§15. Статистическая механика

Краткие теоретические сведения

Важной задачей физики является изучение строения и свойств вещества. С точки зрения статистической механики вещество представляет собой совокупность большого числа движущихся и взаимодействующих частиц – атомов или молекул. Удобный способ описания таких систем основан на применении вероятностных представлений. Сформулируем кратко основные понятия теории вероятностей.

15.1 Случайные величины и вероятность

Случайное событие – это событие, наблюдение которого можно многократно повторить (например, бросание монеты или игрального кубика), но исход которого нельзя предсказать заранее.

Вероятность случайного события $P(A)$ – это отношение числа N_A появлений события A в серии испытаний к полному числу испытаний N в пределе, когда число испытаний стремится к бесконечности:

$$P(A) = \lim_{N\to\infty} \frac{N_A}{N}. \qquad (15.1)$$

Как видно из определения, $0 \le P \le 1$.

Аксиома сложения вероятностей. Вероятность наступления одного из случайных взаимоисключающих событий равна сумме их вероятностей:

$$P(A+B) = P(A) + P(B). \qquad (15.2)$$

Аксиома умножения вероятностей. Вероятность совместного наступления нескольких независимых случайных событий равна произведению их вероятностей:

$$P(A \cdot B) = P(A) \cdot P(B) . \tag{15.3}$$

Случайная величина – это величина, измерение которой можно многократно повторить, но значение которой нельзя предсказать заранее.

Различают дискретные и непрерывные случайные величины. Дискретная случайная величина – это величина, принимающая конечное или бесконечное, но счетное множество значений. Все эти значения можно перенумеровать:

$$x_1, x_2, ..., x_n, ... \tag{15.4}$$

Обозначим через $p_n = P(x = x_n)$ вероятность того, что $x = x_n$. Набор чисел

$$p_1, p_2, ..., p_n, ... \tag{15.5}$$

вполне характеризует данную дискретную случайную величину и называется распределением вероятности. Распределение вероятности подчиняется условию нормировки

$$\sum_{n=1}^{\infty} p_n = 1 , \tag{15.6}$$

которое является следствием аксиомы сложения вероятностей.

Если распределение вероятности известно, то среднее значение $< f(x) >$ произвольной функции $f(x)$ случайной величины x можно вычислить по формуле

$$< f(x) > = \sum_{n=1}^{\infty} f(x_n) p_n . \tag{15.7}$$

Наиболее важными характеристиками случайной величины являются среднее значение (математическое ожидание)

$$< x > = \sum_{n=1}^{\infty} x_n p_n \tag{15.8}$$

и дисперсия, определяемая как средний квадрат отклонения случайной величины от ее среднего значения:

$$\sigma_x^2 = <(x - < x >)^2 > . \tag{15.9}$$

Дисперсия дискретной случайной величины вычисляется по формуле

$$\sigma_x^2 = \sum_{n=1}^{\infty} (x_n - < x >)^2 p_n . \tag{15.10}$$

Нетрудно показать, что в общем случае

$$\sigma_x^2 = < x^2 > - < x >^2 , \tag{15.11}$$

где

$$< x^2 > = \sum_{n=1}^{\infty} x_n^2 p_n \tag{15.12}$$

– среднее значение квадрата случайной величины.

Мерой отклонения случайной величины от ее среднего значения является величина, равная квадратному корню из дисперсии

$$\sigma_x = \sqrt{\sigma_x^2} \tag{15.13}$$

и называемая среднеквадратичным (стандартным) отклонением. Безразмерная величина

$$\delta x = \frac{\sigma_x}{<x>} \qquad (15.14)$$

называется относительной флуктуацией случайной величины x.

Распределение Пуассона. Многие дискретные случайные величины подчиняются следующему распределению вероятности, называемому распределением Пуассона:

$$p_n = e^{-\alpha} \frac{\alpha^n}{n!}. \qquad (15.15)$$

Здесь n – случайная величина, которая может принимать целочисленные значения $0, 1, 2, \ldots$, p_n – вероятность того, что значение случайной величины равно n, величина $\alpha = \text{const}$ – параметр распределения. Среднее значение пуассоновской случайной величины

$$<n> = \sum_{n=0}^{\infty} n p_n = \alpha. \qquad (15.16)$$

Таким образом, единственный параметр распределения Пуассона α имеет смысл среднего значения самой случайной величины. Нетрудно показать, что дисперсия пуассоновской случайной величины σ_n^2 также равна α, а относительная флуктуация $\delta n = 1/\sqrt{\alpha}$ или

$$\delta n = \frac{1}{\sqrt{<n>}}. \qquad (15.17)$$

Непрерывная случайная величина – это величина, принимающая бесконечное и несчетное множество значений из некоторого интервала. Удобной для физики характеристикой непрерывной случайной величины является плотность вероятности.

Плотность вероятности – это отношение вероятности попадания случайной величины в малый интервал вблизи заданного значения к величине интервала в пределе, когда интервал стремится к нулю:

$$w(x_0) = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{P(x_0 \le x \le x_0 + \Delta x)}{\Delta x}. \qquad (15.18)$$

Функция $w(x)$ имеет размерность, обратную размерности случайной величины x, подчиняется условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(x)dx = 1 \qquad (15.19)$$

и позволяет вычислить среднее значение произвольной функции случайной величины:

$$< f(x) > = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)w(x)dx. \qquad (15.20)$$

В частности, среднее значение (математическое ожидание) самой случайной величины

$$< x > = \int_{-\infty}^{\infty} xw(x)dx. \qquad (15.21)$$

Дисперсия случайной величины

$$\sigma_x^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - < x >)^2 w(x)dx = < x^2 > - < x >^2. \qquad (15.22)$$

Среднеквадратичное отклонение и относительная флуктуация непрерывной случайной величины могут быть вычислены по формулам

(15.13), (15.14).

Распределение Гаусса. Многие непрерывные случайные величины имеют следующее распределение плотности вероятности, называемое нормальным распределением, или распределением Гаусса:

$$w(x)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left\{-\frac{(x-<x>)^2}{2\sigma^2}\right\}. \qquad (15.23)$$

Здесь случайная величина x может принимать любые вещественные значения ($-\infty<x<\infty$). Распределение (15.23) подчиняется условию нормировки (15.19).

Важным свойством гауссовых случайных величин является сохранение статистики при линейных преобразованиях. Так, сумма или разность независимых гауссовых случайных величин являются гауссовыми величинами.

Многомерное распределение плотности вероятности – это отношение вероятности попадания нескольких случайных величин в малые интервалы вблизи заданных значений к произведению величин интервалов в пределе, когда интервалы стремятся к нулю. Например, в случае двух случайных величин x, y

$$w(x_0,y_0)=\lim_{\Delta x,\Delta y\to 0}\frac{P(x_0\le x\le x_0+\Delta x, y_0\le y\le y_0+\Delta y)}{\Delta x\Delta y}. \qquad (15.24)$$

Размерность этой функции обратна размерности произведения случайных величин x и y. Условие нормировки имеет вид:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}w(x,y)dxdy=1. \qquad (15.25)$$

Правило вычисления средних записывается следующим образом:

$$< f(x,y) > = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} f(x,y)w(x,y)dxdy\,. \tag{15.26}$$

Для многомерных плотностей вероятности справедливы правила понижения порядка распределения:

$$w_1(x) = \int_{-\infty}^{\infty} w(x,y)dy\,,\ w_2(y) = \int_{-\infty}^{\infty} w(x,y)dx\,. \tag{15.27}$$

Многомерное (в частном случае двумерное) распределение плотности вероятности независимых случайных величин распадается на произведение одномерных распределений:

$$w(x,y) = w_1(x)\cdot w_2(y)\,. \tag{15.28}$$

Из формул (15.26), (15.28) следует, что среднее значение произведения независимых случайных величин равно произведению их средних значений:

$$< x\cdot y > = < x > \cdot < y >\,.$$

<u>Замена переменной в распределении плотности вероятности</u>. Пусть есть случайная величина x с известным распределением плотности вероятности $w_1(x)$ и другая случайная величина y, связанная с величиной x известным функциональным соотношением: $y = y(x)$. Тогда распределение плотности вероятности для величины y можно вычислить по формуле

$$w_2(y) = w_1(x(y))\cdot\left|\frac{dx(y)}{dy}\right|. \tag{15.29}$$

Здесь $x = x(y)$ – функция, обратная функции $y = y(x)$. В случае двумерного распределения

$$w_2(u,v) = w_1(x(u,v), y(u,v)) \cdot \left|\frac{D(x(u,v), y(u,v))}{D(u,v)}\right|. \qquad (15.30)$$

Здесь x, y исходные случайные переменные, для которых известно распределение плотности вероятности $w_1(x,y)$. Величины u,v – новые случайные переменные, связанные с величинами x,y известными функциональными соотношениями $u = u(x,y), v = v(x,y)$. Функция $w_2(u,v)$ представляет собой распределение плотности вероятности для величин u,v. Второй множитель в правой части формулы (15.30) – это якобиан преобразования от переменных x, y к переменным u, v:

$$\left|\frac{D(x,y)}{D(u,v)}\right| = \frac{\partial x}{\partial u} \cdot \frac{\partial y}{\partial v} - \frac{\partial x}{\partial v} \cdot \frac{\partial y}{\partial u}.$$

Аналогичным образом выполняется замена и для большего числа переменных.

15.2. Распределение Гиббса

Рассмотрим некоторую систему, находящуюся в состоянии термодинамического равновесия. Так называется состояние, в которое самопроизвольно переходит система, предоставленная самой себе в условиях изоляции от окружающей среды. В состоянии термодинамического равновесия система может находиться сколь угодно долго, причем ее параметры не изменяются со временем.

Основной закон статистической механики равновесных систем утверждает, что при термодинамическом равновесии распределение плотности вероятности для различных состояний системы определяется следующей формулой, называемой распределением Гиббса:

$$w(z) = C \cdot \exp\left\{-\frac{H(z)}{kT}\right\}. \qquad (15.31)$$

Здесь C – нормировочная постоянная; через z обозначена совокупность канонических переменных, т.е. набор обобщенных координат и импульсов системы:

$$z = \{q, p\} = \{q_1, q_2, \ldots q_s; p_1, p_2, \ldots p_s\},$$

где s - число степеней свободы системы,

$$H(z) = \text{К} + \text{П}$$

– гамильтониан системы, К и П – кинетическая и потенциальная энергии системы, T – абсолютная температура,

$$k = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

– постоянная Больцмана.

С помощью распределения Гиббса можно вычислить, например, внутреннюю энергию u той или иной системы, которая в статистической механике определяется как среднее значение гамильтониана:

$$u = \langle H \rangle.$$

Отметим наиболее важные следствия распределения Гиббса.

Распределение молекул по скоростям. Распределение плотности вероятности для декартовых компонент скорости молекулы имеет вид

$$w(v_x, v_y, v_z) = C \cdot \exp\left\{-\frac{m\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)}{2kT}\right\}. \qquad (15.32)$$

Здесь C – нормировочная постоянная, m – масса молекулы, v_x, v_y, v_z

декартовы компоненты скорости молекулы, которая рассматривается как материальная точка. Величины v_x, v_y, v_z могут принимать любые вещественные значения. Распределение (15.32) называется распределением Максвелла.

Из формулы (15.32) видно, что трехмерное распределение плотности вероятности для декартовых компонент скорости молекулы распадается на произведение одномерных распределений:

$$w(v_x, v_y, v_z) = w_1(v_x) \cdot w_1(v_y) \cdot w_1(v_z)\,,$$

где

$$w_1(v_x) = C_1 \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \tag{15.33}$$

– распределение плотности вероятности для величины v_x. Выражения для $w_1(v_y)$ и $w_1(v_z)$ имеют аналогичный вид. Это означает, что декартовы компоненты скорости молекулы представляют собой статистически независимые случайные величины. Сравнивая формулы (15.23) и (15.33), видим, что каждая из декартовых компонент скорости молекулы есть гауссова случайная величина с нулевым средним значением и дисперсией

$$< v_x^2 > = \frac{kT}{m}\,. \tag{15.34}$$

Используя интеграл Пуассона

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2)dx = \sqrt{\pi}\,,$$

и условие нормировки (15.19), нетрудно вычислить постоянную C_1 в формуле (15.33):

$$C_1 = \sqrt{m/2\pi kT}. \tag{15.35}$$

Нормировочная постоянная C в формуле (15.32) связана с C_1 соотношением $C = C_1^3$. Следовательно,

$$C = (m/2\pi kT)^{3/2}. \tag{15.36}$$

Распределение молекул во внешнем силовом поле. Распределение плотности вероятности для декартовых координат молекулы имеет вид

$$w(x,y,z) = C \cdot \exp\left\{-\frac{\Pi(x,y,z)}{kT}\right\}. \tag{15.37}$$

Здесь C – нормировочная постоянная, $\Pi(x,y,z)$ – потенциальная энергия молекулы. Распределение (15.37) называется распределением Больцмана.

Распределение энергии по степеням свободы. В состоянии термодинамического равновесия на каждую квадратичную степень свободы системы приходится в среднем одинаковая энергия, равная $kT/2$. Это утверждение называют теоремой о равнораспределении энергии по степеням свободы. Квадратичной степенью свободы или квадратичной канонической переменной называют переменную, вклад которой в гамильтониан пропорционален квадрату этой переменной. Например, для свободной частицы массой m

$$H = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right). \tag{15.38}$$

Здесь обобщенные импульсы p_x, p_y, p_z являются квадратичными переменными.

15.3. Диффузия и теплопроводность

Диффузией называют процесс проникновения одного вещества в другое. Например, капнув в воду каплю чернил или туши, мы можем наблюдать процесс постепенного окрашивания воды – диффузию. Изучение явления диффузии позволило сформулировать закон диффузии, согласно которому поток частиц пропорционален градиенту их концентрации. В простейшем случае, когда концентрация частиц n зависит только от одной декартовой координаты (например x), закон диффузии записывается в виде

$$j_x = -D\frac{\partial n}{\partial x}. \qquad (15.39)$$

Здесь

$$j_x = \frac{1}{S}\cdot\frac{\Delta N_x}{\Delta t} \qquad (15.40)$$

– величина, называемая потоком частиц, ΔN_x – число частиц, пересекающих площадку площадью S в направлении оси OX за время Δt. При этом предполагается, что площадка перпендикулярна оси OX. Знак "минус" в правой части формулы (15.39) указывает на то, что поток частиц идет в направлении убывания их концентрации. Постоянная величина D в формуле (15.39) называется коэффициентом диффузии.

Изменение концентрации частиц во времени и в пространстве описывается уравнением диффузии, которое имеет вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\cdot\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \qquad (15.41)$$

Это уравнение есть следствие закона диффузии и уравнения непрерывности, выражающего сохранение числа частиц:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial j_x}{\partial x}. \qquad (15.42)$$

Теплопроводностью называют процесс переноса тепла в неоднородно нагретом теле. Изучение этого явления позволило сформулировать закон теплопроводности, согласно которому поток тепла пропорционален градиенту температуры. В простейшем случае, когда температура T зависит только от одной декартовой координаты (например x), закон теплопроводности записывается в виде

$$j_x = -\kappa \cdot \frac{\partial T}{\partial x}. \qquad (15.43)$$

Здесь

$$j_x = \frac{1}{S} \cdot \frac{\Delta Q_x}{\Delta t} \qquad (15.44)$$

– величина, называемая потоком тепла, ΔQ_x – энергия, проходящая через площадку площадью S в направлении оси OX за время Δt. При этом предполагается, что площадка перпендикулярна оси OX. Знак "минус" в правой части формулы (15.43) указывает на то, что поток тепла идет в направлении убывания температуры. Постоянная величина κ в формуле (15.43) называется коэффициентом теплопроводности.

Изменение температуры во времени и в пространстве описывается уравнением теплопроводности, которое имеет вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{c\rho} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \qquad (15.45)$$

Здесь c – удельная теплоемкость, ρ – плотность вещества. Уравнение (15.45) есть следствие закона теплопроводности и уравнения, выражающего сохранение энергии: