Из последнего выражения следует, что γ — величина положительная. Из него также следует, что при данном значении β, общем для всех находящихся в равновесии друг с другом систем, наименьшая система (т. е. система с наименьшим числом степеней свободы) имеет наибольшую величину γ. Поэтому величина γ_0 в (37) определяется главным образом *наименьшей* из двух систем. Допустим, например, что система A значительно меньше A', так что $\gamma \gg \gamma'$ и $\gamma_0 \approx \gamma$. Тогда из (38) и (39) следует

$$\Delta E \sim \frac{\tilde{E}-E_0}{\sqrt{f}}. \tag{40}$$

В случае макроскопических систем f — весьма большое число, и из (40) следует, что относительная величина флуктуаций энергии $\Delta E/(\tilde{E}-E_0)$ чрезвычайно мала. Этот результат весьма подробно обсуждался в п. 4.1, где (4.10) следует из (40).

П.4. Столкновения молекул и давление газа

Рассмотрим разреженный газ, находящийся в равновесии, и вычислим число молекул, ударяющихся о малую поверхность dA стенки сосуда. Направим ось z перпендикулярно к этой поверхности, наружу из сосуда, как это показано на рис. П.3. Сосредоточим наше внимание на молекулах, расположенных вблизи стенки и имеющих скорости в интервале от $\mathbf{v}$ до $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$. За бесконечно малое время dt эти молекулы смещаются на $\mathbf{v}\,dt$. Поэтому в течение такого интервала времени все рассматриваемые молекулы, находящиеся в бесконечно малом цилиндре с основанием dA и длиной $\mathbf{v}\,dt$, ударят о стенку; молекулы, лежащие за пределами цилиндра, до стенки не дойдут *). Если θ — угол между $\mathbf{v}$ и осью z, то объем цилиндра равен

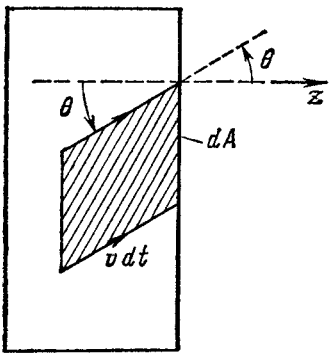

Рис. П.3. Столкновение молекул, скорость которых лежит между $\mathbf{v}$ и $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$, с элементом поверхности dA стенки. (Заметьте, что высота цилиндра стремится к нулю, если $dt \to 0$.)

$$dA\, v\, dt \cos\theta = dA v_z\, dt,$$

где $v_z \equiv v\cos\theta$ — z-компонента скорости $\mathbf{v}$. Среднее число молекул в цилиндре, скорости которых лежат между $\mathbf{v}$ и $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$, равно

$$[f(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v}]\ [dA v_z\, dt], \tag{41}$$

*) Длину цилиндра $v\,dt$ можно считать произвольно малой — это позволяет рассматривать лишь молекулы, находящиеся в непосредственной близости от стенки. Если величину $v\,dt$ сделать много меньше средней длины свободного пробега, то можно не принимать во внимание столкновения между молекулами; действительно, любая молекула, находящаяся в цилиндре и движущаяся к стенке, не будет отклонена из-за столкновения с другой молекулой и ударит о стенку.

где $f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ — среднее число молекул в единице объема со скоростями в интервале от $\mathbf{v}$ до $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$. Выражение (41) дает число молекул, ударяющих в поверхность dA за время dt, поэтому величина

$$\mathcal{J}(\mathbf{v})\,d^3\mathbf{v} \equiv \text{среднее число молекул со скоростями от } \mathbf{v} \text{ до } \mathbf{v}+d\mathbf{v}, \text{ ударяющих в } \textit{единичную} \text{ поверхность стенки за } \textit{единицу} \text{ времени,} \tag{42}$$

получается делением (41) на dA и dt. Таким образом,

$$\boxed{\mathcal{J}(\mathbf{v})\,d^3\mathbf{v} = f(\mathbf{v})\,v_z\,d^3\mathbf{v}.} \tag{43}$$

Величина $f(\mathbf{v})$ задается максвелловским распределением (6.21).

Чтобы получить *полное* среднее число молекул $\mathcal{J}_0$, ударяющих о единичную поверхность стенки за единицу времени, мы должны проинтегрировать выражение (42) по всем возможным скоростям молекул, ударяющих о стенку. Таким образом, нам следует интегрировать по всем положительным значениям v_z, так как только при $v_z > 0$ молекулы движутся *по направлению* к стенке и ударяют о нее. Итак, *)

$$\mathcal{J}_0 = \int\limits_{v_z>0} f(\mathbf{v})\,v_z\,d^3\mathbf{v}. \tag{44}$$

Формула (43) позволяет вычислить среднюю силу, с которой молекулы газа действуют на единицу поверхности (т. е. давление). Для этого следует повторить рассуждения, приведенные в п. 1.6. Молекула со скоростью $\mathbf{v}$ имеет z-составляющую количества движения, равную mv_z. Поэтому средняя z-компонента импульса, передаваемая за единицу времени единице поверхности стенки всеми молекулами, движущимися к стенке, равна произведению среднего числа молекул $\mathcal{J}(\mathbf{v})\,d^3\mathbf{v}$ на mv_z, просуммированному по всем молекулам, движущимся к стенке. Таким образом, средний импульс равен

$$\int\limits_{v_z>0} \mathcal{J}(\mathbf{v})\,d^3\mathbf{v}\,(mv_z) = m\int\limits_{v_z>0} f(\mathbf{v})\,v_z^2\,d^3\mathbf{v}. \tag{45}$$

Если газ находится в равновесии, в нем нет выделенного направления и среднее значение z-компоненты импульса молекул, отраженных от стенки, равно и противоположно среднему значению импульса молекул, ударяющих о стенку. Поэтому *полное* среднее значение z-компоненты импульса, передаваемой единице поверхности стенки за единицу времени, равно удвоенной величине (45). В соответствии со вторым законом Ньютона средняя сила, действующая на единицу площади (давление), равна

$$\bar{p} = 2m\int\limits_{v_z>0} f(\mathbf{v})\,v_z^2\,d^3\mathbf{v}. \tag{46}$$

---

*) После интегрирования по всем углам (44) принимает вид $\mathcal{J}_0 = \frac{1}{4}\,n\bar{v}$, где n — среднее число молекул в единице объема, а $\bar{v}$ — их средняя скорость.

Но $f(\mathbf{v})$ зависит только от $|\mathbf{v}|$, поэтому подынтегральные выражения для $+v_z$ и $-v_z$ совпадают, и значение интеграла (46) равно половине такого же интеграла, распространенного на *все* без исключения значения v_z. Таким образом, имеем

$$\bar{p} = m \int f(\mathbf{v})\, v_z^2\, d^3\mathbf{v} = mn\overline{v_z^2}, \tag{47}$$

где

$$\overline{v_z^2} = \frac{1}{n} \int f(\mathbf{v})\, v_z^2\, d^3\mathbf{v},$$

по определению, представляет собой среднее значение $\overline{v_z^2}$. Из симметрии следует, что

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

и, таким образом,

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_z^2}.$$

Выражение (47) принимает вид

$$\boxed{\bar{p} = \frac{1}{3} nm\overline{v^2} = \frac{2}{3} n\overline{\varepsilon^{(\text{к})}},} \tag{48}$$

где $\overline{\varepsilon^{(\text{к})}} = \frac{1}{2} m\overline{v^2}$ равно средней кинетической энергии молекулы. Формула (48) отличается от результата (1.19), полученного при нашем раннем и упрощенном рассмотрении, тем, что она содержит $\overline{v^2}$ вместо $\bar{v}^2$. Из теоремы о равномерном распределении энергии следует, что $\overline{\varepsilon^{(\text{к})}} = \frac{3}{2} kT$, поэтому (48) дает

$$\bar{p} = nkT, \tag{49}$$

что является знакомым нам уравнением состояния идеального газа.