Основы молекулярной и статистической физики

Лекция 07(10)
Распределения вероятности. Нормальное распределение. Вероятностная энтропия.

Лектор: Доцент НИЯУ МИФИ, к.ф.-м.н.,
Ольчак Андрей Станиславович

Результаты, основанные на статистике

Основное уравнение состояния идеального газа и УМК :

$$P = nkT \Rightarrow PV = nkTV = \nu RT = (M/\mu)RT$$

Главное допущение статистической термодинамики: на каждую степень свободы молекулы (каждый способ накопления энергии) приходятся в среднем одинаковые величины этой энеергии $\varepsilon_i = kT/2$, а внутренняя энергия идеального газа равна сумме энергий движения всех молекул

$$U = (i/2)\nu RT,$$

НО! Чтобы полностью использовать все возможности статистического анализа нужна соответствующая математика: *теория вероятностей (probability theory).*

Теория игр
«Орлянка» и «игра в кости»

Игры в «орлянку» и в «кости»

ПРИМЕР 1:
Бросаем монетку.

Результат испытаний: тип 1 – если выпала решка; тип 0 – если орел
Если бросать очень много раз, то

Вероятность выпадения результата $P_{0,1}=½$ как для результата типа 1, так и для результата типа 0.

ПРИМЕР 2:
Бросаем кости.

Типы результатов испытаний (сумма 2-х костей) и способы их получения:

2: 1+1 (1)
3: 1+2, 2+1 (2)
4: 1+3, 2+2, 3+1 (3)
5: 1+4, 2+3, 3+2, 4+1 (4)
6: 1+5, 2+4, 3+3, 4+2, 5+1 (5)
7: 1+6, 2+5, 3+4, 4+3, 5+2, 6+1 (6)
8: 6+2, 5+3, 4+4, 3+5, 2+6 (5)
9: 6+3, 5+4, 4+5, 3+5 (4)
10: 6+4, 5+5, 4+5 (3)
11: 6+5, 5+6 (2)
12: 6+6 (1)

Вероятности выпадения результата: $P_2=P_{12}=1/36;$ $P_3=P_{11}=2/36;$ $P_4=P_{10}=3/36;$ $P_5=P_9=4/36;$ $P_6=P_8=5/36;$ $P_7= 6/36;$

Немного математики - вероятность

Сложение и умножение вероятностей.

$P_{i\ или\ k}$ – вероятность выпадения ИЛИ результата типа *i*, ИЛИ результата типа *k* (*ПРИМЕР с костями: P(<5) =(1+2+3)/36=1/6* .

$$P_{i\ или\ k} = \frac{N_i + N_k}{N} = \frac{N_i}{N} + \frac{N_k}{N} = P_i + P_k$$

$P_{i\ и\ k}$ – вероятность выпадения в результате пары испытаний одного результата типа *i* и одного результата типа *k*.

ПРИМЕР с костями: $P_{4+1} = 1/6 \times 1/6 = 1/36$.

$$P(x_i, y_k) = \frac{N(x_i, y_k)}{N} = P(x_i)P(y_k)$$

ВАЖНО! Эти соотношения справедливы ТОЛЬКО если результаты испытаний не зависят один от другого (НЕ связаны причинноследственной связью!).

Немного математики - вероятность

N – общее число испытаний,

N_i – число испытаний с результатом типа i

P_i – вероятность выпадения результата типа i

$$P_i = \lim_{N \to \infty} \frac{N_i}{N}$$

Для непрерывно распределенных величин X: вероятность при испытании найти ее в интервале от X до X + dX $dP(x) = f(x)dx$

$f(x)$ - функция распределения

А вероятность того, что величина x принадлежит интервалу от x_1 до x_2 :

$$P(x_1 \le x \le x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx$$

Для непрерывно распределенной величины вероятность того, что величина x точно равна x_0, нулевая $P(x = x_0)=0$.

Распределение результатов испытаний

Вернемся к игре в «орлянку». Бросаем монету 2 раза.

Это – одна СЕРИЯ испытаний (длина серии N_S = 2)

Результаты испытаний (типы):

0 – выпало 2 орла

1 – выпал 1 орел и 1 решка

ил

2 – выпало 2 решки

$$P_i = \lim_{N\to\infty} \frac{N_i}{N}$$

= 0,25 для результатов типа 0 и 2

= 0,5 – для результата типа 1

N – число СЕРИЙ испытаний (желательно N >>>1),

N_s – длина каждой серии испытаний (в нашем случае N_S = 2)

N_i – число СЕРИЙ испытаний с результатом типа *i*

P_i – вероятность выпадения результата типа *i*

Распределение результатов испытаний
ПРИМЕР с монеткой

Бросаем монетку N раз. Это – одна серия испытаний длиной N

Нумеруем все результаты (типы результатов) числами i от 0 до N по числу выпавших решек. Для разных типов результатов получатся разные вероятности, пропорциональные числу способов, которым мог выпасть данный результат!

Тип	Число способов реализации
$i = 0$	1 (все время выпадали орлы)
$i = 1$	N (решка выпала на 1, 2, 3, … последнем броске)
$i = 2$	$N(N-1)/2$
$i = 3$	$N(N-1)(N-2)/6$
…..	
$i = k$	$N(N-1)(N-2)\ldots.(N-k+1)/k! = N!/k!(N-k)!$
….	
$i = N-1$	N
$i = N$	1

Распределение результатов испытаний
ПРИМЕР с монеткой

Бросаем монетку N раз. Это – одна серия испытаний длиной N

Число способов выпадения результата k равно

$$\Omega_k = N!/k!(N-k)! \qquad \Sigma\Omega_k = 2^N$$

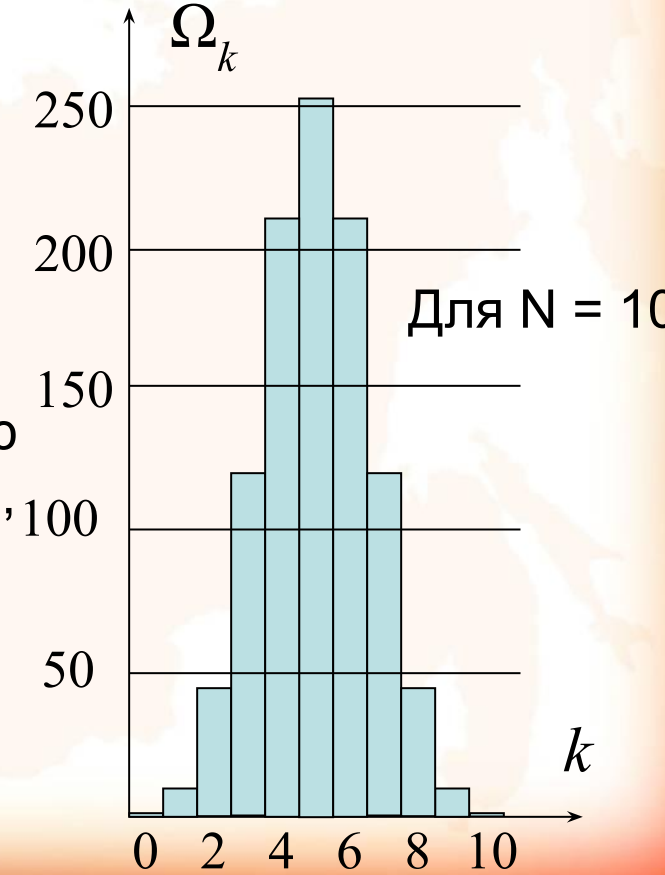
Вероятность выпадения результата k равна:

$$P_k = \Omega_k/2^N = N!/\,k!(N-k)!2^N$$

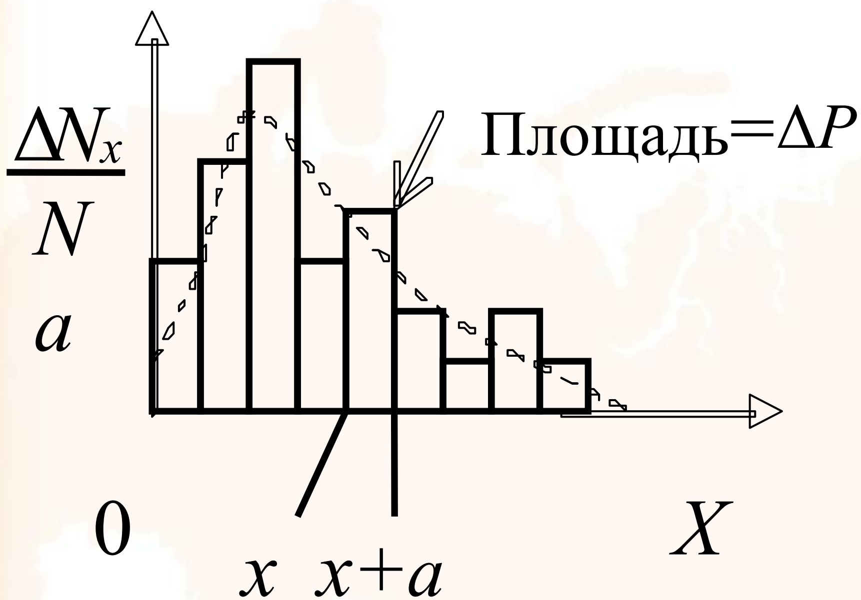
Для $N>>>1$ гистограмму распределения вероятности можно превратить в непрерывную функцию распределения вероятности, используя приближенную формулу Стирлинга:

$$N! \sim=(2\pi N)^{1/2}(N/e)^N,\ или$$

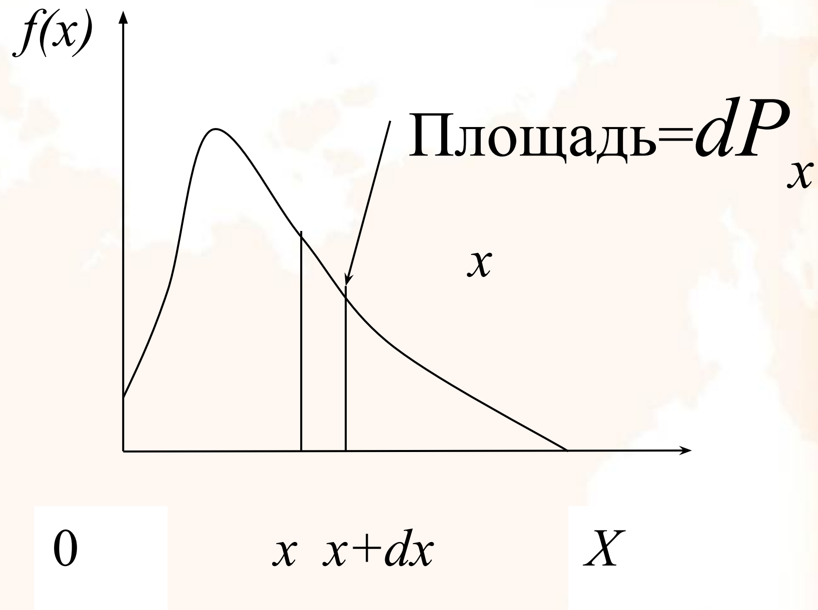
$$ln(N!) \sim Nln(N/e)$$



ГИСТОГРАММА



ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ



$$dP_x = f(x)dx \qquad f(x) = \lim_{N\to\infty}\frac{dN_x}{Ndx} = \lim_{x\to\infty}\frac{\Delta P_x}{\Delta x} = \frac{dP_x}{dx}$$

$$\sum_i P_i = \frac{\sum N_i}{N} = 1, \qquad \int dP_x = \int f(x)dx = 1$$

Распределение результатов испытаний
ПРИМЕР с монеткой

Вероятность выпадения результата k равна:

$$P_k = \Omega_k/2^N = N!/\,k!(N-k)!2^N$$

Для $N >>> 1$ есть формула Стирлинга:

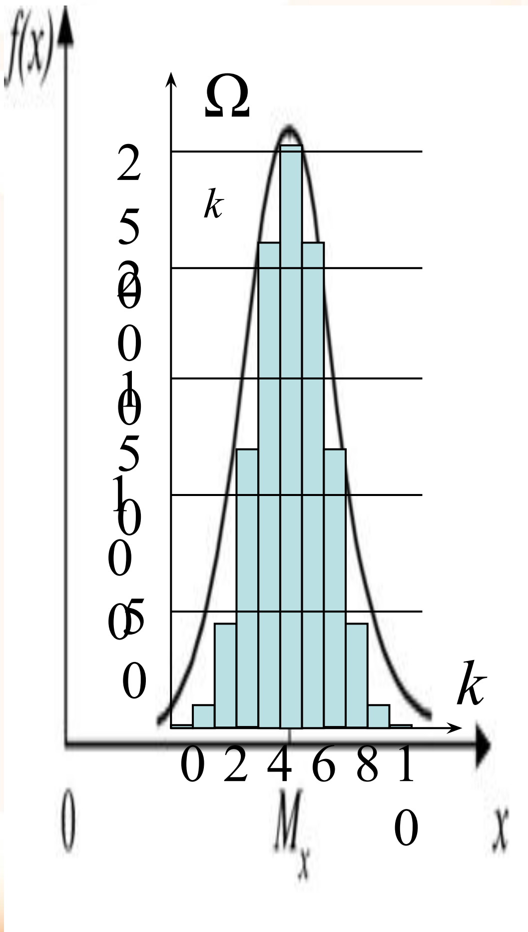
$$N! \sim= (2\pi N)^{1/2}(N/e)^N,$$

Применяя ее, находим:

$$P_k = (2/\pi N)^{1/2} exp(-2n^2/N)$$

где $n = (k - N/2)$ - отклонение результата от среднего.

Заметные вероятности соответствуют $n \sim< N^{1/2} << N$



Нормальное распределение

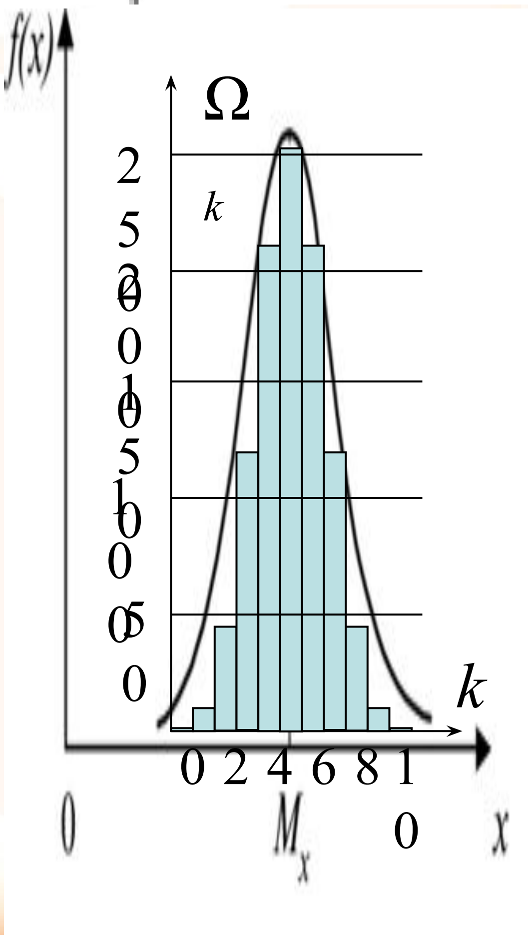
$$P_k=(2/\pi N)^{1/2}\exp(-2(k-N/2)^2/N) \Rightarrow \quad f(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}};$$

Это **нормальное распределение** вероятности, также называемое **распределением** **Гаусса**

Параметр μ — среднее значение (математическое ожидание) случайной величины (указывает положение максимума плотности распределения), а σ — дисперсия (разброс значений случайной величины).

В случае с игрой в орлянку $\mu = N/2$,

а $\sigma = N^{1/2}/2 << N$



Нормальное распределение

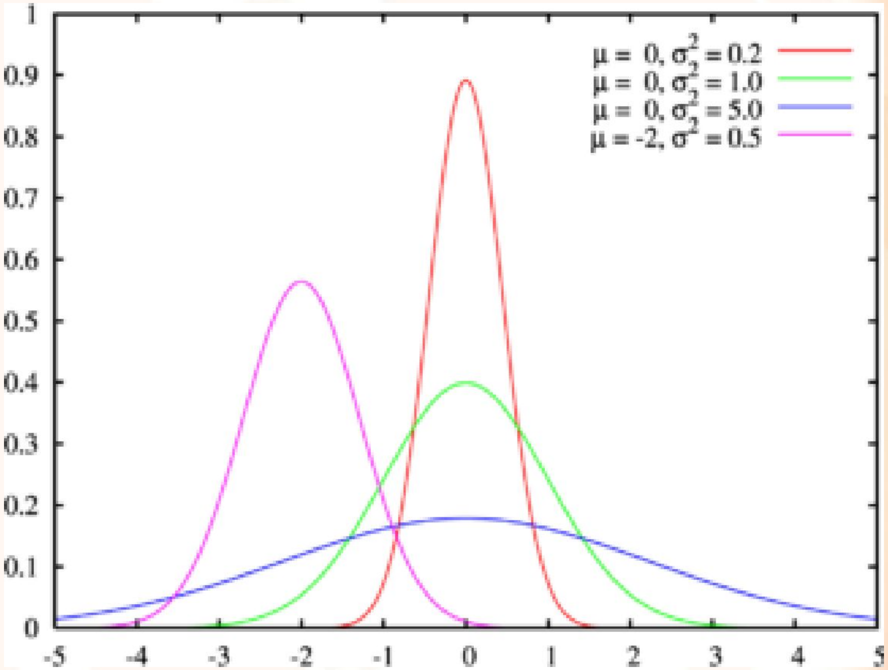
Распределение Гаусса

Нормальное распределение очень часто встречается в природе.

Например, следующие случайные величины хорошо моделируются

нормальным распределением:

- бросание монетки
- отклонение при стрельбе
- ***погрешности измерений***
- и мн.др...



Распределение Гаусса
Энтропия в информатике и в статистической физике

Распределение результатов испытаний ПРИМЕР с монеткой

Число способов выпадения результата k (из N =10) равно

$\Omega_k = N!/k!(N-k)!$ $\Sigma\Omega_k = 2^N$

Тип Реализация

k = 0 0000000000

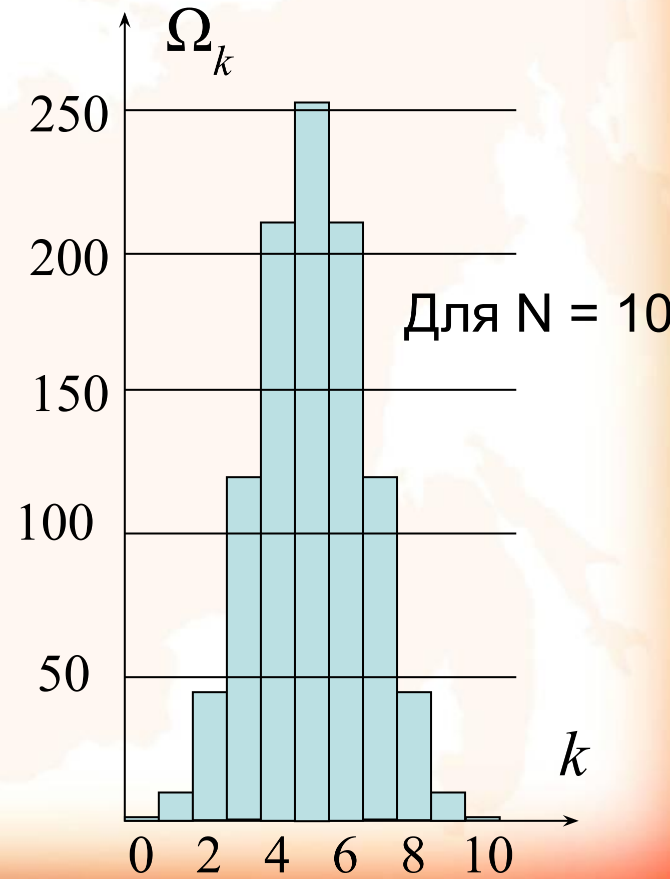
k = 1 1000000000 0100000000 0010000000 … 0000000001

…

k = 5 0100110011 1101000101 … - - всего 252 варианта

Чем больше вариантов реализации - тем ниже степень «упорядоченности» полученного результата

$S(k) = \ln(\Omega_k)$ - энтропия, характеризующая степень упорядоченности результата (чем выше «порядок» - тем меньше энтропия)



Энтропия вероятности

$S(k) = \ln(\Omega_k)$ - энтропия, характеризующая степень упорядоченности результата

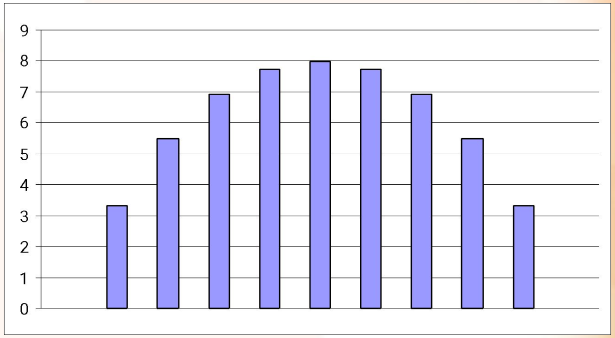
Для N = 10

Для N = 10

$S(0) = S(10) = \ln(1) = 0$

$S(5) = \ln(252) = \sim 5{,}6$

чем выше «порядок» - тем меньше энтропия



$$S(k) = A\ln(P_k) = A\ln(\Omega_k) - AN\ln 2$$

чем выше «порядок» - тем меньше энтропия

$$P(k \text{ и } i) = P_k P_i \Rightarrow S(k \text{ и } i) = S(k) + S(i)$$

Энтропия - величина аддитивная

Информационная энтропия

Тип Реализация

$k = 0$ 0000000000

$k = 1$ 1000000000 0100000000 ...

k = 5 0100110011 1101000101 …

Любое информационное сообщение можно представить в виде двоичного кода: 011001010111001001010111111000101011….

Любому двоичному коду, содержащему N знаков, из которых k единиц можно приписать значение энтропии:

$\mathbf{S(N,k) = ln(\Omega_{N,k})}$, где $\mathbf{\Omega_{N,k}}$ - число способов, каким можно составить строку, содержащую k единиц и (N-k) нулей

- Сообщения типа 00000000.. 111111111… S = 0
- Сообщения с равным числом нулей и единиц имеют максимальную энтропию.
- Энтропия двух сообщений равна сумме их энтропий.

Информационная энтропия

Любое информационное сообщение можно представить в виде двоичного кода: 01100101011100100101011111100001010111….

$S(N,k) = \ln(\Omega_{N,k})$, где **$\Omega_{N,k}$** - число способов, каким можно составить строку, содержащую k единиц и (N-k) нулей

- Сообщения типа 00000000.. 111111111… S = 0 - информационная ценность невелика
- Сообщения с равным числом нулей и единиц имеют максимальную энтропию - скорее всего, это случайный набор символов.

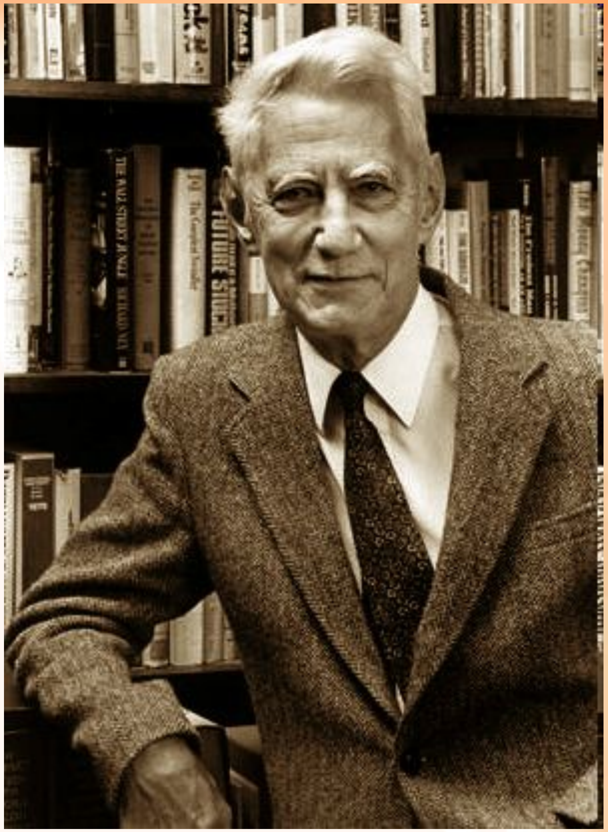
Реальные информационные сообщения, как правило, имеют:

- флуктуации (фрагменты) с заметным преобладанием нулей или единиц
- энтропию отличную как от минимальной, так и от максимальной (по некоторым расчетам ~20-30% от максимальной)

Информационная энтропия

Понятие энтропии, как меры случайности и беспорядка в информационных системах, впервые введено Клодом Шенноном в статье «A Mathematical Theory of Communication», опубликованной в двух частях в Bell System Technical Journal в 1948 году.

Идеи Шеннона послужили основой разработки теории информации, теории коммуникационных систем, теории кодирования

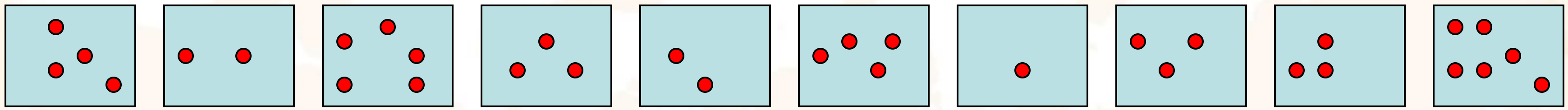


Claude Elwood Shannon
1916 - 2001

Энтропия в статистической физике и термодинамическая энтропия

Задача о распределении по ячейкам

Пусть у нас есть К ячеек (состояний) по которым распределены N “шариков” (частиц):



Совокупность чисел заполнения $(n_1, n_2, \ldots n_K) = n(i)$ образует «макросостояние» системы. Каждое макросостояние может быть реализовано большим числом способов $\Omega(n(i))$. Эта величина называется статистическим весом макросостояния.

$S(n(i)) = k \ln(\Omega(n(i)))$ - энтропия данной реализации (макросостояния)
Чем больше энтропия - тем выше вероятность реализации этого состояния.
При N>>>K наибольшим стат. весом и энтропией обладает состояние, когда частицы равномерно распределены по ячейкам.

В равновесном состоянии система описывается макропараметрами: энтропию равновесного состояния должно быть можно выразить через макропараметры.

Правдоподобные соображения:

- статистический вес состояния тем больше, чем больше его фазовый объем для каждой молекулы (произведение объема и объема пространства импульсов (скоростей)):

$$\sim dxdydzdp_x dp_y dp_z \sim Vp^3 \sim VE^{3/2} \sim VT^{3/2}$$

- для N молекул фазовый объем следует возвести в степень N:

$\Omega \sim V^N T^{3N/2}$. Для многоатомного газа $\Omega \sim V^N T^{iN/2}$

- из-за полной неразличимости молекул их перестановки не меняют микросостояния системы, отчего статистический вес следует поделить на число возможных перестановок $\sim N!$

$$\Omega \sim V^N T^{iN/2}/N!; \quad S = k \ln \Omega = kN\ln(VT^{i/2}/NC) =$$

$$= \nu(R\ln(V/\nu) + c_V \ln T + s_0)$$

Энтропия в статистической физике.

Энтропия макро-состояния системы в статистической физике = логарифм от числа возможных микро-реализаций этого состояния

$$S = k \ln \Omega \qquad \text{Дж/К}$$

Она совпадает с классической термодинамической энтропией, выражаемой через параметры *P, V, T.*

- В состоянии термодинамического равновесия энтропия замкнутой системы имеет максимально возможное (при заданной энергии) значение.
- Если систему (при помощи внешнего воздействия)) вывести из равновесного состояния - ее энтропия может стать меньше
- Если неравновесную систему предоставить самой себе - она релаксирует в равновесное состояние и ее энтропия при этом возрастет
- **Энтропия изолированной системы при любых процессах не убывает, т.е. $\Delta S \geq 0$ –** это т.н. Второе начало термодинамики

Энтропия является количественной мерой беспорядка в системе.

Основы молекулярной и статистической физики

Лекция 08(11)
Распределение молекул по скоростям и энергиям

.

Лектор: Доцент НИЯУ МИФИ, к.ф.-м.н.,
Ольчак Андрей Станиславович