

Статистические распределения

Эргодическая гипотеза: среднее по ансамблю равно среднему по времени.

Рассмотрим систему, состоящую из n тел, движущихся со скоростями $v_1, v_2 \dots v_n$.

Скорость средняя по ансамблю: $\bar{V} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + \dots}{n}$,

где $v_1, v_2 \dots v_n$ измерены в один момент времени.

Скорость средняя по времени: $\bar{V} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + \dots}{n}$,

где $v_1, v_2 \dots v_n$ измерены для одной молекулы в разные моменты времени.

Распределение молекул по скоростям. (Распределение Максвелла)

$f(v) = \frac{dn}{n dv}$ функция распределения –
доля молекул, приходящаяся на
единичный интервал скоростей вблизи
некоторого значения v , т.е. в интервале
 $[v, v + dv]$.

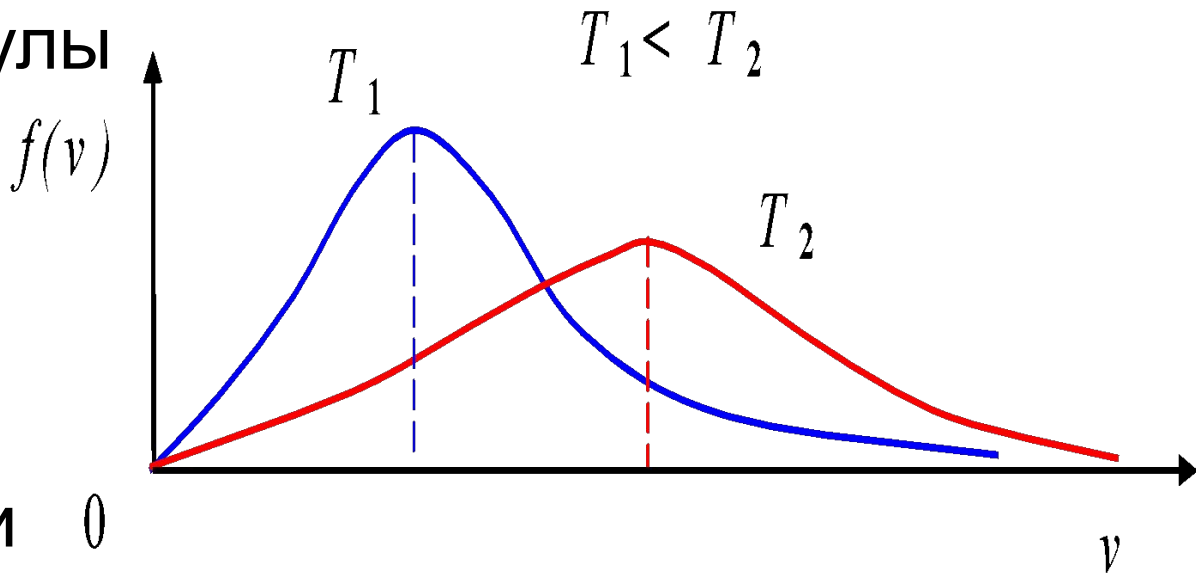
$N = n \cdot V \Rightarrow f(v) = \frac{dN}{N dv}$
Функция распределения – вероятность
того, что скорость молекул лежит в
единичном интервале вблизи
некоторого значения v .

Распределение Максвелла:

$$f(v) = \frac{dn}{n dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

m – масса молекулы

Распределение
найдено с
применением
методов теории
вероятности.

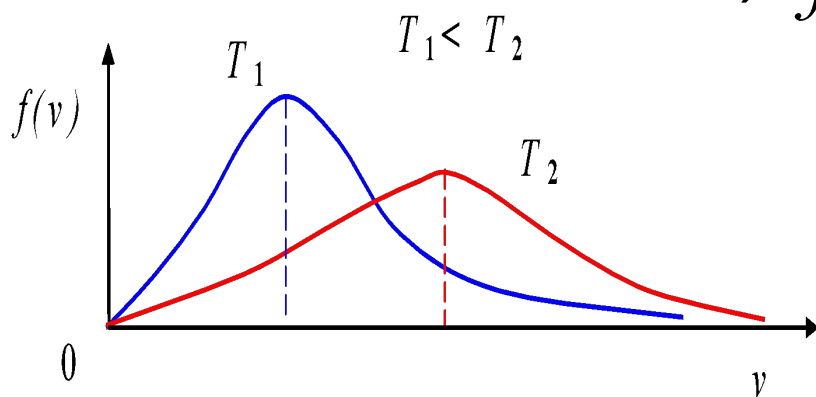


Свойства распределения Максвелла:

1. Кривая распределения имеет максимум, т.к. при малых значениях скорости v степенная функция v^2 растёт быстрее экспоненты, а при больших наоборот.

Экспонента в формуле распределения зависит от v^2

$$\Rightarrow f(v) \sim \frac{v^2}{e^{\frac{mv^2}{2kT}}}.$$

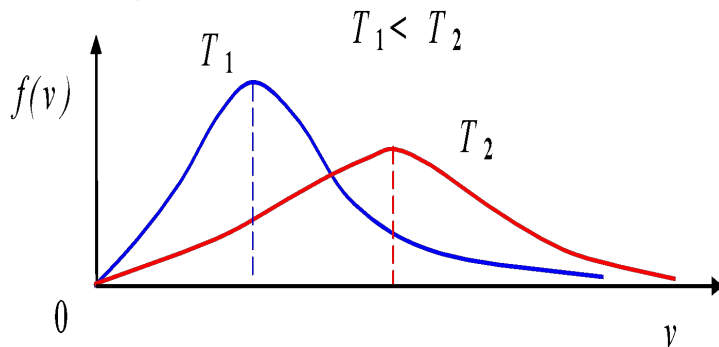


Свойства распределения Максвелла:

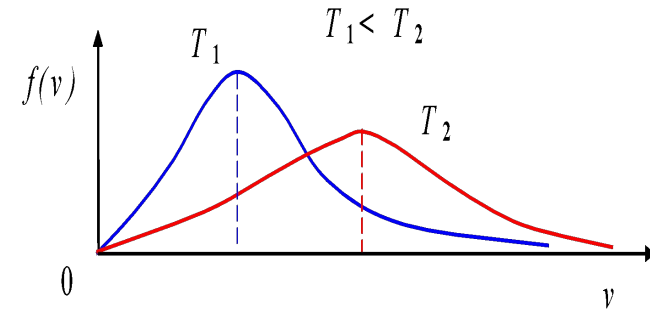
2. При увеличении температуры T максимум распределения смещается в сторону более высоких скоростей и понижается, т.к. площадь под кривой не меняется.

$$\int_0^n dn = \int_0^\infty f(v) n dv \Rightarrow n = n \int_0^\infty f(v) dv \Rightarrow \int_0^\infty f(v) dv = 1 -$$

условие нормировки.



Свойства распределения Максвелла:



3. Доля молекул, приходящихся на единичный интервал скоростей вблизи $v = 0$ и $v = \infty$, равна нулю.

Связано это с тем, что в соответствии с теорией вероятности молекулы при столкновении не могут либо только отдавать, либо только получать энергию.

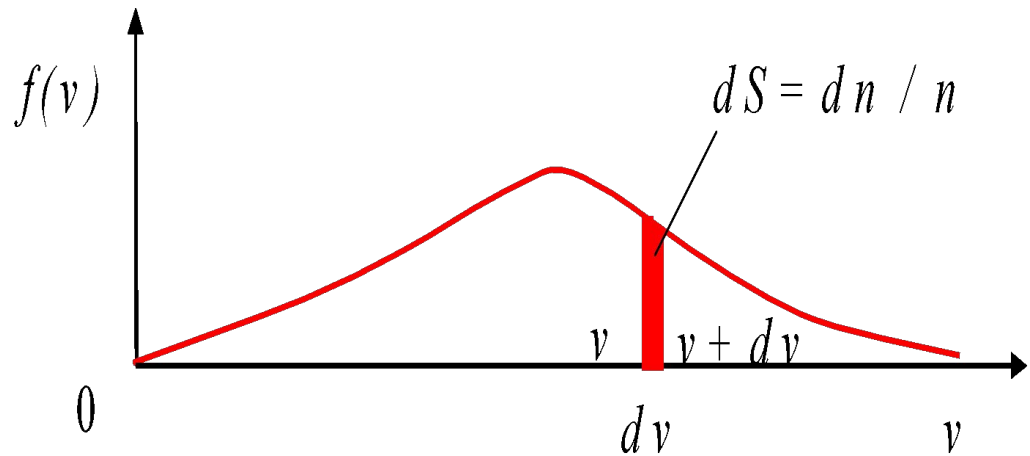
Свойства распределения Максвелла:

4. Доля молекул, обладающих строго определённым (точным) значением скорости, равна нулю.

$$dn = n f(v) dv.$$

$$dv \rightarrow 0 \Rightarrow dn \rightarrow 0 \Rightarrow$$

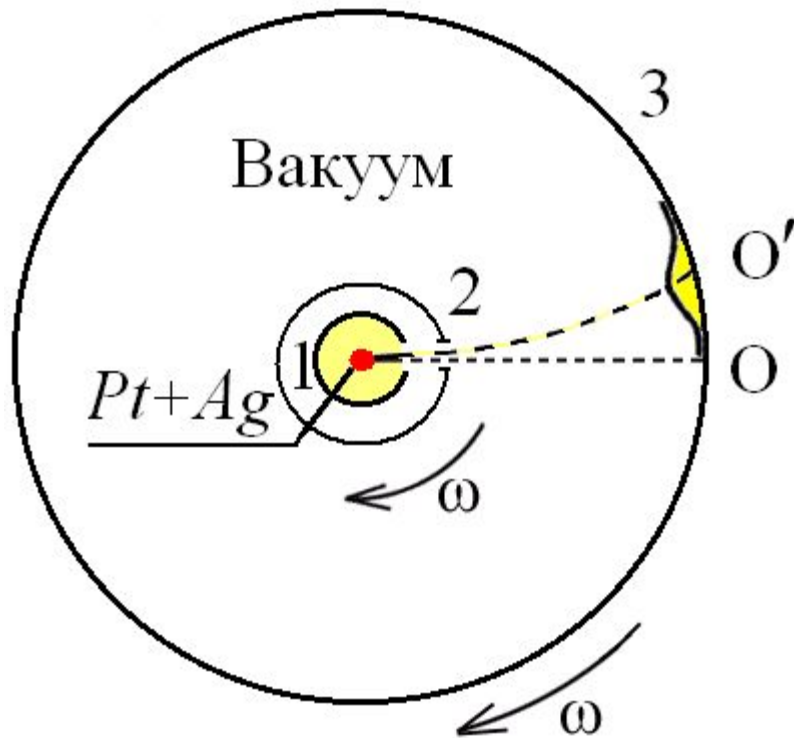
$$\frac{dn}{n} = \text{относительное число молекул} \rightarrow 0.$$



Свойства распределения Максвелла:

5. Распределение Максвелла по скоростям справедливо для молекул не только идеального газа, но и для реального газа, жидкости, твёрдого тела.
6. Если систему молекул поместить в силовое поле, то это силовое поле не влияет на распределение молекул по скоростям.

Опыт Штерна (1888 -1970 гг.)



Первое экспериментальное определение v молекул и подтверждение распределение Максвелла.

$Pt + Ag$ – платиновая нить, покрытая серебром.

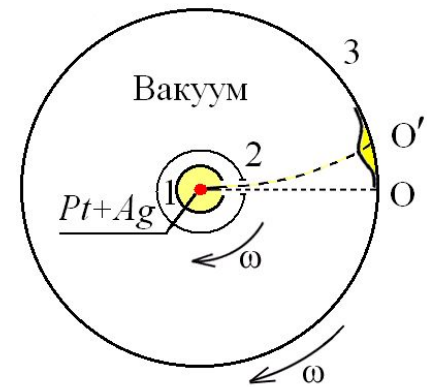
1, 2, 3 – коаксиальные цилиндры,

в цилиндре 2 сделана диафрагма (щель).

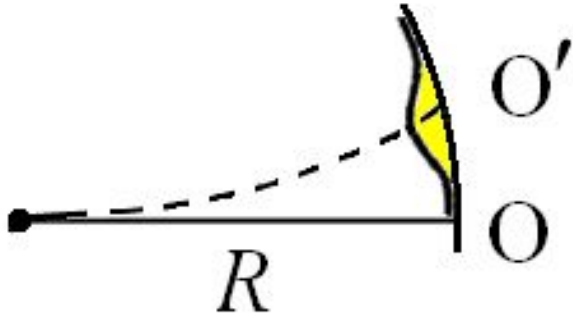
Опыт Штерна

Платиновая нить нагревается током до $t \sim 1235^{\circ} \text{C}$, при этом атомы серебра испаряются и через щель в цилиндре 1 и диафрагму в цилиндре 2 попадают на внутреннюю поверхность цилиндра 3, давая изображение щели – полосу O .

При вращении цилиндров 2 и 3 с одинаковой угловой скоростью ω атомы серебра оседают на некотором расстоянии от O , давая расплывчатое изображение щели. Толщина осаждённого слоя соответствует распределению Максвелла.



Опыт Штерна



$$OO' = \omega R t. (1)$$

$$t = \frac{R}{v}. (2) \Rightarrow$$

$$OO' = \frac{\omega R^2}{v}.$$

Скорости газовых молекул

1. *Средняя скорость* (средняя арифметическая скорость).

$$f(v) = \frac{dN}{Ndv} \Rightarrow dN = N \cdot f(v)dv - \text{в интервале от } v \text{ до } v + dv.$$

$$vdN = N \cdot f(v)vdv.$$

Сумма всех скоростей: $\sum v_i = \int_0^{\infty} vdN = \int_0^{\infty} N \cdot f(v)vdv.$

Скорости газовых молекул

Средняя скорость:

$$\bar{v} = \frac{\sum_{i=1}^N v_i}{N} = \frac{\int_0^{\infty} N \cdot f(v) v dv}{N} = \int_0^{\infty} v \cdot f(v) dv.$$
$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

$$\bar{v} = \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \left(\begin{array}{l} kN_A = R; \\ mN_A = M \end{array} \right) = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}.$$

Скорости газовых молекул

2. Средняя квадратичная скорость.

$$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\langle v^2 \rangle}; \quad \langle v^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}; \quad \langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}}.$$
$$\langle v^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v^2 dN(v)}{N} = \frac{\int_0^{\infty} v^2 N \cdot f(v) dv}{N} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv.$$
$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

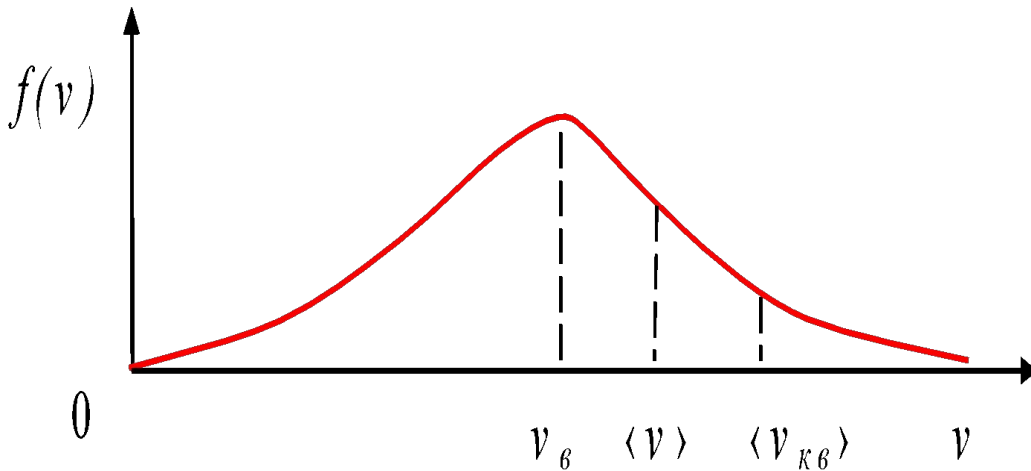
$$\begin{aligned}
\langle v^2 \rangle &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \\
&\left(\int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} a^{-\frac{5}{2}}; a = \frac{m}{2kT} \right) \\
&= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-\frac{5}{2}} = \\
&= \frac{4\pi 3\sqrt{\pi}}{8\pi^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2} - \frac{5}{2}} = \frac{3kT}{m}.
\end{aligned}$$

Средняя квадратичная скорость.

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

Скорости газовых молекул

3. *Наивероятнейшая скорость* (наиболее вероятная скорость) – скорость, которая соответствует максимуму распределения Максвелла.

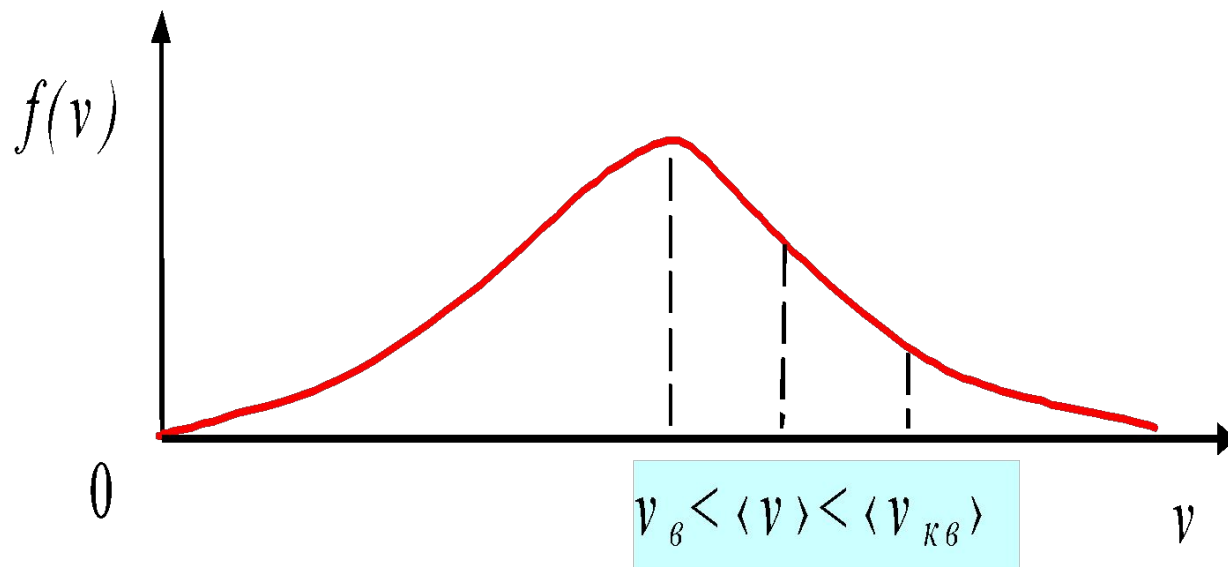


$$\frac{df(v)}{dv} = \frac{d}{dv} \left(4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right) = 0 \Rightarrow$$

3. Наивероятнейшая скорость

$$\begin{aligned}\frac{df(v)}{dv} &= \frac{d}{dv} \left(v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right) = \\ &= 2v \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} + v^2 \left(-\frac{2mv}{2kT} \right) \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = \\ &= v \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(2 - \frac{mv^2}{kT} \right) = 0 \Rightarrow \\ v_e &= \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}.\end{aligned}$$

Скорости газовых молекул



Распределение молекул по импульсам и кинетическим энергиям

$$p = mv \Rightarrow v = \frac{p}{m}; \quad \frac{dv}{dp} = \frac{1}{m}.$$

$$f(v) = \frac{dN}{Ndv} \Rightarrow \frac{dN}{N} = f(v)dv.$$

$$f(p) = \frac{dN}{Ndp} \Rightarrow \frac{dN}{N} = f(p)dp.$$

$$\frac{dN}{N} = f(v)dv = f(p)dp \Rightarrow f(p) = f(v) \frac{dv}{dp}.$$

Распределение молекул по импульсам и кинетическим энергиям

$$f(p) = f(v) \frac{dv}{dp}.$$

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Делаем замену переменных:

$$f(p) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \frac{1}{\frac{dv}{dp}} =$$

$$= 4\pi \left(\frac{m^2}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{v^2}{m} \cdot e^{-\frac{m^2 v^2}{2mkT}} =$$

$$= 4\pi \left(\frac{1}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{m^3 v^2}{p^2} \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}} =$$

$$= 4\pi \left(\frac{1}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot p^2 \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}}.$$

Распределение молекул по импульсам и кинетическим энергиям

$$E_{\kappa} = \frac{mv^2}{2} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2E_{\kappa}}{m}}; \frac{dv}{dE_{\kappa}} = \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{d\sqrt{E_{\kappa}}}{dE_{\kappa}} = \frac{1}{\sqrt{2mE_{\kappa}}}.$$

$$\left. \begin{aligned} f(v) &= \frac{dN}{Ndv} \Rightarrow \frac{dN}{N} = f(v)dv. \\ f(E_{\kappa}) &= \frac{dN}{NdE_{\kappa}} \Rightarrow \frac{dN}{N} = f(E_{\kappa})dE_{\kappa}. \end{aligned} \right\}$$

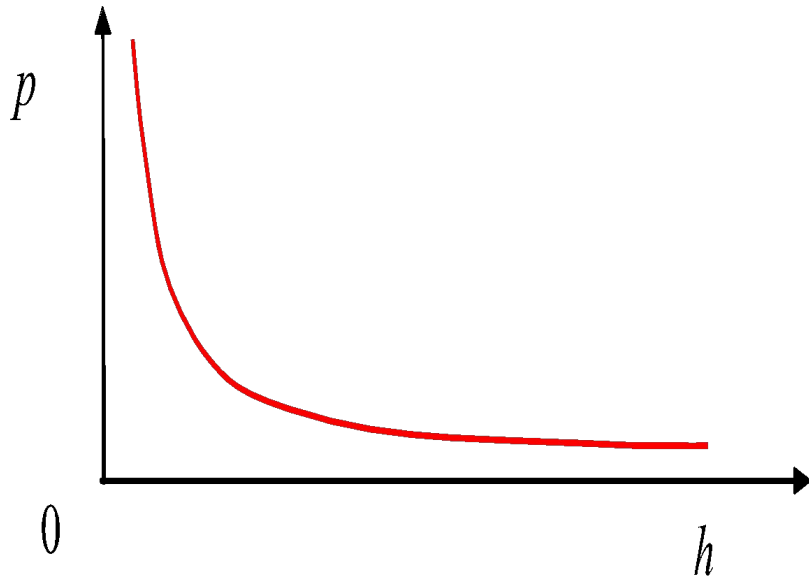
$$\frac{dN}{N} = f(v)dv = f(E_{\kappa})dE_{\kappa} \Rightarrow f(E_{\kappa}) = f(v) \frac{dv}{dE_{\kappa}}.$$

$$\left. \begin{aligned} f(E_{\kappa}) &= f(v) \frac{dv}{dE_{\kappa}}. \\ f(v) &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \\ v &= \sqrt{\frac{2E_{\kappa}}{m}}. \quad \frac{dv}{dE_{\kappa}} = \frac{1}{\sqrt{2mE_{\kappa}}}. \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned} f(E_{\kappa}) &= 4\pi \sqrt{\frac{2E_{\kappa}}{(2\pi kT)^3}} \cdot e^{-\frac{E_{\kappa}}{kT}} = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-\frac{3}{2}} E_{\kappa}^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E_{\kappa}}{kT}}. \end{aligned}$$

Распределение молекул по потенциальным энергиям (Распределение Больцмана)

Барометрическая формула



Барометрическая формула – зависимость давления газа от высоты (в поле тяготения Земли).

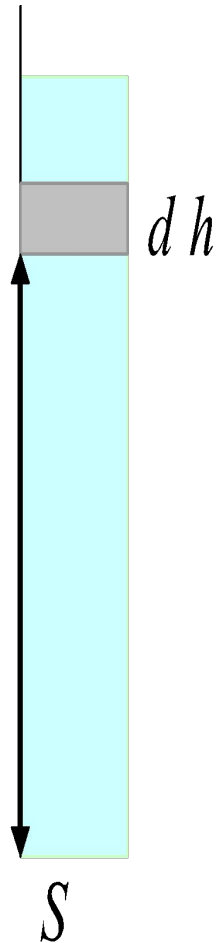
Два процесса:

1. тяготение,
 2. тепловое хаотичное движение молекул
- приводят к некоторому стационарному состоянию.

Барометрическая формула

Предположим:

- 1) идеальный газ, $m = \text{const}$,
- 2) поле тяготения однородно, $g = \text{const}$,
- 3) $T = \text{const}$.



$$dF = \underbrace{mn}_{m_{\text{ед.}V}} \cdot g \cdot \underbrace{S dh}_{dV} \quad (1) -$$

сила давления столба воздуха высотой dh сечением S .

m – масса молекулы.

n – концентрация молекул.

Барометрическая формула

$$dp = \frac{dF}{S} = -mngdh.(2)$$

Знак « $-$ » отражает то, что с увеличением h давление p падает.

$$p = nkT.(3) \Rightarrow n = \frac{p}{kT}.$$

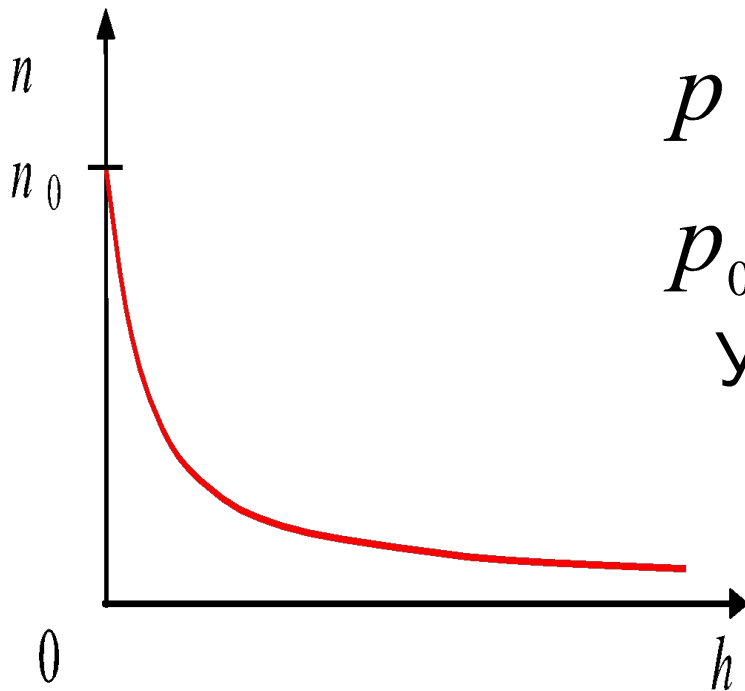
$$dp = -\frac{mpg}{kT}dh.(4) \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{mgdh}{kT}.(5)$$

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\int_0^h \frac{mgdh}{kT} \Rightarrow \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{mgh}{kT} \Rightarrow$$
$$p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}.(7)$$

$$p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}. (7)$$

Применение: прибор для измерения высоты над поверхностью земли – высотомер (альтиметр).

Для концентрации молекул.



$$p = nkT,$$

$$p_0 = n_0 kT. (8)$$

Уравнение (7).

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}. (9)$$

Распределение молекул по потенциальным энергиям

(Распределение Больцмана)

$mgh = E_p(h)$ (1) — потенциальная энергия
в поле тяготения.

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

$n = n_0 e^{-\frac{E_p(h)}{kT}}$.(2) — распределение Больцмана.

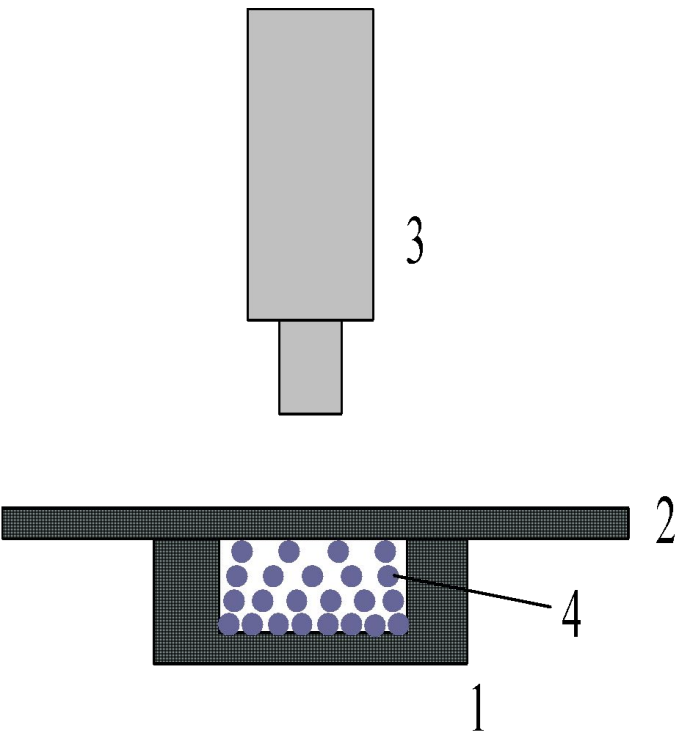
Больцман показал, что распределение такого вида справедливо для любого внешнего поля.

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}, (3)$$

n_0 — концентрация молекул с нулевой потенциальной энергией $U = 0$.

Опыт Перрена (1870 – 1942 гг.)

Определение числа Авогадро



Основан на распределении молекул по высоте.

Под микроскопом исследовалось броуновское движение частиц, которые распределялись по высоте подобно молекулам газа в поле тяготения.

1 – предметное стекло,

2 – покровное стекло,

3 – микроскоп,

4 – эмульсия шариков диаметром доли микрон (частицы гуммигута – млечного сока деревьев).

Плотность жидкости примерно равна плотности шариков.

Опыт Перрена

$$n_1 = n_0 e^{-\frac{(m-m_{\text{ж}})gh_1}{kT}}, (1)$$

m – масса шарика,

$m_{\text{ж}}$ – масса объёма жидкости, вытесненной шариком.

$$n_2 = n_0 e^{-\frac{(m-m_{\text{ж}})gh_2}{kT}} \quad (2). \quad \frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{(m-m_{\text{ж}})g(h_1-h_2)}{kT}}. (3) \Rightarrow$$

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{(m-m_{\text{ж}})g(h_2-h_1)}{kT}. (4)$$

$$k = \frac{(m-m_{\text{ж}})g(h_2-h_1)}{T \ln \frac{n_1}{n_2}}. (5)$$

Опыт Перрена. Определение числа Авогадро

$$k = \frac{(m - m_{\text{жс}})g(h_2 - h_1)}{T \ln \frac{n_1}{n_2}}. (5)$$

$$m - m_{\text{жс}} = (\rho - \rho_{\text{жс}})V = \rho V \frac{\rho - \rho_{\text{жс}}}{\rho} = m \frac{\rho - \rho_{\text{жс}}}{\rho}.$$

$$R = kN_A \Rightarrow N_A = \frac{R}{k}.$$

Получил

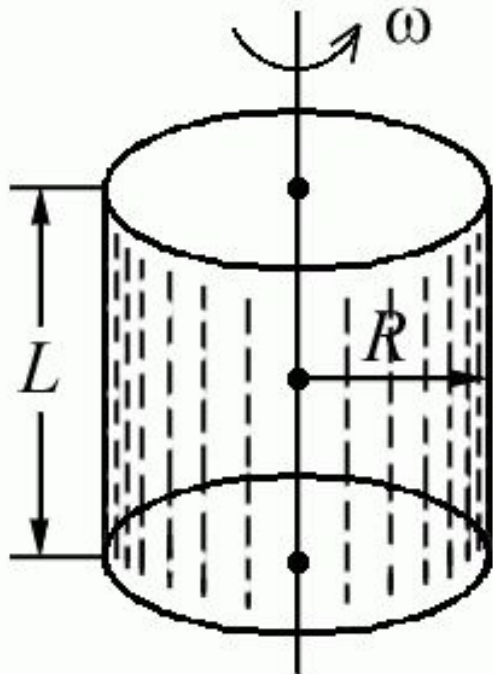
$$N_A = 6,8 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}.$$

Точное значение:

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}.$$

Применение

Разделение вещества в центрифуге.

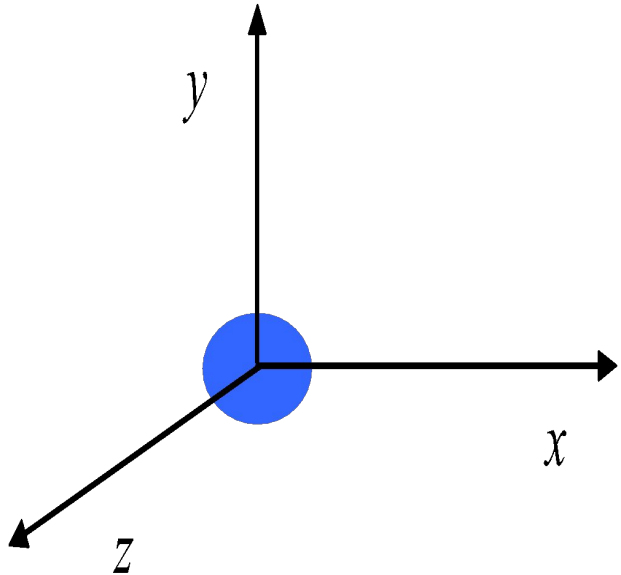


При вращении центрифуги более тяжелые частицы концентрируются у стенки цилиндра, легкие – в центре.

Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы

Степени свободы – число независимых координат, определяющих положение и конфигурацию системы в пространстве.

1. *Одноатомный газ* имеет три степени свободы,



т.к. может двигаться в 3-х направлениях.

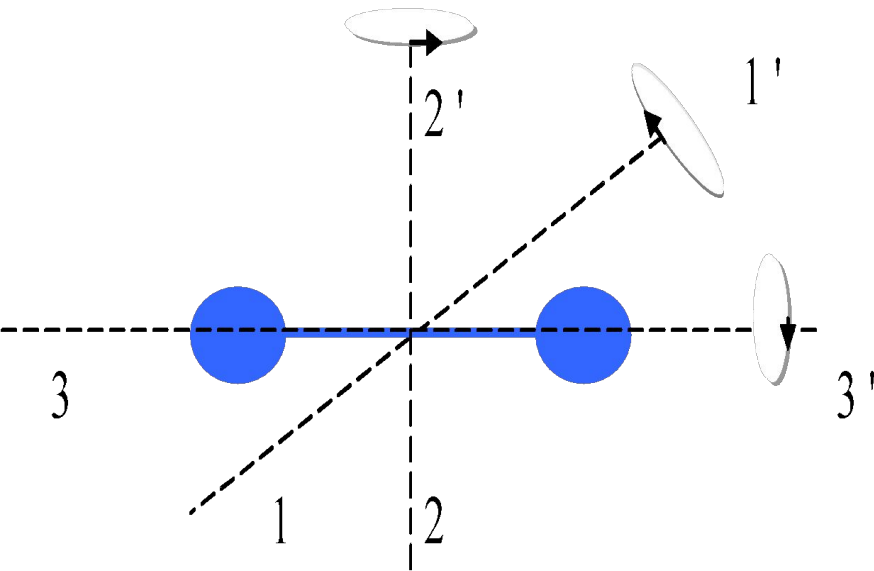
Следовательно, обладает 3 поступательными степенями свободы.

Молекула –материальная точка.

Энергии вращательного движения нет

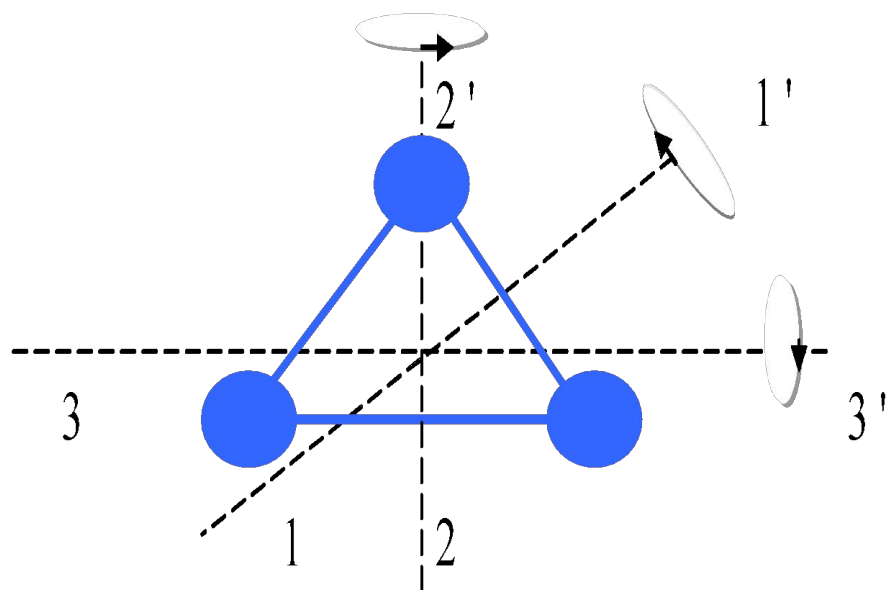
$$\frac{J\omega^2}{2} = 0; \text{т.к. } J = 0.$$

2. *Двухатомная жестко связанная молекула*
(совокупность двух материальных точек,
связанных недеформируемой связью)



обладает 3
поступательными и 2
вращательными
степенями свободы.
Вращение относительно
оси 33' не меняет
положение молекулы в
пространстве.

3. *Трёхатомная жестко связанная молекула*



обладает 3
поступательными и 3
вращательными
степенями свободы.

Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы (закон Больцмана):

если система частиц находится в состоянии термодинамического равновесия, то средняя кинетическая энергия хаотического движения молекул, приходящаяся на 1 степень свободы *поступательного и вращательного* движения, равна $\frac{1}{2}kT$.

Для реальных молекул, не обладающих жёсткими связями между молекулами, необходимо учитывать также степени свободы *колебательного движения*.

На **колебательную** степень свободы приходится не только кинетическая энергия, но и потенциальная, причём среднее значение кинетической энергии равно среднему значению потенциальной энергии и равно $\frac{1}{2}kT$.
Следовательно, средняя суммарная энергия молекулы: $\frac{i}{2}kT$,

$$i = i_{\text{поступат.}} + i_{\text{вращат.}} + 2i_{\text{колеб.}}$$

В идеальном газе взаимная потенциальная энергия молекул $\sum E_p = 0$, т.к. молекулы между собой не взаимодействуют, то рассматривается только кинетическая энергия, и

- для 1 моля газа внутренняя энергия равна сумме кинетических энергии N_A молекул:

$$U_m = N_A \times \sum E_k = \frac{i}{2} k T N_A = \frac{i}{2} R T.$$

- Для произвольной массы m газа:

$$U = \nu \frac{i}{2} R T = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R T,$$

ν — количество вещества.