

Статистические распределения

До сих пор мы рассматривали термодинамические параметры (давление, температуру, теплоемкость,...), а также первое начало термодинамики и его следствия относительно к конкретному внутреннему строению вещества. Теперь же начнем изучать тепловые процессы, исходя из молекулярно-кинетических представлений. При этом будем использовать статистический метод, вычисляя средние величины, характеризующие движение колоссального числа молекул.

Сведения из теории вероятностей

Пусть в N случаях N_i раз происходит i -е событие. Вероятностью этого события называют величину

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}.$$

Если величина N достаточно велика (например, число молекул в некотором теле), то можно считать, что

$$P_i = \frac{N_i}{N}.$$

Ясно, что сумма вероятностей всех возможных событий равна 1:

$$\sum P_i = \sum \frac{N_i}{N} = 1$$

Зная вероятности появления различных событий (результатов измерения) дискретной величины x , можно найти среднее значение $\langle x \rangle$:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum N_i x_i = \sum P_i x_i.$$

Пример: Бросаем игральный кубик.

Вероятность выпадения 1 равна $P_1 = 1/6$. Ясно, что $P_1 = P_2 = \dots = P_6$.

Сумма вероятностей равна 1: $P_1 + P_2 + \dots + P_6 = 1$.

Среднее значение «показания» кубика:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum N_i x_i = \sum P_i x_i = \frac{1}{6}(1+2+3+4+5+6) = 3,5.$$

В данном случае это просто среднее арифметическое.

Плотность вероятности

Рассмотрим случай, когда случайная величина изменяется не дискретно, а непрерывно. В качестве примера рассмотрим случайную величину v – модуль скорости молекулы газа. Разобьем всю область изменения v (от 0 до бесконечности) на малые интервалы Δv и будем считать число попаданий случайной величины v в каждый интервал. При этом мы можем вести наблюдения за одной молекулой в течение достаточно длительного времени и проводить измерения ее скорости, или в какой-то момент времени измерить скорости большого числа молекул газа.

Определим вероятность ΔP_i попадания величины v в каждый интервал $(v_i, v_i + \Delta v)$. Сама эта вероятность ΔP_i уменьшается с уменьшением интервала Δv , однако отношение $\Delta P_i / \Delta v$ остается конечным. Это отношение при $\Delta v \rightarrow 0$ называют функцией распределения $F(v)$ скорости молекулы:

$$F(v) = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta P_i}{\Delta v} = \frac{dP}{dv}. \quad (1)$$

Следовательно, функция распределения модуля скорости $F(v)$ определяется формулой

$$dP = F(v)dv \quad (2)$$

где dP - вероятность попадания модуля скорости в интервал от v до $v + dv$. Функцию $F(v)$ называют также функцией плотности вероятности случайной величины v .

Обычно число молекул газа очень велико, поэтому $dP = dN / N$ и

$$dN = NF(v)dv, \quad (2a)$$

где dN - число молекул, скорости которых попадают в интервал от v до $v + dv$.

Перечислим свойства функции распределения (на примере $F(v)$):

1) Количество молекул, скорости которых находятся в конечном интервале от v_1 до v_2 :

$$\Delta N = N \int_{v_1}^{v_2} F(v)dv. \quad (3)$$

2) Нормированность:

$$\int_0^{\infty} F(v)dv = 1. \quad (4)$$

3) Вычисление среднего:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} vF(v)dv. \quad (5)$$

Распределение Максвелла

Закон распределения по скоростям молекул газа, находящегося в термодинамическом равновесии, был найден Максвеллом. Вывод распределений довольно сложен. Приведем результаты без вывода и ограничимся их обсуждением.

Распределение молекул по скоростям описывается тремя следующими функциями:

$$\varphi(v_x)dv_x = dP(v_x, v_x + dv_x), \quad (6)$$

$$F(v)dv = dP(v, v + dv), \quad (7)$$

$$f(\vec{v})dv_x dv_y dv_z = dP(v_x, v_x + dv_x; v_y, v_y + dv_y; v_z, v_z + dv_z). \quad (8)$$

Функция распределения молекул по проекции скорости

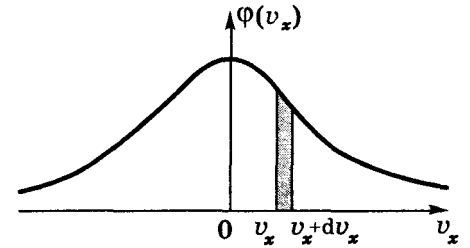
Функция $\varphi(v_x)$ определяет вероятность $dP(v_x, v_x + dv_x)$ того, что проекция скорости частицы на ось x попадает в интервал от v_x до $v_x + dv_x$. Максвелл вывел для $\varphi(v_x)$ формулу

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{m_0 v_x^2}{2kT} \right), \quad (9)$$

где m_0 - масса молекулы, k - постоянная Больцмана.

График функции $\varphi(v_x)$ изображен на рисунке. Условие нормировки имеет вид

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(v_x) dv_x = 1.$$



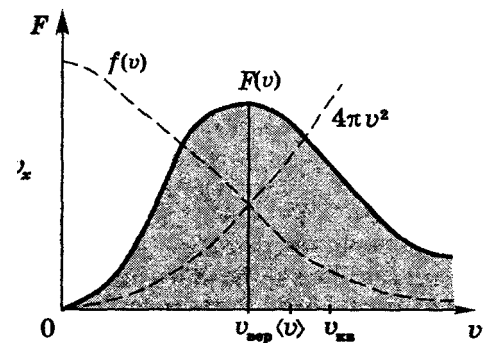
Бесконечные пределы интегрирования следует рассматривать, как вычислительный прием. При больших скоростях функция распределения очень мала, и конкретное значение пределов интегрирования значения не имеет.

Функция распределения молекул по модулю скорости

Функция распределения $F(v)$ определяет вероятность $dP(v, v + dv)$ того, что модуль скорости частицы попадает в интервал от v до $v + dv$. Максвелл вывел для $F(v)$ формулу

$$F(v) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi v^2 \cdot \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right). \quad (10)$$

Эта формула представляет собой закон распределения Максвелла по модулю скорости. График этой функции показан на рисунке. Условие нормировки выражается формулой (4). Из этого условия следует, что вся площадь под кривой $F(v)$ равна единице.



Функция $f(v)$ определяет вероятность того, что вектор скорости частицы попадает в малый диапазон $(v_x, v_x + dv_x; v_y, v_y + dv_y; v_z, v_z + dv_z)$. Нетрудно показать, что

$$f(v) = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z). \quad (11)$$

Следует отметить, что полученные Максвеллом распределения по скоростям не зависят ни от структуры молекул, ни от того, как они взаимодействуют друг с другом. Поэтому они применимы не только к газам, но и к другим агрегатным состояниям вещества.

Характерные скорости

Наиболее вероятная скорость $v_{вер}$. Этой скорости соответствует максимум функции распределения $F(v)$. Из условия $dF/dv = 0$ следует

$$v_{вер} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}. \quad (12)$$

Средняя скорость (среднее значение модуля скорости) вычисляется по общим правилам теории вероятностей

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}. \quad (13)$$

Среднеквадратичная скорость по определению равна

$$v_{кв} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}. \quad (14)$$

Сначала вычислим среднее значение квадрата скорости

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = \frac{3kT}{m_0},$$

а затем найдем среднеквадратичную скорость

$$v_{кв} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}. \quad (15)$$

Этот результат согласуется с формулой $\langle E_{ном} \rangle = \frac{3}{2} kT$, определяющей температуру в молекулярно-кинетической теории.

В качестве примера приведем среднее значение модуля скорости азота N_2 при $T = 300$ К: $\langle v \rangle \approx 480$ м/с. Эта величина имеет порядок скорости звука в азоте.

Приведенные характерные скорости отличаются друг от друга в пропорции

$$v_{вер} : \langle v \rangle : v_{кв} = 1 : 1,13 : 1,22$$

Качественно это показано на рисунке выше.

Зависимость распределения от температуры

Подставив значение $v = v_{вер} = \sqrt{2kT/m_0}$ в формулу распределения

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

получим

$$F_{\max} \sim \sqrt{m_0/T}.$$

В соответствии с этими формулами кривые распределения $F(v)$ для разных температур $T_1 < T_2 < T_3$ будут иметь вид, показанный на рисунке: с увеличением температуры максимум функции распределения смещается в сторону больших скоростей, а величина максимума уменьшается. При этом площадь под кривой остается равной единице. Таким образом, с ростом температуры молекул с высокими скоростями становится больше, и распределение молекул по скоростям становится более «размытым».

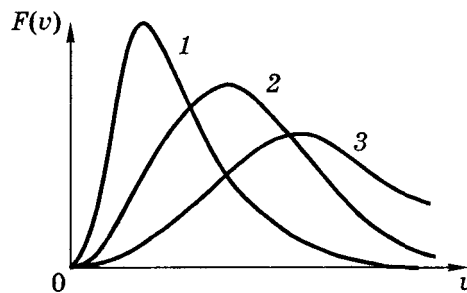


Рис. 2.6

Кривые на рисунке можно рассматривать иначе – как соответствующие разным массам молекул газа при одной и той же температуре, причем $m_1 > m_2 > m_3$

Распределение Больцмана. Барометрическая формула.

В отсутствие внешних сил средняя концентрация молекул газа в состоянии термодинамического равновесия всюду одинакова. Если же газ находится во внешнем силовом поле, ситуация становится иной.

Рассмотрим, например, поведение молекул газа, находящегося в поле сил тяжести. Если бы не было теплового движения, то все молекулы «упали» на поверхность Земли. Этому мешает тепловое движение. В результате устанавливается некоторое равновесие и концентрация молекул становится зависящей от высоты.

Пусть газ находится во внешнем поле потенциальных сил, действующих для простоты в одном направлении и зависящих только от координаты z . При тепловом равновесии температура T должна быть одинакова по всей толщине газа, иначе бы возникли потоки тепла, и состояние газа не было бы равновесным.

Для определенности будем считать, что силы внешнего поля направлены вниз, а ось z – вверх (рис). Выделим мысленно столбик газа высотой dz с площадью основания S . Запишем условие равновесия этого столбика, используя гидростатический подход:

$$-Sdp + (nSdz)F_z = 0,$$

где $F_z = -\frac{\partial U}{\partial z}$ – проекция внешней силы, действующей на каждую

молекулу, U – потенциальная энергия молекулы во внешнем поле. Поэтому условие равновесия можно переписать в виде

$$dp = -ndU.$$

Будем считать газ идеальным. Тогда $p = nkT$ и $dp = -\frac{p}{kT}dU$. Разделяя переменные, получим уравнение

$$\frac{dp}{p} = -\frac{dU}{kT},$$

после интегрирования которого найдем

$$\ln \frac{n}{n_0} = -\frac{U - U_0}{kT}.$$

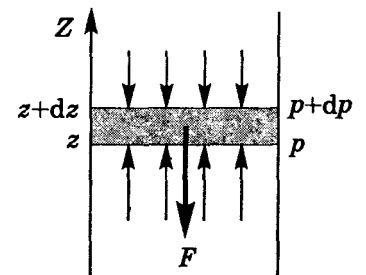
Будем считать, что $U = U_0 = 0$ в тех точках, где $n = n_0$. Тогда

$$n = n_0 e^{-U/kT}. \quad (16)$$

Этот закон выражает распределение Больцмана. С помощью распределения Больцмана можно найти число молекул в интересующем нас объеме dV :

$$dN = ndV.$$

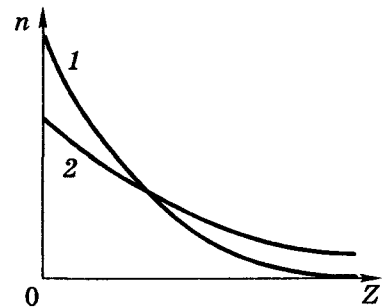
Во всех точках выделенного объема dV концентрация молекул должна быть одинаковой.



Рассмотрим случай изотермической атмосферы в однородном поле сил тяжести. Тогда $U = m_0gz$ и распределение Больцмана принимает вид

$$n = n_0 e^{-m_0gz/kT}.$$

На рисунке приведены два графика этого распределения. График 2 соответствует более высокой температуре, чем график 1.



Если газ представляет собой смесь различных газов, то в состоянии термодинамического равновесия концентрация этих газов должна убывать с высотой экспоненциально с различной «скоростью» - в зависимости от масс молекул. Более крутая экспонента соответствует более тяжелым молекулам.

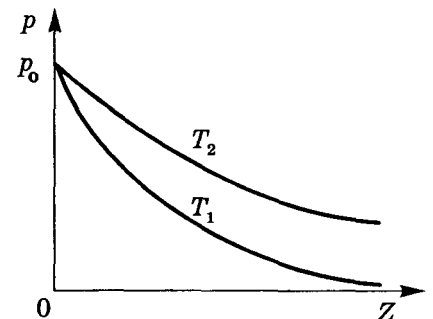
Умножив обе части формулы $n = n_0 e^{-U/kT}$ на kT , получим формулу для давления

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{m_0gz}{kT}\right). \quad (17)$$

Ее можно переписать в виде

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\mu gz}{RT}\right), \quad (18)$$

где μ - молярная масса. Это так называемая барометрическая формула. Она строго применима для идеального газа, температура которого не зависит от высоты. На рис. показаны два графика при температурах $T_2 > T_1$.



Основное уравнение кинетической теории газов

Рассмотрим столкновение молекул идеального газа со стенкой сосуда. Ось X направлена к стенке перпендикулярно к ней. Рассмотрим сначала простейший случай, когда все молекулы имеют одинаковые скорости V , причем по направлению к стенке летит $1/6$ всех молекул.

При столкновении одной молекулы со стенкой ее импульс изменится на величину

$$\Delta p_{1x} = -2m_0v.$$

За время Δt долетят до стенки и столкнутся с ней молекулы, расположенные внутри прямого цилиндра длиной $v\Delta t$ с площадью основания ΔS . Если n - концентрация молекул, то за время Δt со стенкой столкнутся

$$\Delta N = \frac{1}{6} n v \Delta t \Delta S$$

молекул. Их импульс изменится на

$$\Delta p_x = -2m_0 v^2 \Delta t \Delta S \frac{n}{6}.$$

Следовательно, со стороны стенки на молекулы действовала сила

$$F_x = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = -\frac{1}{3} n m_0 v^2 \Delta S.$$

По третьему закону Ньютона на стенку со стороны молекул действовала такая же по величине сила. Следовательно, давление газа на стенку равно

$$P = \frac{1}{3} n m_0 v^2.$$

Если учесть, что скорости всех молекул различны, то получим

$$P = \frac{1}{3} n m_0 \langle v^2 \rangle. \quad (19)$$

Это, впрочем, совсем не очевидное обобщение.

Получим это соотношение (19) более строго. Пусть в единице объема n_1 молекул имеют проекцию скорости на ось X близкую к значению v_{x1} , n_2 молекул имеют скорость v_{2x} и так далее. Тогда за время Δt со стенкой столкнутся $\Delta N_1 = n_1 v_{x1} \Delta t \Delta S$ молекул «первого сорта». Их импульс изменится на величину $-n_1 v_{x1} \Delta t \Delta S 2m_0 v_{x1}$.

Общее изменение импульса всех молекул разного сорта, столкнувшихся со стенкой равен

$$\Delta p_x = -2m_0 \Delta t \Delta S n \cdot \left(\frac{n_1 v_{x1}^2 + n_2 v_{x2}^2 + \dots}{n} \right).$$

При суммировании мы учитываем только те молекулы, которые летят к стенке. Очевидно общее число таких молекул в единице объема $n/2$. Ясно, что

$$\langle v_x^2 \rangle = \left(\frac{n_1 v_{x1}^2 + n_2 v_{x2}^2 + \dots}{n/2} \right).$$

Отсюда получим давление

$$P = n m_0 \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} n m_0 \langle v^2 \rangle.$$

Эту формулу можно переписать в виде

$$p = \frac{2}{3} n \langle E_{\text{пост}} \rangle, \quad (20)$$

где $\langle E_{\text{пост}} \rangle = m \langle v^2 \rangle / 2$ - средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул.

Формулу (19) называют основным уравнением кинетической теории газов. Она раскрывает физический смысл давления: давление газа на стенку определяется средним значением кинетической энергии поступательного движения молекул.

Физический смысл температуры

Из уравнения Менделеева-Клапейрона следует

$$p = \frac{\nu RT}{V} = \frac{NRT}{N_A V} = nkT,$$

где $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана. Полученное уравнение

$$p = nkT \quad (21)$$

представляет собой иную форму уравнения состояния идеального газа. Сравнивая уравнения (20) и (21), получим

$$\langle E_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (22)$$

Это уравнение раскрывает физический смысл температуры: температура пропорциональна средней кинетической энергии поступательного движения молекул.

Гипотеза о равномерном распределении энергии по степеням свободы

Число степеней свободы – число независимых координат, определяющих положение системы. Для определения положения центра масс молекулы необходимо задать три координаты. Молекула имеет три поступательных степени свободы.

Если молекула двухатомная и жесткая (как гантель), то она имеет еще две вращательные степени свободы, связанные с углами поворота относительно двух взаимно перпендикулярных осей, проходящих через центр масс. Таким образом, жесткая двухатомная молекула имеет 5 степеней свободы: три поступательные и две вращательные.

Если молекула упругая, то возможны колебания атомов и необходима еще одна степень свободы – расстояние между атомами. Ее называют колебательной.

Формула $\langle E_{\text{пост}} \rangle = 3(kT/2)$ наталкивает на предположение, что на каждую степень свободы приходится в среднем энергия $kT/2$. Больцман выдвинул гипотезу о равном распределении энергии по степеням свободы. При этом на колебательную степень свободы должны приходиться в среднем две половинки kT – одна в виде кинетической, другая в виде потенциальной энергии.

Итак, средняя энергия молекулы

$$\langle E \rangle = \frac{i}{2} kT \quad (23)$$

где i – сумма числа поступательных, вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы.

Внутренняя энергия

Внутренняя энергия ν молей идеального газа равна

$$U = N \langle E \rangle = \nu N_A \frac{i}{2} kT = \nu \frac{i}{2} RT \quad (24)$$

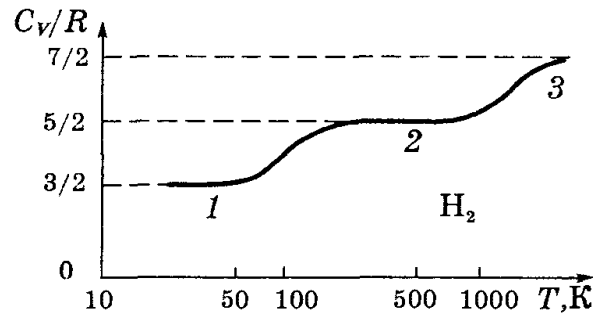
где $R = N_A k$. Учитывая, что $U = \nu C_V T$ и $C_p = C_V + R$, получим выражения для молярных теплоемкостей

$$C_V = \frac{i}{2} R, \quad C_p = \frac{i+2}{2} R \quad (25)$$

и для постоянной адиабаты

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i} \quad (26)$$

Согласно этой формуле, для одноатомной молекулы $\gamma = \frac{5}{3} = 1,67$, для жесткой двухатомной $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$, для упругой двухатомной $\gamma = \frac{9}{7} = 1,29$. Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными данными вблизи комнатных температур.



Однако исследования в широком температурном диапазоне показали весьма сложную зависимость теплоемкости газов от температуры, которая объясняется только в рамках квантовой механики. При низких температурах возбуждаются только поступательные степени свободы – энергии не хватает для возбуждения вращательных и колебательных степеней свободы. При более высоких температурах возбуждаются вращательные степени свободы и молекула H_2 ведет себя как жесткая двухатомная молекула с числом степеней свободы $3+2$. При высоких температурах энергия оказывается достаточной для возбуждения колебательной степени свободы.