ГЛАВА 1

ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Dass ich erkenne, was die Welt
Im Innersten zusammenhält,
Schau' alle Wirkenskraft und Samen,
Und tu' nicht mehr in Worten kramen.

Goethe, *Faust* *)

Мир, познаваемый нами с помощью ощущений, состоит из макроскопических объектов, т.е. из объектов, которые велики по сравнению с атомными размерами и образованы огромным числом молекул. Этот мир чрезвычайно разнообразен и сложен, он включает в себя газы, жидкости, твердые тела и биологические организмы самых разных степеней развития и состава. Изучением этих объектов занимаются физика, химия, биология и многие другие науки. В этой книге нам предстоит трудная и интересная задача установления фундаментальных законов, характеризующих любые макроскопические системы. Основной нашей целью будет выяснить, каким образом, исходя из нескольких основных положений атомной теории, можно прийти к пониманию наблюдаемого на опыте поведения макроскопических систем, узнать, как связаны между собой величины, описывающие непосредственно измеряемые свойства таких систем, и как получить эти величины, зная атомные характеристики вещества.

Научный прогресс первой половины нашего столетия весьма расширил понимание строения вещества на микроскопическом уровне, т.е. для размеров порядка размеров атома (10^{-8} *см*). Огромное

*) Из монолога Фауста (Гете, «Фауст», часть I, акт I, сцена I, строки 382—385). В переводе Б. Л. Пастернака:

...А понял бы, уединясь,
Вселенной внутреннюю связь,
Постиг все сущее в основе
И не вдавался в суесловье.

число твердо установленных экспериментальных фактов явилось надежной основой теории, которая дала количественное описание поведения атома. Мы знаем, что вещество построено из молекул, молекулы состоят из атомов, которые в свою очередь состоят из ядер и электронов. Нам известны также квантовые законы микрофизики, управляющие поведением атомных частиц. Совокупность этих сведений о микромире является хорошей основой для проникновения в свойства макроскопических объектов.

Поясним нашу цель и наши надежды более подробно. Любая макроскопическая система состоит из очень большого числа атомов. Законы квантовой механики, описывающие динамическое поведение атомных частиц, надежно установлены, а в понимании природы электромагнитных сил, ответственных за взаимодействие между атомными частицами, мы достигли весьма высокого уровня. Это единственные силы, которые необходимо принимать во внимание, так как гравитационными силами, действующими между атомными частицами, обычно можно пренебречь. Нам даже нет необходимости знать природу ядерных сил, поскольку в обычных макроскопических физических системах и во всех химических и биологических системах атомные ядра не разрушаются *). Таким образом, мы приходим к выводу, что нашего понимания физических законов микромира должно быть, в принципе, достаточно, чтобы, зная микроскопический состав любой макроскопической системы, получить свойства последней.

Было бы, однако, большой ошибкой ограничиться этим оптимистическим утверждением. Типичные макроскопические объекты, с которыми мы сталкиваемся в повседневной жизни, содержат порядка 10^{25} взаимодействующих атомов, и наша научная программа заключается в понимании и предсказании свойств таких объектов на основании минимального числа фундаментальных идей. Мы можем быть уверены, что законы квантовой механики и электромагнетизма дают полное описание атомов любой системы, будь то жидкость, твердое тело или живой организм. Однако для выполнения нашей программы знания этих законов совершенно не достаточно, пока мы не располагаем методами, которые находились бы в соответствии с необычайной сложностью таких систем. Возникающие здесь трудности не могут быть разрешены с помощью применения все бо́льших и лучших вычислительных машин. Задача о 10^{25} взаимодействующих частицах превосходит возможности наиболее фантастических проектов машины будущего, и даже если машина могла бы дать нам ответ о поведении любой частицы, он был бы столь сложен, что его никогда нельзя было бы прочесть и использовать.

Легко, однако, понять, что сложность системы означает гораздо большее, чем невозможность интересоваться поведением каждой

*) Гравитационные и ядерные взаимодействия могут, однако, играть решающую роль в некоторых астрофизических проблемах.

молекулы. Во многих случаях сложность приводит к появлению новых качеств, которые могут оказаться весьма неожиданными.

Рассмотрим, например, газ, состоящий из одинаковых атомов (например, атомов гелия), взаимодействующих друг с другом с помощью простых и известных нам сил. Совершенно не ясно, как из этой микроскопической информации следует, что такой газ может быть внезапно сконденсирован в жидкость. В действительности же именно такая внезапная конденсация и происходит. Еще более поразительным примером является поведение биологических объектов. Можно ли, опираясь на знание атомной структуры, ожидать, что несколько простых атомов, образующих молекулы определенного типа, дадут начало биологическим системам, способным к росту и самовоспроизведению?

Для понимания макроскопических систем, состоящих из огромного числа частиц, необходимо прежде всего сформулировать новые понятия, отвечающие такому новому качеству, как необычайная сложность системы. Эти понятия, основанные на фундаментальных законах микрофизики, позволят указать параметры, наиболее удобные для описания макроскопических систем, установить закономерности, действующие в макроскопических системах, и дадут нам относительно простые методы для количественного определения и предсказания свойств таких систем. Установление этих понятий, несомненно, является огромным интеллектуальным достижением, даже если законы микрофизики известны заранее. Не удивительно поэтому, что изучение сложных систем, состоящих из многих атомов, находится на переднем фронте физической науки.

С другой стороны, замечательно, что очень простые концепции приводят к столь большому успеху в понимании свойств макроскопических систем. Мы увидим, что основная причина такого успеха в том, что наличие большого числа частиц дает возможность эффективно использовать статистические методы.

Итак, мы знаем цель нашего исследования, но как приступить к ее осуществлению? Ведь сложность макроскопических систем кажется устрашающей. Поэтому осуществление нашей программы мы начнем с того, что, следуя обычно принятым в науке методам, рассмотрим и изучим некоторые особенно простые примеры. На этой стадии наше воображение не будет ограничено необходимостью проводить строгие рассуждения.

Целью первой главы является установление существенных особенностей макроскопических систем, качественное рассмотрение основных задач и получение представления о порядке величин важнейших микроскопических параметров. Такое предварительное рассмотрение поможет нам освоить некоторые приближенные методы, с помощью которых в последующих главах мы исследуем проблему макроскопических систем более систематически и более подробно.

Библиотека

1.1. Флуктуации в состоянии равновесия

Простым примером системы, состоящей из множества частиц, является однородный газ, например, аргон (Ar) или азот (N_2). Если газ разрежен (т. е. если число молекул в единице объема мало), то среднее расстояние между молекулами велико и их взаимодействие друг с другом незначительно. Газ называется идеальным, если он разрежен настолько, что взаимодействием между молекулами можно пренебречь *). Идеальный газ является, таким образом, чрезвычайно простой системой. Любая его молекула бóльшую часть времени движется как свободная частица, на которую не оказывают влияния другие молекулы или стенки сосуда. Только изредка молекула настолько близко подходит к другой молекуле или к стенкам сосуда, что между ними может возникнуть взаимодействие. Кроме того, если газ сильно разрежен, среднее расстояние между молекулами значительно больше, чем дебройлевская длина волны молекулы. В этом случае квантовомеханические эффекты пренебрежимо малы, и молекулы можно считать обособленными частицами, движущимися по классическим траекториям **).

Рассмотрим идеальный газ, состоящий из N молекул и занимающий определенный объем. Для того чтобы обсудить простейшие возможные ситуации, предположим, что вся система была изолирована (т. е. что она не взаимодействует с любой другой системой) и долгое время оставалась невозмущенной. Представим себе, что мы можем наблюдать молекулы газа, не воздействуя на их движение, например, с помощью соответствующей кинокамеры. Последовательные кадры фильма будут показывать положение молекул в определенные моменты времени, отличающиеся на малый промежуток времени τ_0. Мы можем рассматривать отдельные кадры или воспользоваться проектором. В последнем случае мы увидим на экране фильм, показывающий постоянное движение молекул газа. Мы обнаружим, что молекула движется по прямой линии, пока не столкнется с другой молекулой или со стенками сосуда. После столкновения она движется по другой прямой до следующего столкновения и так далее. Каждая молекула движется в соответствии с законами механики, но N молекул, движущихся в сосуде и сталкивающихся друг с другом, представляют собой настолько сложную систему, что картина на экране кажется хаотичной (даже если N очень мало).

Рассмотрим внимательно расположение молекул и их распределение в пространстве. Разделим мысленно ящик с газом на две равные части (рис. 1.1). Обозначим число молекул в левой части

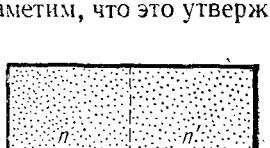
*) Взаимодействие почти отсутствует, если полная потенциальная энергия взаимодействия между молекулами пренебрежимо мала по сравнению с их полной кинетической энергией, но достаточно велика для того, чтобы молекулы могли взаимодействовать и таким образом обмениваться энергией друг с другом.

**) Законность такого приближения будет подробно рассмотрена в п. 6.3.

ящика n, а число молекул в правой части n'. Конечно, сумма

$$n+n'=N, \qquad (1)$$

т. е. равна полному числу молекул. Если N велико, то обычно оказывается, что $n \approx n'$, т. е., грубо говоря, в каждой части сосуда находится половина общего числа молекул. Заметим, что это утверждение справедливо лишь в некотором приближении. Двигаясь в ящике и сталкиваясь друг с другом или со стенками, некоторые молекулы проникают в левую половину, в то время как другие покидают ее. Поэтому число молекул, заключенных в левой половине ящика, постоянно флуктуирует со временем (рис. 1.3 — 1.6). Обычно эти флуктуации незначительны, так что n мало отличается от $^1/_2 N$. Однако ничто не может препятствовать всем молекулам собраться в левой половине; при этом $n=N$ и $n'=0$. Конечно, это может случиться. Но какова вероятность такого события?



$n+n'=N$

Рис. 1.1. Ящик, в котором находится идеальный газ из N молекул. Ящик разделен на две части воображаемой плоскостью. Число молекул в левой половине n, число молекул в правой половине n'.

Чтобы ответить на этот вопрос, посмотрим, как могут молекулы распределяться между двумя половинами ящика. Будем называть каждое возможное распределение молекул *конфигурацией*. Одной

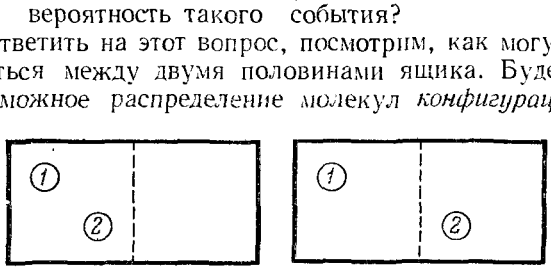


Рис. 1.2. На этой схеме показаны четыре различных способа, которыми две молекулы могут быть распределены между двумя половинами ящика.

молекуле соответствуют две возможные конфигурации, т. е. она может находиться в левой либо в правой части ящика. Так как обе эти части имеют одинаковый объем и полностью эквивалентны, молекула с одинаковой вероятностью может находиться в любой половине ящика *). Если рассматривать две молекулы, то каждая из них может оказаться в любой из двух частей ящика. Поэтому

*) Мы предполагаем, что вероятность обнаружения одной молекулы в какой-либо половине ящика не зависит от числа других молекул, находящихся там. Это справедливо, если объем, занимаемый самими молекулами, значительно меньше объема ящика.

Таблица 1.1

1	2	3	4	n	n'	$C(n)$
Л	*Л*	*Л*	*Л*	4	0	1
Л	*Л*	*Л*	*П*	3	1	4
Л	*Л*	*П*	*Л*	3	1	
Л	*П*	*Л*	*Л*	3	1	
П	*Л*	*Л*	*Л*	3	1	
Л	*Л*	*П*	*П*	2	2	6
Л	*П*	*Л*	*П*	2	2	
Л	*П*	*П*	*Л*	2	2	
П	*Л*	*Л*	*П*	2	2	
П	*Л*	*П*	*Л*	2	2	
П	*П*	*Л*	*Л*	2	2	
Л	*П*	*П*	*П*	1	3	4
П	*Л*	*П*	*П*	1	3	
П	*П*	*Л*	*П*	1	3	
П	*П*	*П*	*Л*	1	3	
П	*П*	*П*	*П*	0	4	1

Здесь указаны 16 различных способов (конфигураций), какими четыре молекулы (обозначенные 1, 2, 3, 4) могут быть распределены между двумя половинами ящика. Буква *Л* показывает, что молекула находится в левой половине ящика, а буква *П* — что молекула в правой половине. Число молекул в каждой из половин обозначено соответственно через n и n'. Символ $C(n)$ обозначает число возможных конфигураций молекул, когда n из них находятся в левой половине сосуда.

полное число возможных конфигураций (т. е. число, равное всем возможным вариантам распределения молекул между обеими половинами ящика) равно $2\times2=2^2=4$, так как для каждой возможной конфигурации одной молекулы существуют две возможные конфигурации другой. Для трех молекул полное число возможных конфигураций равно $2\times2\times2=2^3=8$, так как для каждой из возможных конфигураций первых двух молекул существуют две возможные конфигурации третьей. Поэтому в общем случае N молекул полное число возможных конфигураций равно $2\times2\times\ldots\times2=2^N$. В табл. 1.1 показаны возможные конфигурации для случая $N=4$.

Заметим, что для N молекул существует только одна конфигурация, отвечающая нахождению всех молекул в левой половине ящика. Она приходится на 2^N возможных конфигураций. Поэтому можно ожидать, что среди большого числа кадров нашего фильма в среднем только на одном кадре из 2^N кадров все молекулы окажутся в левой половине ящика. Если обозначить через P_N долю кадров, на которых все N молекул находятся в левой половине, т. е. если через P_N выразить относительную частоту, или *вероятность*, нахождения всех N молекул в левой части, то

$$P_N=\frac{1}{2^N}. \qquad (2)$$

Точно так же случай, когда в левой части нет ни одной молекулы, является весьма необычным, так как он соответствует только одной из 2^N возможных конфигураций, и вероятность такого события

также определяется формулой

$$P_0 = \frac{1}{2^N} . \qquad (3)$$

Рассмотрим более общий случай, когда n из N молекул газа находятся в левой части ящика. Обозначим через $C(n)$ число возможных конфигураций, отвечающих такому случаю. [$C(n)$ равно числу возможных способов распределения молекул, при которых n молекул находятся в левой части ящика.] Так как полное число возможных конфигураций равно 2^N, то можно ожидать, что среди большого числа кадров в среднем у $C(n)$ кадров из 2^N кадров n молекул будет находиться в левой половине сосуда. Если через P_n обозначить долю кадров, на которых n молекул находится в левой половине (т. е. относительную частоту, или вероятность, нахождения n молекул в левой половине), то

$$P_n = \frac{C(n)}{2^N} . \qquad (4)$$

Пример. Рассмотрим специальный случай, когда газ состоит из четырех молекул. Число $C(n)$ возможных конфигураций каждого рода указано в табл. 1.1. Предположим, что кинограмма этого газа состоит из большого числа кадров. Тогда мы ожидаем, что доля P_n этих кадров, соответствующая n молекулам в левой части сосуда (и соответственно $n' = N - n$ в правой части), определяется соотношениями

$$\left.\begin{aligned} P_4 = P_0 &= \frac{1}{16} , \\ P_3 = P_1 &= \frac{4}{16} = \frac{1}{4} , \\ P_2 &= \frac{6}{16} = \frac{3}{8} . \end{aligned}\right\} \qquad (4а)$$

Рисунки, полученные с помощью вычислительной машины. На стр. 22 и 23 показаны рисунки, полученные с помощью электронной цифровой вычислительной машины. Исследуемая ситуация представляет собой движение нескольких частиц в сосуде. Частицы представлены маленькими дисками, движущимися в двух измерениях. Силы, действующие между любыми двумя частицами или между частицей и стенкой сосуда, похожи на силы, действующие между тяжелыми объектами (т. е. они отсутствуют, когда частицы не соприкасаются, и становятся очень большими при соприкосновении). Таким образом, столкновения между частицами являются упругими. Вычислительной машине задаются начальные положения «молекул» и их скорости. Машина должна численно решить уравнения движения «молекул» для последующего (или предшествующего) времени и показать на осциллографе расположение «молекул» в моменты времени $t = j\tau_0$, где τ_0 — малый фиксированный интервал времени и $j = 0, 1, 2, 3, \ldots$ Кинокамера фотографирует экран осциллографа. Полученные кадры показаны на рисунках. Временной интервал τ_0 был выбран таким, чтобы два последовательных кадра, показанных на рисунках, были разделены несколькими молекулярными столкновениями. Таким образом, вычислительная машина была использована для исследования проблемы динамического взаимодействия между многими частицами.

Мы видели, что ситуации, когда $n = N$ (или $n = 0$), соответствует лишь одна возможная конфигурация. В более общем случае, если N велико, то $C(n) \ll 2^N$, даже если n умеренно близко к N (или к 0). Другими словами, ситуация, когда распределение

молекул настолько неоднородно, что $n \gg {}^1/_2 N$ (или $n \ll {}^1/_2 N$), соответствует всего лишь нескольким конфигурациям. Такого рода ситуация, осуществляемая относительно малым числом способов, является весьма специфичной и ее называют *упорядоченной*, или

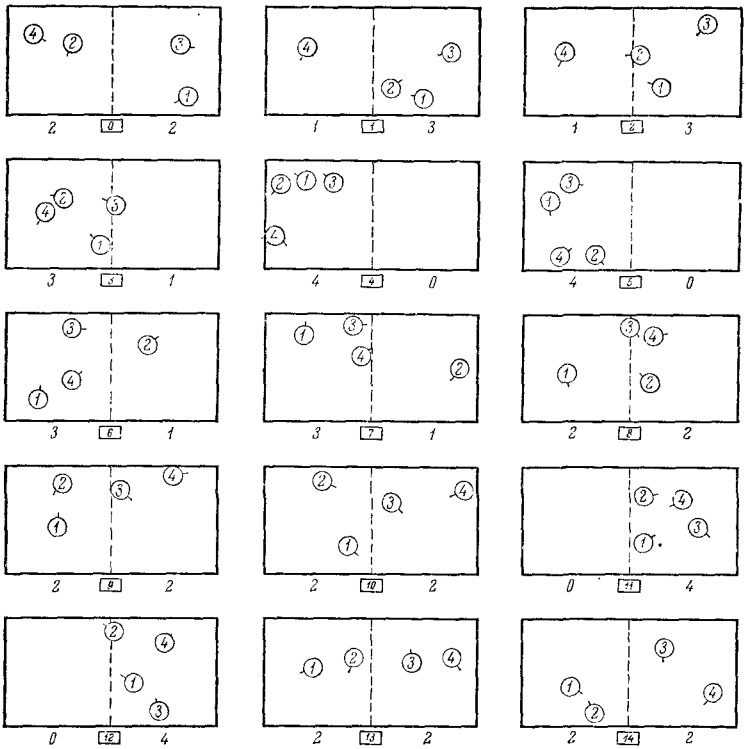


Рис. 1.3. Положения четырех частиц, находящихся в ящике, полученные с помощью вычислительной машины. Пятнадцать последовательных кадров (обозначенных индексами $j=0, 1, 2, \ldots, 14$) представляют собой фотографии, сделанные после длительного времени работы машины с заданными начальными условиями. Цифры, расположенные внизу под каждой половиной ящика, указывают на число частиц, находящихся в этой половине. Маленькая черточка около каждой частицы указывает направление ее скорости.

неслучайной. В соответствии с формулой (4) она возникает довольно редко. С другой стороны, ситуация, при которой распределение молекул почти однородно, так что $n \approx n'$, соответствует многим возможным конфигурациям. Действительно, как показано в табл. 1.1, $C(n)$ достигает максимума при $n=n'={}^1/_2 N$. Ситуация, осуществляемая многими различными способами, называется *случайной*, или *беспорядочной*. В соответствии с (4) она возникает достаточно часто. Таким образом, беспорядочные (или равномерные) распределения молекул в газе образуются чаще, чем упорядоченные. Физическое объяснение этого явления состоит в следующем: все молекулы должны двигаться по строго специальным траекториям, чтобы собраться

в одной половине сосуда, и точно так же, если все они оказались в одной половине сосуда, то их движение должно носить весьма специфический характер, чтобы они могли остаться в этой половине.

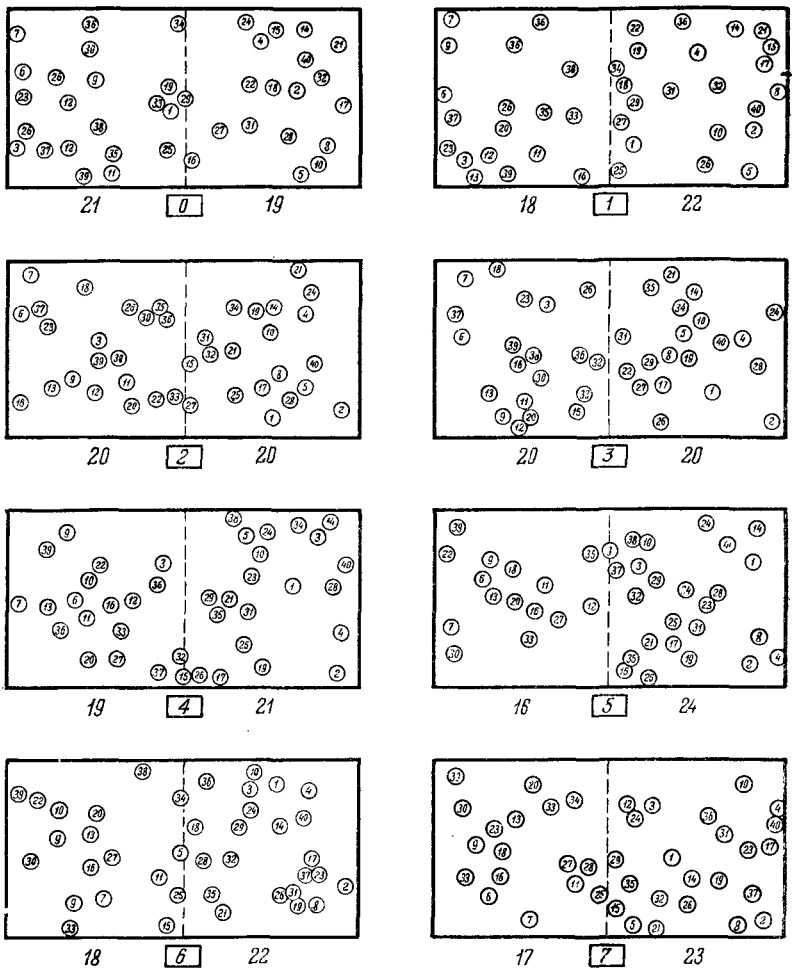


Рис. 1.4. Положения 40 частиц в ящике, полученные с помощью вычислительной машины. Восемь последовательных кадров (обозначенных индексами $j=0, 1, 2, \ldots, 7$) представляют собой фотографии, сделанные после длительного времени работы машины с заданными начальными условиями. Цифры, расположенные внизу, под каждой половиной ящика, указывают на число частиц в этой половине. Скорости частиц не показаны.

Чтобы придать сделанным выше рассуждениям количественный характер, следует воспользоваться равенством (4). Оно позволяет вычислить вероятность возникновения ситуации, когда любое число n молекул находится в левой части сосуда. Отложим вычисление

числа молекулярных конфигураций $C(n)$ для общего случая до следующей главы. Однако уже сейчас довольно легко исследовать предельный случай и спросить, какова вероятность того, что все молекулы окажутся в левой половине сосуда. Уравнение (2) показывает, что подобная ситуация возникает в среднем на одном из 2^N кадров нашего фильма.

Рассмотрим несколько специальных примеров, которые позволят сделать количественные оценки. Если газ состоит только из

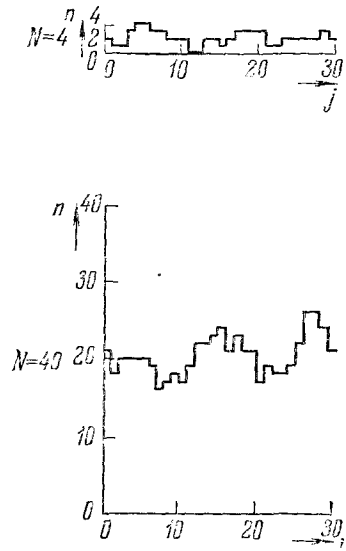


Рис. 1.5. Число n частиц в левой половине ящика в зависимости от номера кадра j или текущего времени $t=j\tau_0$. Число частиц на кадре представлено горизонтальной чертой, простирающейся от j до $j+1$. Графики иллюстрируют рис. 1.3 для $N=4$ и рис. 1.4 для $N=40$, но содержат информацию о большем числе кадров чем показано на этих рисунках.

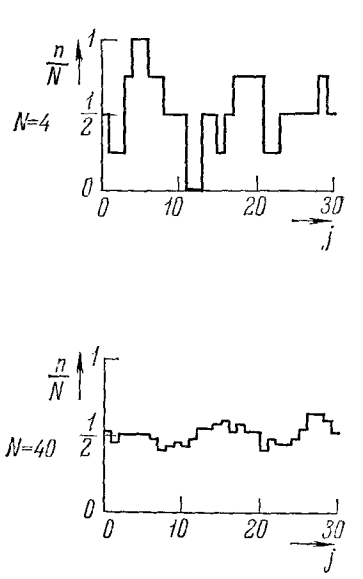


Рис. 1.6. *Относительное* число n/N частиц в левой половине ящика в зависимости от номера кадра j или текущего времени $t=j\tau_0$. Эти графики содержат ту же информацию, что и рис. 1.5

четырех молекул, все они будут находиться в левой половине сосуда в среднем только на одном кадре из 16. Флуктуация такого рода будет иметь умеренную частоту. С другой стороны, если газ состоит из 80 молекул, то все они будут находиться в левой половине сосуда в среднем только на одном кадре из $2^{80}\approx 10^{24}$ кадров нашего фильма. Это означает, что если мы даже делаем миллион кадров каждую секунду, то, чтобы получить реальную возможность найти кадр, на котором все молекулы будут в левой половине сосуда, нам понадобится для съемки фильма время существенно большее, чем возраст Вселенной *).

*) В году $\sim 3{,}15\cdot 10^7$ *сек*, а возраст Вселенной оценивается в 10^{10} лет.

Теперь предположим, что у нас есть сосуд объемом в 1 $см^3$, содержащий воздух при атмосферном давлении и комнатной температуре. Такой сосуд содержит около $2{,}5 \cdot 10^{19}$ молекул [см. уравнение (27) этой главы]. Флуктуация, при которой все молекулы окажутся в одной половине сосуда, в среднем возникает в одном кадре из

$$2^{2{,}5 \cdot 10^{19}} \approx 10^{7{,}5 \cdot 10^{18}}.$$

(Это число кадров так фантастически велико, что их не получить даже в том случае, если бы мы снимали фильм в течение времени, которое значительно превосходит возраст Вселенной.) Такие флуктуации, когда не все, а только бо́льшая часть молекул находится в одной из половин сосуда, будут возникать чаще, но их частота будет все же чрезвычайно малой. Теперь мы можем сделать следующий общий вывод. *Если полное число частиц велико, то флуктуации, соответствующие существенно неоднородному распределению, почти никогда не возникают.*

Итак, подведем итоги обсуждению проблемы изолированного идеального газа, который оставался невозмущенным в течение длительного времени. Число молекул n в одной половине сосуда флуктуирует во времени относительно постоянного уровня $^1/_2N$, который является наиболее вероятным. Частота возникновения какого-то определенного значения n быстро уменьшается по мере роста абсолютного значения разности n и $^1/_2N$, т. е. по мере роста величины

$$|\Delta n| \equiv \left| n - \frac{1}{2} N \right|. \quad (5)$$

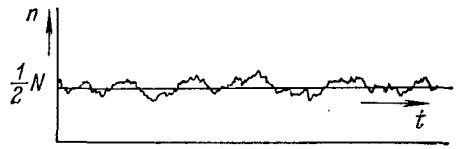


Рис. 1.7. Диаграмма, на которой показана флуктуация числа молекул n в левой половине сосуда в зависимости от времени t. Полное число молекул равно N.

Для больших N достаточно часто осуществляются только такие значения n, для которых $|\Delta n| \ll N$. Положительные и отрицательные значения Δn возникают одинаково часто. Характер зависимости n от времени показан на рис. 1.7. Поведение газа может быть описано во всех деталях, если известно его *микроскопическое состояние* (*микросостояние*) в любой момент времени, т. е. если мы располагаем максимумом возможной информации о молекулах (например, о расположении и скорости каждой молекулы). С этой микроскопической точки зрения наш воображаемый фильм о газе кажется очень сложным, так как на каждом кадре фильма расположение молекул различное и движение каждой молекулы сложным образом меняет микроскопическое состояние газа. Однако при крупномасштабном, или *макроскопическом*, рассмотрении этой проблемы мы описываем газ в меньших деталях и нас не интересует поведение каждой отдельной молекулы.

Действительно, *макроскопическое состояние* (или *макросостояние*) газа может быть достаточно точно определено указанием *числа*

молекул, находящихся в какой-то части сосуда в данный момент *). С такой макроскопической точки зрения изолированный газ, который в течение долгого времени находился в невозмущенном состоянии, является очень простым объектом, так как его макроскопическое состояние не меняется со временем. В самом деле, допустим, что, начиная с момента времени t_1, мы наблюдаем за поведением газа в течение достаточно длительного интервала времени τ и снимаем кинограмму поведения газа. Предположим далее, что, начиная с момента времени t_2, мы опять наблюдаем за поведением газа в течение такого же интервала времени τ и также используем для этих целей кинокамеру. С макроскопической точки зрения два этих фильма не должны отличаться друг от друга. В обоих случаях число n частиц в левой половине сосуда будет флуктуировать относительно одного и того же уровня $^1/_2N$ и наблюдаемые флуктуации будут одного и того же характера. Если не обращать внимания на некоторые исключительные особенности (они будут рассмотрены в следующем параграфе), то наблюдаемое макроскопическое состояние газа не зависит от момента начала наблюдений. Это означает, что макроскопическое состояние газа не меняется со временем. В частности, и тот уровень, относительно которого флуктуирует n (или, более точно, его *среднее* значение), также не меняется со временем. Говорят, что система, состоящая из многих частиц (такая, как наш газ), *находится в равновесии*, если ее макроскопическое состояние не имеет тенденции к изменению со временем.

Замечание. Дадим точное определение понятию о среднем во времени. Обозначим через $n(t)$ число молекул в левой половине ящика в какой-то момент времени t. Среднее во времени значение $n(t)$, взятое во временно́м интервале τ, обозначается через $[\overline{n}(t)]_\tau$ и определяется как

$$[\overline{n}(t)]_\tau \equiv \frac{1}{\tau}\int_t^{t+\tau} n(t')\,dt'. \tag{6}$$

Соответственно, если съемка, начатая во время t, продолжалась в течение всего интервала времени τ и содержала $g=\tau/\tau_0$ кадров, снятых в последовательные моменты времени $t_1 = t$, $t_2 = t+\tau_0$, $t_3 = t+2\tau_0$, ..., $t_g = t+(g-1)\tau_0$, то выражение (6) примет вид

$$[n(t)]_\tau = \frac{1}{g}[n(t_1)+n(t_2)+\ldots+n(t_g)].$$

Если не указывать, какой интервал времени τ рассматривается, то под $\overline{n}(t)$ понимают среднее значение в течение какого-то разумного интервала времени τ. Для случая равновесного состояния газа $\overline{n}$ почти все время равно $^1/_2N$.

1.2. Необратимость и приближение к равновесию

Рассмотрим изолированный газ, состоящий из большого числа N молекул. Флуктуации, возникающие в газе, который находится в состоянии равновесия, таковы, что n мало отличается от *наиболее*

*) Чтобы быть точными, мы должны представить, что сосуд разделен на множество равных ячеек, имеющих достаточный объем для вмещения большого числа молекул. Тогда макроскопическое состояние газа будет определено точным заданием числа молекул, находящихся в каждой ячейке.