

## **Основы термодинамики и молекулярной физики**

- 1 Понятие функции распределения случайной величины.
- 2 Распределение молекул идеального газа по скоростям.
- 3 Распределение молекул идеального газа по координатам во внешнем поле.
- 4 Распределение Максвелла-Больцмана.

При статистическом описании свойств термодинамических систем используются понятия теории вероятностей. Рассмотрим некоторые положения этой теории.

Случайными называются события, условия наступления которых неизвестны, и которые поэтому нельзя с определенностью предсказать.

Пусть случайная величина принимает дискретный набор значений  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ . Выполним  $N$  измерений. Если из этого числа измерений значение  $x_i$  было обнаружено  $N_i$  раз, то вероятностью события  $x_i$  называют величину

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \quad (10.4.1)$$

Поскольку  $\sum_{i=1}^n N_i = N$  то  $\sum_{i=1}^n P_i = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{N} = 1$

Рассмотрим сложное событие, состоящее в том, что в нем обнаруживаются два значения  $X_i$  и  $X_k$  в два разных момента. Вероятность получить результат  $X_i$  либо  $X_k$  равна

$$P_{(i \text{ или } k)} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i + N_k}{N} = P_i + P_k \quad (10.4.2)$$

Это равенство выражает собой **теорему сложения вероятностей** – *вероятности несовместимых событий складываются.*

Если две случайные величины  $X$  и  $Y$  могут быть определены одновременно, так что измерение величины  $X$  не влияет на результат измерения величины  $Y$ , то вероятность обнаружения двух событий равна

Это теорема об **умножении вероятностей** – *вероятность появления двух независимых друг от друга событий равна произведению вероятностей этих событий.* (10.4.3)

**Зная результаты измерений случайной величины можно найти ее среднее значение**

$$\langle \mathbf{x} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n N_i \mathbf{x}_i = \sum_{i=1}^n P_i \mathbf{x}_i \quad (10.4.4)$$

**Пусть теперь случайная величина  $\mathbf{x}$  принимает непрерывный ряд значений. Разобьем область ее изменения на малые интервалы  $\Delta \mathbf{x}$ . Выполним  $N$  измерений. Обозначим через  $\Delta N(\mathbf{x})$  – число попаданий величины  $\mathbf{x}$  в некоторый интервал  $\mathbf{x} \div \mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}$ . Тогда вероятность обнаружения случайной величины в данном интервале равна**

$$\Delta P_{\mathbf{x}} = \frac{\Delta N(\mathbf{x})}{N}$$

**Составим отношение этой вероятности к ширине интервала**

$$f(\mathbf{x}) = \frac{\Delta P_{\mathbf{x}}}{\Delta \mathbf{x}} \quad (10.4.5)$$

Построим график функции  $f(x)$ . Он представляет собой ступенчатую кривую, называемую **гистограммой**.

Величина площади некоторого прямоугольника

$$\Delta P_x = f(x)\Delta x$$

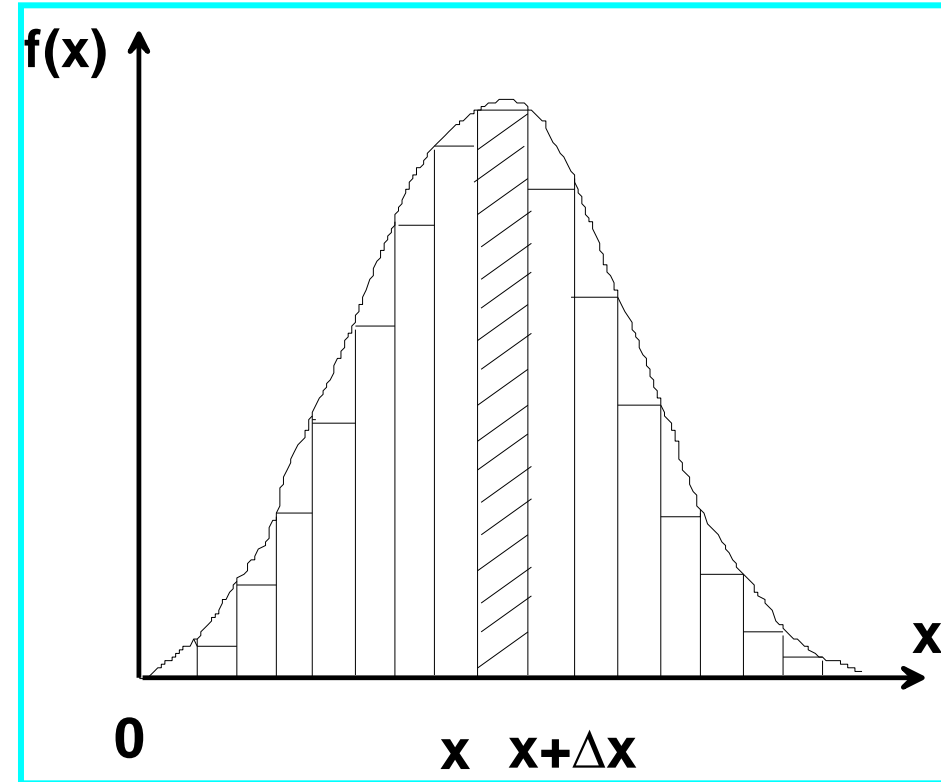
равна вероятности обнаружения случайной величины в интервале  $x \div x + \Delta x$ .

В пределе  $\Delta x \rightarrow 0$  гистограмма

превращается в гладкую кривую  $f(x)$ ,

которая называется **функцией распределения вероятностей**.

Из определения (10.4.5) следует, что  $f(x)$  - есть вероятность нахождения случайной величины в единичном интервале, поэтому  $f(x)$  является **плотностью вероятности**.



Полная вероятность нахождения случайной величины должна равняться **1**. Ей отвечает площадь под всей кривой  $f(x)$ , отсюда получаем условие нормировки  $f(x)$

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

Зная **функцию распределения вероятностей  $f(x)$** , можно найти среднее значение непрерывной случайной величины

$$\langle x \rangle = \int x dP_x = \int x f(x) dx \quad (10.4.6)$$

Аналогично находится среднее значение произвольной функции  $A(x)$  от случайной величины  $x$

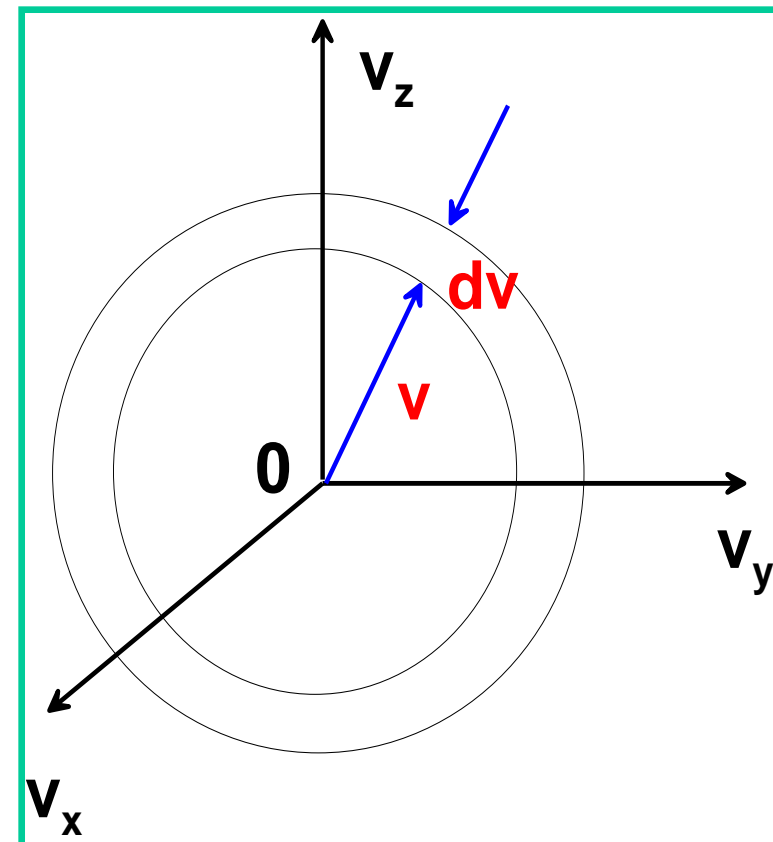
$$\langle A(x) \rangle = \int A(x) f(x) dx \quad (10.4.7)$$

## 10.5 Распределение Максвелла

Рассмотрим идеальный газ. В результате соударений его молекулы находятся в хаотическом движении и непрерывно меняют направление своих скоростей.

Однако в состоянии равновесия в любом направлении движется одинаковое число молекул и устанавливается стационарное распределение молекул по скоростям (Максвелл, 1859 г.).

Введем пространство скоростей, в котором каждой молекуле отвечает своя точка. В состоянии равновесия плотность точек в таком пространстве зависит только от модуля скорости и не меняется во времени. Поэтому она является сферически симметричной функцией.



Обозначим плотность точек через  $f(v)$  - она равна вероятности того, что модуль скорости молекулы равен значению  $v$  в единичном объеме пространства скоростей около  $v$ .

Если  $N$  – полное число молекул в газе, то число молекул, имеющих модуль скорости  $v$  в единичном объеме пространства скоростей, равно  $Nf(v)$ .

Выделим малый объем  $dv_x dv_y dv_z$  вблизи конца вектора скорости  $\vec{v}$ . Число молекул, скорости которых находятся внутри этого объема, равно  $dN(v_x, v_y, v_z) = Nf(v)dv_x dv_y dv_z$ . Разделив его на полное число молекул  $N$ , получим вероятность обнаружения проекций скоростей молекул в интервалах  $v_x \div v_x + dv_x$ ;  $v_y \div v_y + dv_y$ ;  $v_z \div v_z + dv_z$

$$dP(v_x, v_y, v_z) = dN(v_x, v_y, v_z)/N = f(v)dv_x dv_y dv_z \quad (10.5.1)$$



Малый объем  $dv_x dv_y dv_z$  находится между сферами с радиусами  $v$  и  $v+dv$ .

Объем сферического слоя равен  $4\pi v^2 dv$ , а число молекул в нем равно

$$dN'(v) = Nf(v)4\pi v^2 dv \quad (10.5.2)$$

Разделив  $dN'(v)$  на полное число молекул газа  $N$ , получим вероятность того, что модуль скорости молекулы имеет значение в интервале  $v \div v + dv$

$$dN'(v)/N = f(v)4\pi v^2 dv = dP(v)$$

Разделив  $dP(v)$  на  $dv$ , находим

$$dP(v)/dv = f(v)4\pi v^2 = F(v) \quad (10.5.3)$$

Функция  $F(v)$  - дает вероятность того, что модуль скорости молекулы равен  $v$  в единичном интервале скоростей около  $v$ .

Поэтому, в согласии с (10.4.5),  $F(v)$  - и есть функция распределения молекул по скоростям. Найдем ее конкретный вид.

Для этого введем в рассмотрение вероятности того, что молекула имеет проекции скоростей в интервалах

$$v_x \div v_x + dv_x \quad v_y \div v_y + dv_y \quad v_z \div v_z + dv_z$$

$$dP(v_x) = \varphi(v_x)dv_x \quad dP(v_y) = \varphi(v_y)dv_y \quad dP(v_z) = \varphi(v_z)dv_z$$

В силу равноправности движения молекул во всех направлениях вид трех функций  $\varphi(v_x)$ ,  $\varphi(v_y)$ ,  $\varphi(v_z)$  должен быть одинаковым.

Кроме того, проекции скоростей  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  являются статистически независимыми друг от друга событиями. Поэтому по теореме об умножении вероятностей (10.4.3) получаем, что вероятность нахождения проекций скоростей в интервалах

$$v_x \div v_x + dv_x \quad v_y \div v_y + dv_y \quad v_z \div v_z + dv_z$$

равна

$$dP(v_x, v_y, v_z) = dP(v_x)dP(v_y)dP(v_z) = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z)dv_xdv_ydv_z$$

Сравнивая с (10.5.1), находим

$$f(\mathbf{v}) = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z) \quad (10.5.4)$$

Логарифмируя, получаем

$$\ln f = \ln \varphi(v_x) + \ln \varphi(v_y) + \ln \varphi(v_z)$$

Возьмем частные производные от последнего выражения.

Сначала продифференцируем по  $\mathbf{v}_x$

$$(\ln f)'_{\mathbf{v}_x} = \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}_x} = \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{v}_x}$$

$$(\ln \varphi)'_{\mathbf{v}_x} = \frac{1}{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{v}_x}$$

поскольку

$$\mathbf{v} = \sqrt{\mathbf{v}_x^2 + \mathbf{v}_y^2 + \mathbf{v}_z^2} \quad \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{v}_x} = \frac{\mathbf{v}_x}{\mathbf{v}}$$

то

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \frac{1}{f \mathbf{v}} = \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{v}_x} \frac{1}{\varphi \mathbf{v}_x}$$

В последнем выражении слева и справа стоят функции от разных независимых переменных  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{v}_x$ . Поэтому их равенство может быть лишь когда они обе равны одной и той же константе.

Обозначая эту константу через  $-\alpha$ , получаем

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{v}_x} \frac{1}{\varphi \mathbf{v}_x} = -\alpha$$

Данное соотношение является дифференциальным уравнением первого порядка, интегрируем его

$$\int \frac{d\varphi}{\varphi} = -\alpha \int \mathbf{v}_x d\mathbf{v}_x$$

$$\ln \varphi = -\frac{\alpha}{2} \mathbf{v}_x^2 + \ln C$$

$$\varphi(\mathbf{v}_x) = C \exp\left(-\frac{\alpha}{2} \mathbf{v}_x^2\right)$$

## Аналогичные выкладки дают выражения для других функций

$$\varphi(\mathbf{v}_y) = C \exp\left(-\frac{\alpha}{2} \mathbf{v}_y^2\right)$$

$$\varphi(\mathbf{v}_z) = C \exp\left(-\frac{\alpha}{2} \mathbf{v}_z^2\right)$$

Поэтому

$$f(\mathbf{v}) = C^3 \exp\left(-\frac{\alpha}{2} (\mathbf{v}_x^2 + \mathbf{v}_y^2 + \mathbf{v}_z^2)\right) = C^3 \exp\left(-\frac{\alpha}{2} \mathbf{v}^2\right)$$

Константу интегрирования  $C$  найдем из условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\mathbf{v}_x) d\mathbf{v}_x = C \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha}{2} \mathbf{v}_x^2\right) d\mathbf{v}_x = 1$$

$$C = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}$$

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\alpha}{2} \mathbf{v}^2\right)$$

Константу  $\alpha$  найдем из расчета средних значений квадратов проекций скорости

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{v}_x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{v}_x^2 \varphi(\mathbf{v}_x) d\mathbf{v}_x = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{v}_x^2 \exp\left(-\frac{\alpha}{2} \mathbf{v}_x^2\right) d\mathbf{v}_x = \\ &= \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha^3}} = \frac{1}{\alpha}\end{aligned}$$

Такие же значения имеют  $\langle \mathbf{v}_y^2 \rangle$  и  $\langle \mathbf{v}_z^2 \rangle$ , поэтому

$$\langle \mathbf{v}^2 \rangle = \langle \mathbf{v}_x^2 \rangle + \langle \mathbf{v}_y^2 \rangle + \langle \mathbf{v}_z^2 \rangle = \frac{3}{\alpha}$$



Но ранее, (10.3.2) было получено  $\frac{m\langle \mathbf{v}^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT$

поэтому  $\frac{m\langle \mathbf{v}^2 \rangle}{2} = \frac{3m}{2\alpha} = \frac{3}{2} kT \rightarrow \alpha = \frac{m}{kT}$

Подставляя  $\alpha$  в функцию  $f(\mathbf{v})$ , а последнюю в  $F(\mathbf{v})$ , получаем

*функцию распределения молекул газа по скоростям*, которая называется **распределением Максвелла**

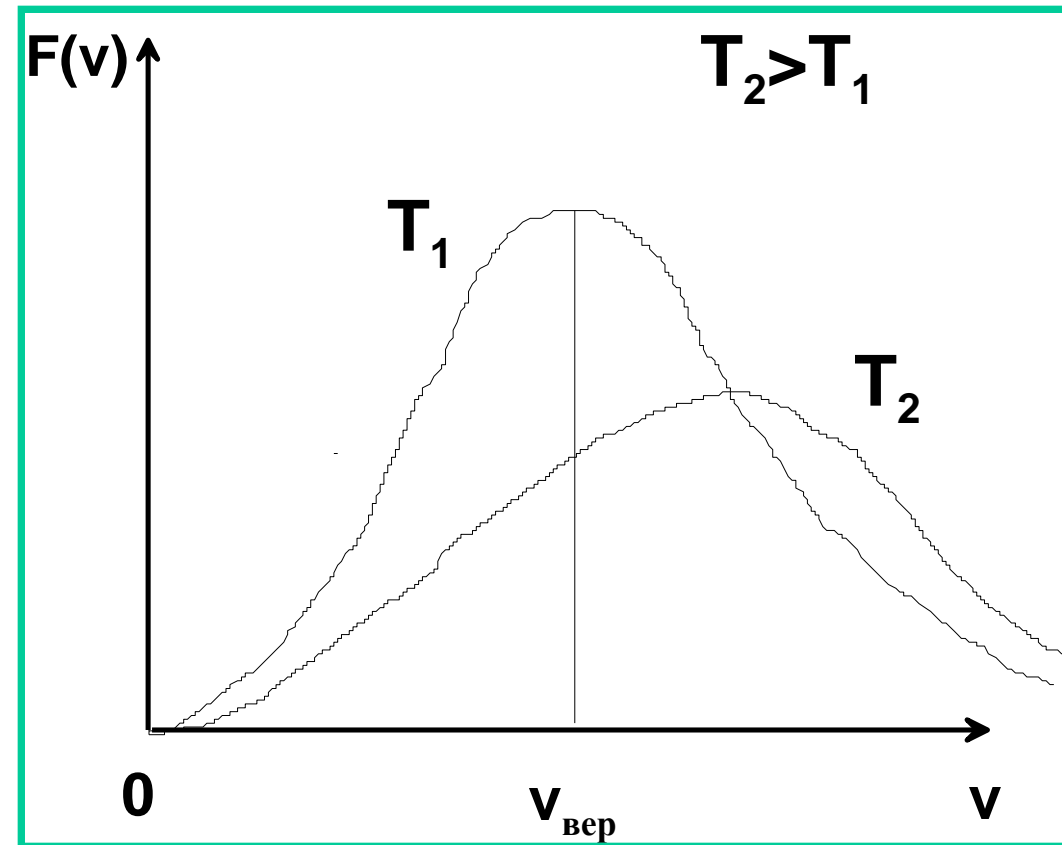
$$F(\mathbf{v}) = 4\pi \mathbf{v}^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT}\right) \quad (10.5.5)$$

Построим график функции распределения **Максвелла** для разных температур. Максимум кривой  $F(v)$  отвечает наиболее вероятной скорости молекул

$$\frac{dF(v)}{dv} = 0$$

$$\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\left(2 - \frac{mv^2}{kT}\right) = 0$$

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (10.5.6)$$



**Определим среднеквадратичную скорость молекулы**

$$\mathbf{v}_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\langle \mathbf{v}^2 \rangle} = \left( \int_0^{\infty} \mathbf{v}^2 F(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (10.5.7)$$

**и среднюю скорость молекулы**

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \int_0^{\infty} \mathbf{v} F(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (10.5.8)$$

**Между этими тремя скоростями имеет место пропорция**

$$\mathbf{v}_{\text{вер}} : \langle \mathbf{v} \rangle : \mathbf{v}_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3} = 1 : 1.13 : 1.22$$

**значит из них самая большая - среднеквадратичная скорость молекулы.**

## 10.6 Закон распределения молекул по кинетическим энергиям

Согласно (10.5.2) и (10.5.3) число молекул в сферическом слое с радиусом  $v$  и толщиной  $dv$  равно

$$dN(v) = NF(v)dv \quad (10.6.1)$$

Обозначим кинетическую энергию молекулы  $T = mv^2/2 = \varepsilon$ , тогда

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

Дифференциалы скорости и энергии связаны уравнением

$$d\varepsilon = d(mv^2/2) = mv dv$$

Подставим эти выражения в исходную формулу (10.6.1).

**Получим**

$$\begin{aligned} dN(\varepsilon) &= N 4\pi \frac{2\varepsilon}{m} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \frac{d\varepsilon}{m \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}} = \\ &= \frac{2N}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = N f(\varepsilon) d\varepsilon \end{aligned}$$

где  $f(\varepsilon)$  – функция распределения молекул по кинетическим энергиям

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (10.6.2)$$

Она равна плотности вероятности того, что молекула имеет энергию  $\varepsilon$ .

## 10.7 Барометрическая формула

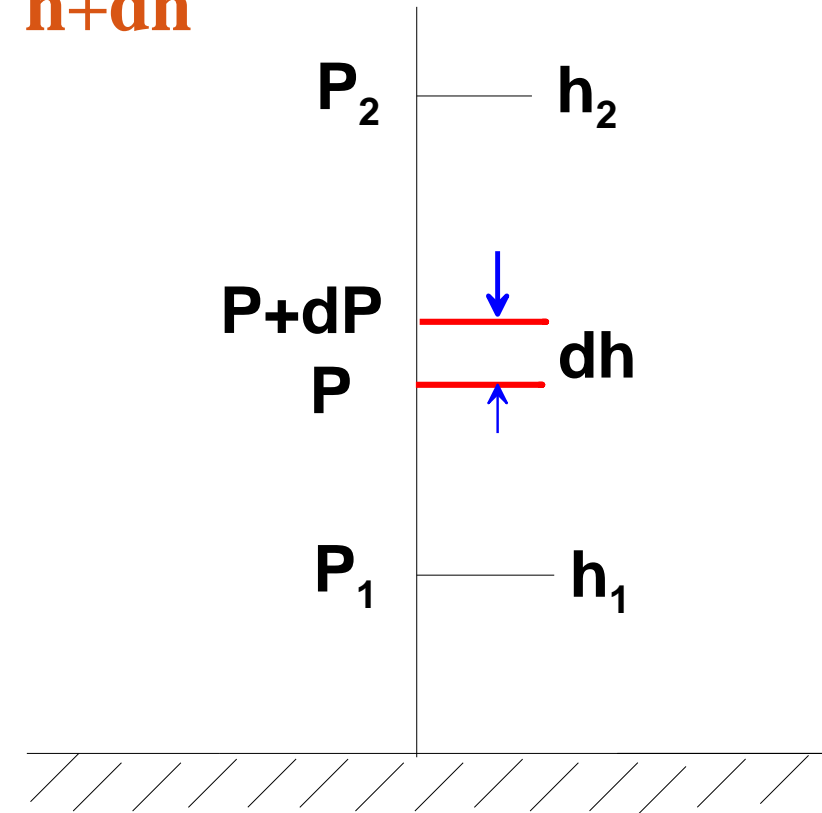
Найдем закон изменения давления газа с высотой за счет влияния силы тяжести. Считаем поле тяготения однородным, температуру постоянной, а массы молекул одинаковыми.

Разность давлений на высотах  $h$  и  $h+dh$  равна весу газа, заключенного в объеме цилиндра высотой  $dh$  и основанием с площадью  $1 \text{ м}^2$

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

$$dP = - \rho g dh$$

где  $\rho$  - плотность газа на высоте  $h$ .



Из уравнения состояния идеального газа

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

выразим плотность

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}$$

Тогда

$$dP = - \frac{PM}{RT} g dh$$

Разделяем переменные и интегрируем полученное дифференциальное уравнение

$$\frac{dP}{P} = - \frac{Mg}{RT} dh \quad \rightarrow \quad \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = - \frac{Mg}{RT} \int_{h_1}^{h_2} dh$$

В результате находим

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{Mg}{RT}(h_2 - h_1) \rightarrow P_2 = P_1 e^{-\frac{Mg}{RT}(h_2 - h_1)}$$

Пусть  $h_1$  - высота на уровне моря, а  $P_1$  - давление на уровне моря. Обозначим  $P_0 = P_1$ , а через  $h = h_2 - h_1$  - высоту над уровнем моря. Тогда давление газа на высоте  $h$  ( $P = P_2$ ) определяется барометрической формулой

$$P = P_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}} \quad (10.7.1)$$

Из нее следует, что чем тяжелее газ (больше молярная масса газа  $M$ ) и ниже температура  $T$ , тем быстрее давление газа падает с высотой.

Барометрическая формула лежит в основе работы **альтиметра** - прибора для измерения давления, используемого в самолетах.



## 10.8 Распределение Больцмана

Согласно уравнению состояния идеального газа  $P = nkT$

давление пропорционально концентрации молекул газа  $n$ , кроме того из закона Авогадро вытекает равенство

$$\frac{M}{R} = \frac{m_0}{k}$$

где  $m_0$  – масса одной молекулы. Поэтому из барометрической формулы (10.7.1) получаем

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 gh}{kT}}$$

Поскольку  $m_0 gh = U$  – потенциальная энергия молекулы в поле тяготения, то можно записать

распределение Больцмана

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}} \quad (10.8.1)$$

Распределение **Больцмана** справедливо для любого потенциального поля, если молекулы газа находятся в состоянии хаотического теплового движения.