

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

**ТЕРМОДИНАМИКА И КЛАССИЧЕСКАЯ
СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА**

Учебное пособие для вузов

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2012

Содержание

Введение	4
1. Основные сведения из теории вероятностей	5
2. Термодинамика	11
2.1. Постулаты термодинамики	11
2.2. Методы термодинамики	13
3. Механическое и статистическое описание макросистем	25
4. Микроканоническое распределение	34
5. Каноническое распределение Гиббса	40
5.1. Каноническое распределение Гиббса для координат и импульсов	40
5.2. Каноническое распределение Гиббса по энергии	45
6. Классический идеальный газ	50
7. Большое каноническое распределение	62
7.1. Термодинамическое описание систем с переменным числом частиц	62
7.2. Статистическое описание систем с переменным числом частиц	64
8. Математическое дополнение	68
Литература	70

где Δt – время пребывания системы в данном состоянии, а T – полное время наблюдения.

Очень часто приходится по вероятностям отдельных событий определять вероятности более сложных событий. Для этого существуют две общие теоремы теории вероятностей — *теорема сложения* и *теорема умножения вероятностей*.

Теорема сложения вероятностей. Пусть сложное событие заключается в наступлении либо события A , либо события B , которые в свою очередь являются несовместимыми событиями. Тогда вероятность сложного события выразится как сумма вероятностей отдельных событий:

$$W(A \text{ либо } B) = W(A) + W(B). \quad (1.5)$$

В случае непрерывной функции распределения, если нас интересует вероятность того, что случайная величина будет находиться либо в интервале $[x_1, x_1 + dx_1]$, либо в интервале $[x_2, x_2 + dx_2]$, будем иметь

$$dW(x_1 \text{ либо } x_2) = dW(x_1) + dW(x_2) = f(x_1)dx_1 + f(x_2)dx_2. \quad (1.6)$$

Эта теорема, очевидно, может быть обобщена на любое число несовместимых событий.

Вероятность того, что непрерывная случайная величина принимает одно из значений в интервале от x_1 до x_2 , по теореме сложения вероятностей определяется как

$$W(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} dW(x) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx. \quad (1.7)$$

Очевидно, что вероятность найти случайную величину во всем интервале ее возможных значений представляет достоверное событие. Поэтому

$$\int dW(x) = \int f(x)dx = 1. \quad (1.8)$$

Интегрирование ведется по всей области изменения переменной x . Это равенство называется *условием нормировки функции распределения*. Оно используется для нахождения произвольной константы, входящей в функцию распределения вероятностей.

Теорема умножения вероятностей. Иногда некоторое событие может произойти только при условии, что произойдет другое событие. Вероятность такого сложного события в этом случае называется условной вероятностью. Условная вероятность события A при условии выпадения события B определяется по формуле

$$W(A \text{ при условии } B) = W(A|B) \cdot W(B). \quad (1.9)$$

Точно так же вероятность сложного события, заключающегося в том, что одновременно имеют место два *независимых* события A и B , определяется через произведение вероятностей $W(A)$ и $W(B)$ отдельных *независимых* событий A и B по формуле

$$W(A \text{ и } B) = W(A) \cdot W(B). \quad (1.10)$$

В случае непрерывных независимых величин x и y вероятность сложного события, заключающегося в том, что случайная величина x принимает значение в интервале от x до $x + dx$ и одновременно случайная величина y принимает значение в интервале от y до $y + dy$, определяется произведением вероятностей

$$dW(x, y) = dW(x)dW(y) = f(x)g(y)dx dy, \quad (1.11)$$

где $f(x)$ и $g(y)$ — плотности вероятности для величин x и y .

Среднее значение некоторой функции $F(x)$ от случайной величины x определяется суммой

$$\bar{F} = \langle F \rangle = \sum_i F(x_i)W_i, \quad (1.12)$$

если x — дискретная величина, и интегралом

$$\bar{F} = \langle F \rangle = \int_X F(x)dW(x) = \int_X F(x)f(x)dx. \quad (1.13)$$

если x — непрерывная величина.

Для оценки масштаба возможного отличия случайной величины от среднего значения используется дисперсия. Дисперсия определяется по следующим формулам:

$$\overline{(\Delta x)^2} = \sum_i (x_i - \bar{x})^2 W_i \text{ (для дискретной случайной величины)}, \quad (1.14)$$

$$\overline{(\Delta x)^2} = \int (x - \bar{x})^2 f(x)dx \text{ (для непрерывной случайной величины)}. \quad (1.15)$$

Так как $(\Delta F)^2$ всегда положительна, то ее среднее значение стремится к нулю, лишь если она сама стремится к нулю, т.е. когда вероятности заметных отклонений F от \bar{F} малы. Величина

$$\sqrt{\overline{(\Delta F)^2}}$$

называется средним квадратичным отклонением (в статфизике ее часто называют средней квадратичной флуктуацией), имеет размерность $[F]$ и

характеризует ширину интервала отклонений истинных значений F от \bar{F} . Безразмерная величина

$$\delta F = \frac{\sqrt{(\Delta F)^2}}{\bar{F}}$$

называется относительной флуктуацией.

Таким образом, зная закон распределения случайной величины, можно определить все ее характеристики, которые нас интересуют. Поэтому одной из основных задач статистической физики является отыскание законов и функций распределения тех или иных физических случайных величин в различных физических системах.

Пример 1.1. Идеальный газ, состоящий из N молекул, находится в сосуде с объемом V . Определить вероятность $P_n(v)$ того, что в заданном объеме v будет содержаться в данный момент точно n молекул. Рассмотрим предельные случаи:

а) $n \ll N$, $N \rightarrow \infty$, б) $\frac{v}{V}N \gg 1$, $\Delta n = n - \bar{n} \ll \bar{n}$.

Решение. Вероятность того, что одна молекула находится в объеме v , равна v/V . Вероятность найти одновременно определенные n молекул в объеме v есть $(v/V)^n$. Необходимо учесть также, что остальные $N - n$ молекул должны быть вне указанного объема, поэтому вероятность найти в объеме v ровно n определенных молекул есть $(v/V)^n(1 - v/V)^{N-n}$. Число способов, которыми можно выбрать n произвольных молекул из общего числа N , дается биномиальным коэффициентом $C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$. Окончательно вероятность того, что в объем v попадут произвольные n молекул из общего числа N ,

$$P_n(v) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}. \quad (1.16)$$

Рассмотрим теперь предельные случаи:

а) обозначим $\bar{n} = N(v/V)$. Тогда распределение (1.16) переписывается в виде

$$\begin{aligned} P_n &= \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} = \\ &= \frac{N(N-1)\dots(N-n+1)}{n!} \left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n}. \end{aligned}$$

Принимая во внимание малость n по сравнению с N и переходя к пределу $N \rightarrow \infty$, получим

$$P_n = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N^n}{n!} \left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} =$$