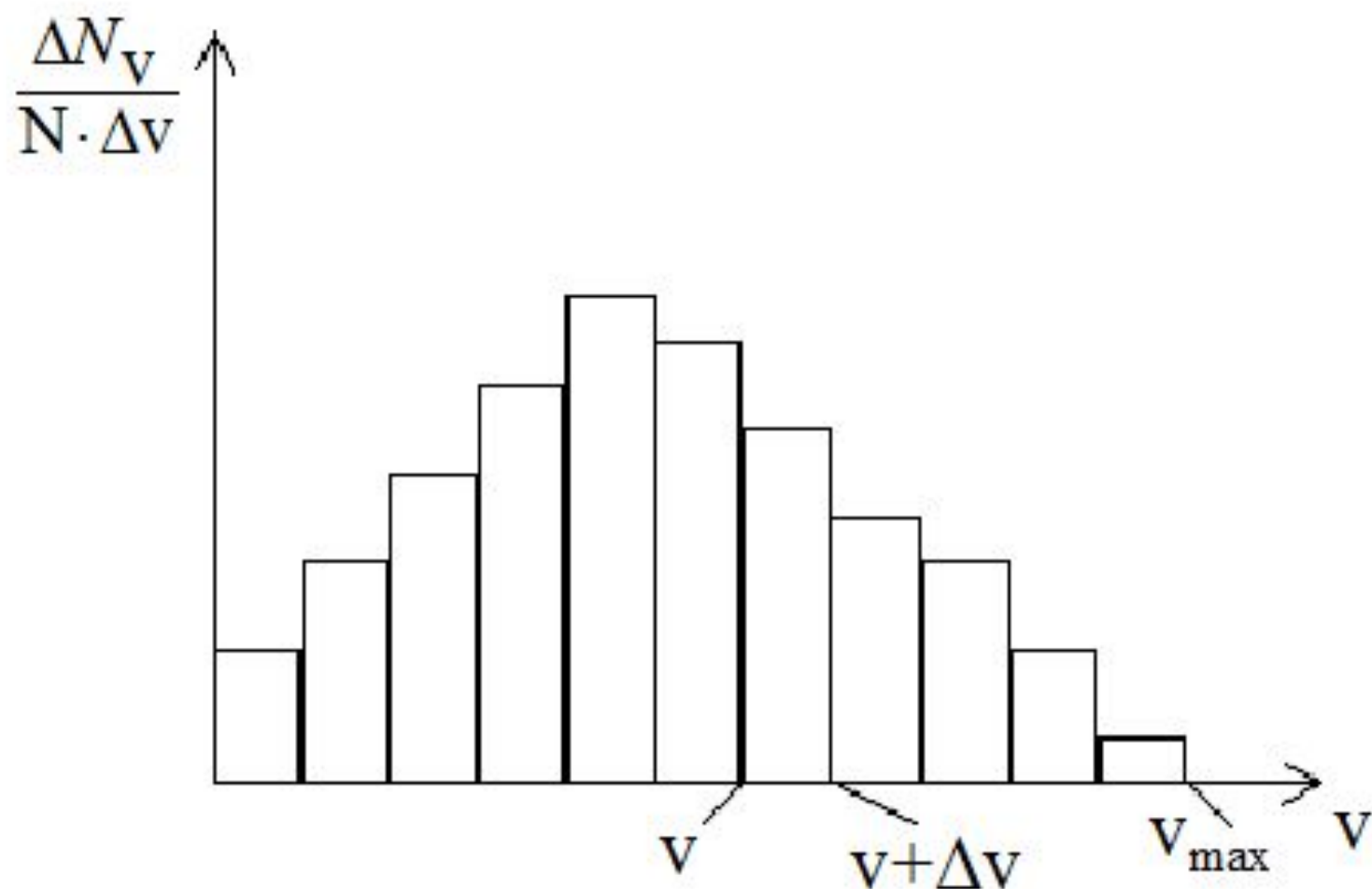


Рис. 1. Диаграмма распределения молекул по скоростям

Распределение молекул по скоростям

Полученная столбчатая диаграмма (рис. 1), она дает наглядное представление о распределении молекул по скоростям. Площадь каждого столбика будет равна ΔW_v . Полная площадь диаграммы, в соответствии с условием нормировки, равна **единице**:

$$\sum_v \Delta W_v = \sum_v \frac{\Delta N_v}{N} = \frac{N}{N} = 1 \quad (2)$$

что физически означает равенство единице *полной вероятности* W нахождения молекул во всем интервале скоростей – от нуля до бесконечности.

В формуле (2) $\Delta N_v = N_v \cdot \Delta V$ – есть число молекул, движущихся со скоростью V , лежащей в интервале значений $[V; V + \Delta V]$, а

$$\Delta W_v = \frac{\Delta N_v}{N} = \frac{N_v \cdot \Delta V}{N} \quad \text{– есть относительное число молекул, обладающих}$$

скоростью V в указанном выше интервале скоростей.

Распределение молекул по скоростям

В пределе при $\Delta V \rightarrow 0$ огибающая столбиков превращается в гладкую кривую (рис. 2), которую можно задать аналитически в виде функции $F(V)$. Эта функция носит название *плотности вероятности* распределения молекул по скоростям, или просто *функции распределения молекул по скоростям*. Тогда вероятность dW_V того, что величина скорости молекулы лежит в интервале $[V; V+dV]$, равна

$$dW_V = F(V)dV \quad (3)$$

и определяется площадью заштрихованной фигуры, представленной на рис. 2.

Распределение молекул по скоростям

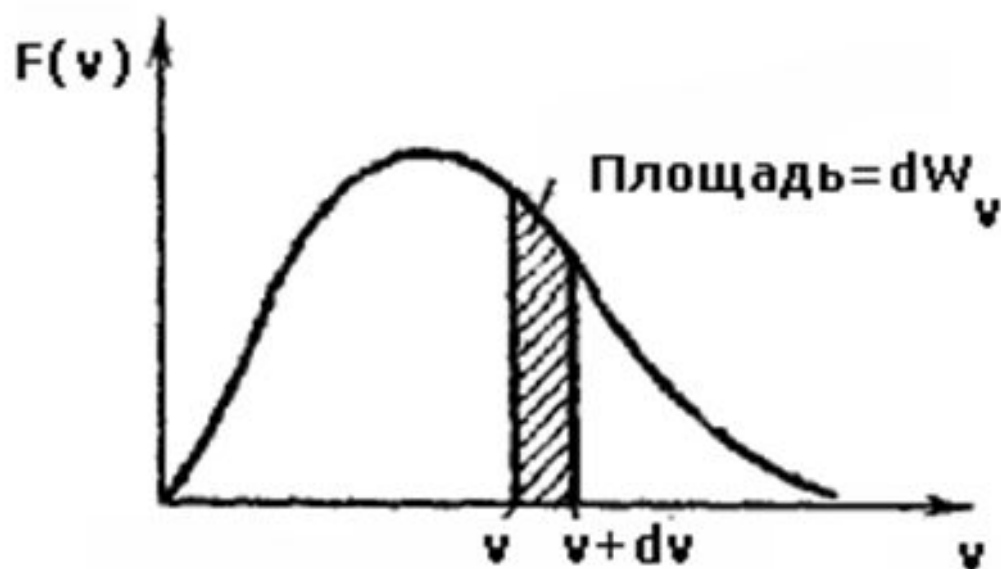


Рис. 2. График функции распределения молекул по скоростям.

С другой стороны, dW_v равна относительному числу молекул, скорости

которых лежат в указанном выше интервале $dW_v = \frac{dN_v}{N}$ где $dN_v = N_v \cdot dV$

число молекул, скорости которых лежат в интервале $[v, v+dv]$.

Распределение молекул по скоростям

В соответствии с условием нормировки *полная площадь фигуры* на рис. 2, ограниченной осями координат и кривой $F(V)$, имеет смысл *полной вероятности* и равна единице:

$$W(V) = \int dW_V = \int F(V) dV = 1 \quad (4)$$

Функция распределения $F(V)$ молекул газа по абсолютным значениям скоростей была получена Максвеллом и является справедливой для *идеального газа*, состоящего из одинаковых частиц и находящегося в состоянии *равновесия в отсутствие внешних силовых полей*. В этом случае температура, концентрация, давление имеют одинаковое по всей системе значение.

Распределение молекул по скоростям

Аналитически функция $F(v)$ задается следующим выражением:

$$F(v) = C \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) \quad (5)$$

при этом константа C находится из условия нормировки (4).

Выражение для функции распределения $F(v)$ справедливо во всем диапазоне скоростей от нуля до бесконечности. Вид этой функции представлен на рис. 3.

Распределение молекул по скоростям

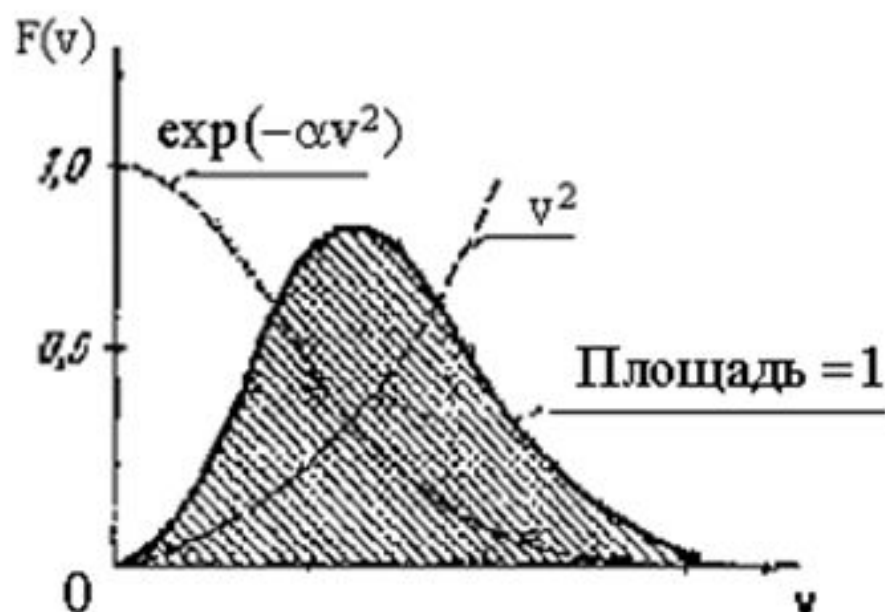


Рис. 3. График функции Максвелла для распределения молекул по скоростям.

Поскольку при возрастании скорости v множитель вида $\exp(-\alpha v^2)$ убывает быстрее, чем растет множитель v^2 , функция $F(v)$, начинаясь в нуле (из-за v^2), достигает максимума и затем асимптотически стремится к нулю.

Распределение молекул по скоростям

С учетом нахождения константы C из условия нормировки функцию Максвелла (функцию распределения молекул по скоростям) можно записать в следующем виде:

$$F(v) = 4\pi \cdot \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right) \quad (6)$$

При увеличении температуры максимум функции распределения сдвигается в сторону больших значений скорости, а сам максимум становится ниже, поскольку, в соответствии с условием нормировки, площадь под кривой $F(v)$ остается постоянной и равной **единице**.

Распределение молекул по скоростям

Функция Максвелла $F(v)$ имеет максимум при значении скорости

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \quad (7)$$

которое вычисляется из условия $\frac{dF(v)}{dv} = 0$ и называется *наиболее вероятной скоростью*.

Распределение молекул по скоростям

Средняя скорость молекул $\langle v \rangle$ определяется по формуле:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right) v^3 dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \quad (8)$$

Среднее значение квадрата скорости $\langle v^2 \rangle$ найдем по формуле:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right) \cdot v^4 dv = \frac{3kT}{m_0} = \frac{3RT}{\mu} \quad (9)$$

Средней квадратичной скоростью называется величина

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \quad (10)$$

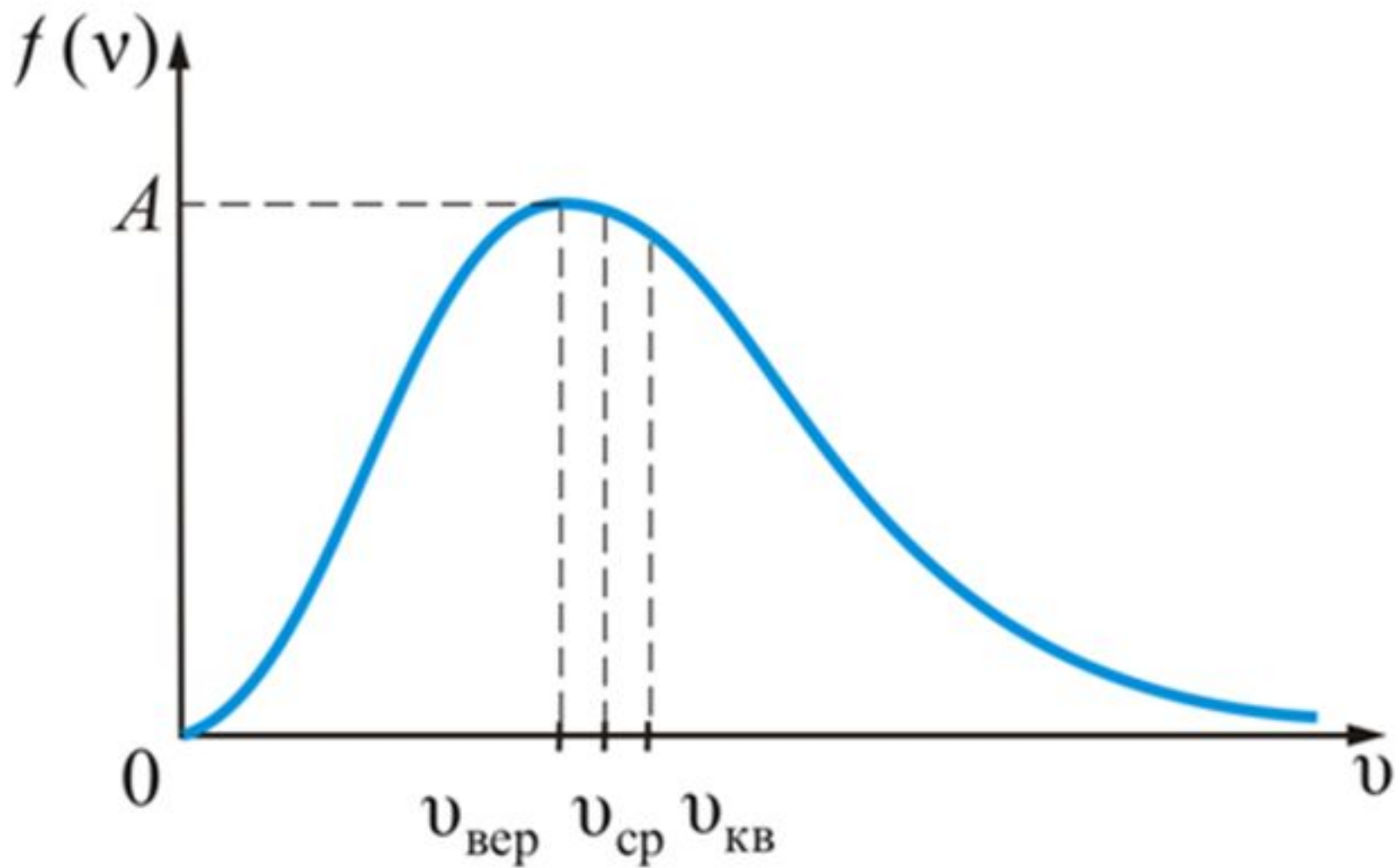
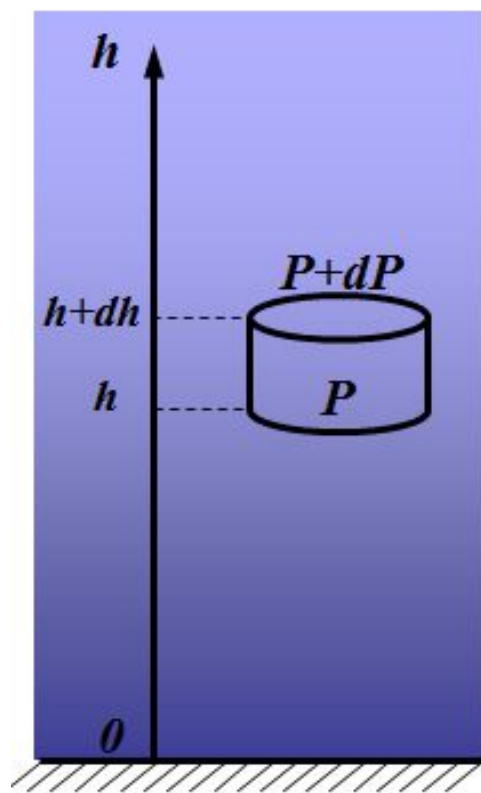


Рис. 4. Наиболее вероятная, средняя и средняя квадратичная скорости молекул

ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ В ОДНОРОДНОМ ПОЛЕ ТЯГОТЕНИЯ БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА

Барометрическая формула выражает зависимость атмосферного давления от высоты над уровнем моря.



Атмосферное давление на высоте h обусловлено весом вышележащих слоев газа.

P - давление на высоте h

$(P + dP)$ - давление на высоте $(h + dh)$

$$dh > 0 \quad dP < 0$$

(на большей высоте давление меньше)

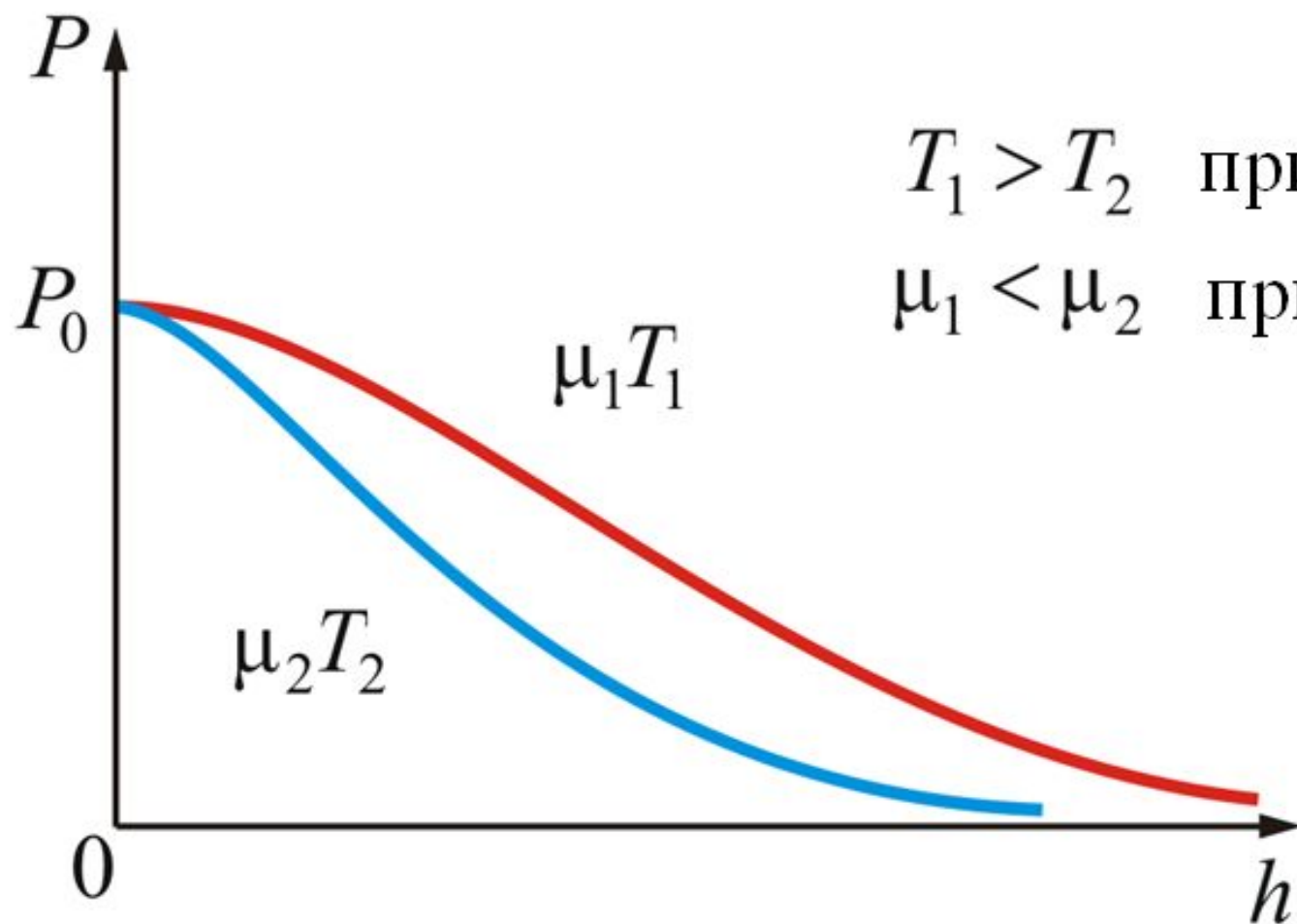
$dP = -\rho g dh$ – изменение давления с увеличением высоты

ρ – плотность газа

g – ускорение свободного падения

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right)$$

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



$T_1 > T_2$ при $\mu = \text{const}$

$\mu_1 < \mu_2$ при $T = \text{const}$

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{m_0 g h}{kT}\right)$$

$E_n = m_0 g h$ – потенциальная энергия одной молекулы в поле тяготения на высоте h от уровня моря, тогда n_0 – концентрация частиц в том месте, где $E_n = 0$

$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$ – распределение Больцмана характеризует распределение частиц по значениям потенциальной энергии

Распределение справедливо в любом потенциальном поле сил для совокупности любых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения.

Оно устанавливается в результате совместного действия потенциального поля и теплового движения.

Распределение Максвелла–Больцмана

Закон Максвелла устанавливает распределение частиц по значениям кинетической энергии, а закон Больцмана – распределение частиц по значениям потенциальной энергии. Оба распределения можно объединить в единый закон (распределение) Максвелла – Больцмана для случая дискретных величин:

$$dn = n_0 A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

Здесь n_0 – число молекул в единице объёма в той точке, где $U = 0$, $E = U + K$ – полная энергия.

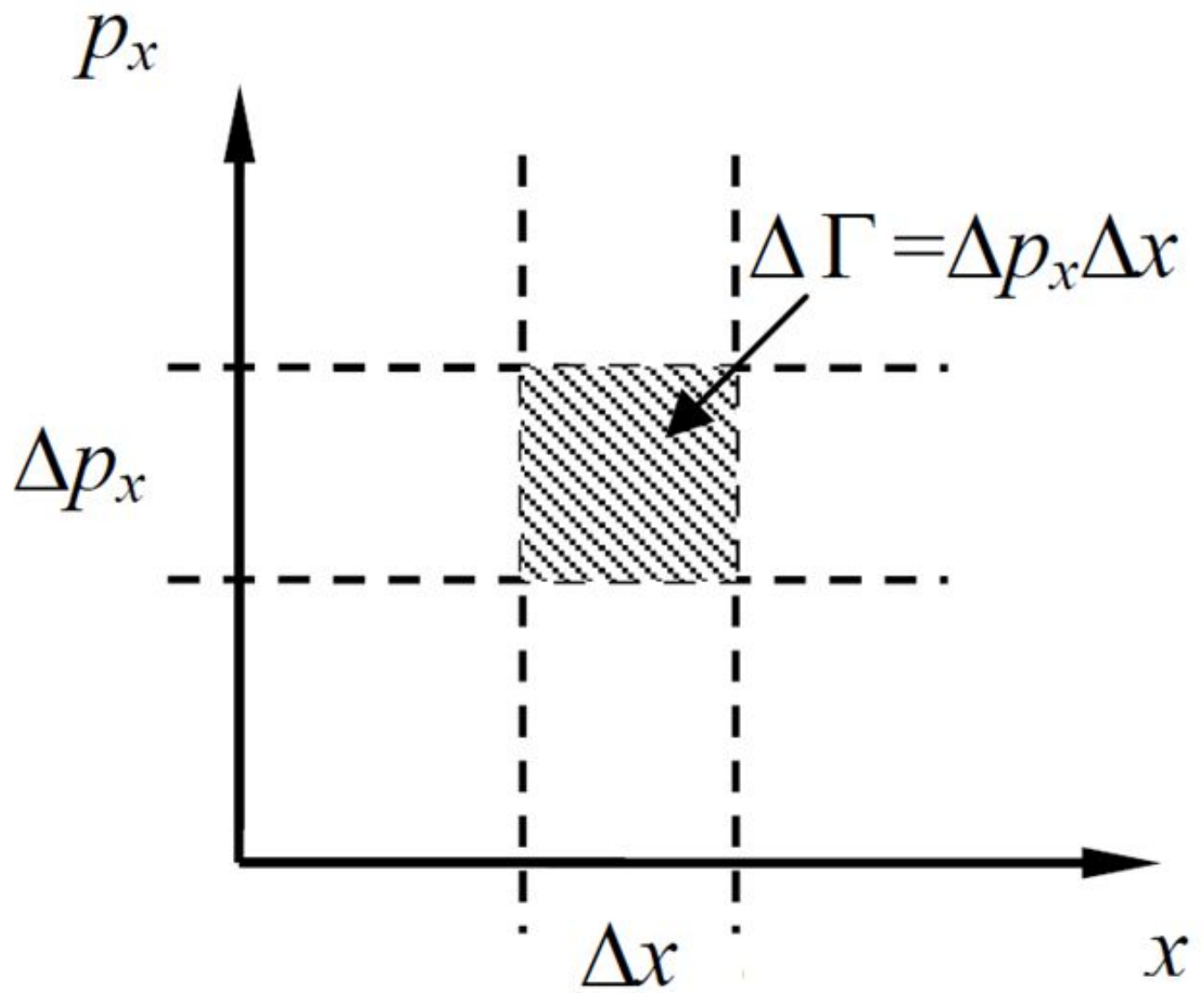
Системой называется совокупность физических объектов исследования, заключенных в конечном объеме пространства. Границы системы могут быть как материальными, так и воображаемыми, как неподвижными, так и движущимися, как проницаемыми для вещества и энергии, так и непроницаемыми. Наиболее простой системой является идеальный газ.

Макроскопическое состояние. Рассмотрим изолированную систему. Эта система быстро приходит в равновесное, стационарное состояние. В равновесном состоянии давление и температура будут одинаковы по всему объему системы. Принято говорить, что при этом система находится в некотором макросостоянии, которое характеризуется давлением P , объемом V и температурой T – термодинамическими параметрами данного макросостояния.

Микроскопическое состояние. Полная информация о системе подразумевает знание 3-х координат и 3-х проекций скоростей всех частиц системы, то есть микроскопическое состояние системы характеризуется $6N$ величинами в данный момент времени, где N – число частиц системы. Так как в стационарном состоянии макросостояние не изменяется, но молекулы при этом постоянно движутся, меняя координаты и скорости, то данному макросостоянию системы отвечает огромное количество различных микросостояний.

Статистический ансамбль систем – это множество одинаковых статистических систем, находящихся в одинаковом макросостоянии. Заметим, что положения и скорости частиц в них будут различны, таким образом, каждая система ансамбля в данный момент времени находится в своем микросостоянии. Ансамбль систем наглядно отражает тот факт, что каждое макросостояние может быть реализовано огромным количеством микросостояний.

Фазовое пространство – это многомерное пространство координат и импульсов всех молекул статистической системы. Каждое состояние одной молекулы характеризуется 6-ю величинами: 3-мя координатами и 3-мя проекциями импульса молекулы. Нарисовать такое пространство 6-и измерений невозможно. Для наглядности упростим задачу: пусть молекула может двигаться только вдоль одной оси. Тогда состояние такой частицы характеризуется двумя величинами: координатой и проекцией импульса (единственной, остальные проекции нулевые). А такое двумерное (плоское) пространство уже можно нарисовать. На рисунке показана (заштрихованный прямоугольник) ячейка фазового пространства одной молекулы при ее одномерном движении.



Наименьший «объем» такой ячейки не может быть меньше постоянной Планка (соотношение неопределенностей Гейзенберга) $\Delta \Gamma = \Delta p_x \cdot \Delta x = h$.
Можно записать (нарисовать не получится) выражение для объема элементарной ячейки фазового пространства одной молекулы (6-ти мерное):
 $\Delta \Gamma = \Delta p_x \cdot \Delta x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta y \cdot \Delta p_z \cdot \Delta z = h^3$.

Для статистической системы, содержащей N частиц, размерность фазового пространства $6N$, а это порядка 10^{26} «координат» (фазовых) на каждый кубометр реального газа. Очевидно, что число, выражающее количество доступных системе микросостояний, даже трудно себе представить!

Распределение Максвелла – Больцмана

$$(x, x + dx)(y, y + dy)(z, z + dz)(v_x, v_x + dv_x)(v_y, v_y + dv_y)(v_z, v_z + dv_z)$$

– шестимерное фазовое пространство. Вероятность найти здесь частицу:

$$\omega = \frac{e^{-\varepsilon/KT} dx dy dz dv_x dv_y dv_z}{\int e^{-\varepsilon/KT} dx dy dz dv_x dv_y dv_z},$$

где $\varepsilon = mv^2/2 + \Pi(x, y, z)$.

Понятие о квантовой статистике

Свойства систем, состоящих из огромного числа частиц, подчиняющихся законам квантовой механики, изучаются в разделе статистической физики – *квантовой статистике*. Квантовая статистика основывается на принципе неразличимости тождественных частиц.

Пусть квантово-механическая система состоит из частиц, которые имеют одинаковые физические свойства. Такие частицы называются *тождественными*. Необычные свойства системы одинаковых тождественных частиц проявляются в *фундаментальном* принципе квантовой механики – **принципе неразличимости тождественных частиц**, согласно которому невозможно экспериментально различить тождественные частицы.

Из соотношения неопределенностей вытекает, что для микрочастиц вообще неприменимо понятие траектории; состояние микрочастицы описывается волновой функцией, позволяющей вычислять лишь вероятность ($|\psi|^2$) нахождения микрочастицы в окрестностях той или иной точки пространства. В квантовой механике тождественные частицы полностью теряют свою индивидуальность и становятся *неразличимыми*.

Принимая во внимание физический смысл величины $|\psi|^2$, принцип неразличимости тождественных частиц можно записать в виде

$$|\psi(x_1, x_2)|^2 = |\psi(x_2, x_1)|^2$$

где x_1 и x_2 – соответственно совокупность пространственных и спиновых координат первой и второй частиц.

Таким образом, возможны два случая:

$$\psi(x_1, x_2) = \pm \psi(x_2, x_1)$$

т.е. принцип неразличимости тождественных частиц ведет к определенному свойству симметрии волновой функции. Если при перемене частиц местами волновая функция не меняет знака, то она называется *симметричной*, если меняет – *антисимметричной*.

В зависимости от характера симметрии все элементарные частицы и построенные из них системы (атомы, молекулы) делятся на два класса. *Частицы с полуцелым спином* (например, электроны, протоны, нейтроны) описываются *антисимметричными волновыми функциями* и подчиняются статистике *Ферми–Дирака*; эти частицы называются *фермионами*. *Частицы с нулевым или целочисленным спином* (например, π -мезоны, фотоны) описываются *симметричными волновыми функциями* и подчиняются статистике *Бозе–Эйнштейна*; эти частицы называются *бозонами*.