

# Глава I

## ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ И НЕКОТОРЫЕ ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

### § 1. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ

Исследование статистических закономерностей в системах, состоящих из большого числа частиц, производится с помощью математического аппарата теории вероятностей. В связи с этим напомним читателю некоторые сведения из этой области математики.

#### 1.1. Распределение вероятностей для значений случайной физической величины

Вероятность есть мера возможности наступления или ненаступления какого-либо события. Это отвлеченное число. Оно может принимать значения от 0 до 1. Нуль означает невозможность события, единица — достоверное его наступление. Как пример случайного события укажем выпадение того или иного значения случайной физической величины.

Если спектр значений дискретен, то каждому значению  $x_i$  приписывается определенная вероятность  $W_i$ . Совокупность чисел  $W_i$  представляет собой распределение вероятностей для значений физической величины  $x$ .

Для непрерывно изменяющейся величины  $x$  вводится понятие вероятности  $\Delta W$  попадания в интервал значений  $\Delta x$ . Функция  $f(x)$ , равная пределу  $\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta W}{\Delta x}$ , называется плотностью вероятности или дифференциальной функцией распределения вероятностей. Из определения следует, что элементарная вероятность  $dW$  попадания в бесконечно малый интервал от  $x$  до  $x + dx$  равна

$$dW = f(x) dx.$$

Через плотность вероятности легко найти вероятность попадания в конечный интервал от  $x_1$  до  $x_2$ .

$$W(x_1 \leq x \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx.$$

Распределение вероятностей удовлетворяет условию нормировки

$$\sum_i W_i = 1 \text{ или } \int f(x) dx = 1. \quad (1.1)$$

В тех случаях, когда важны только отношения вероятностей отдель-

ных значений, можно пользоваться ненормированными распределениями вероятностей.

## 1.2. Теоремы сложения и умножения вероятностей

Вероятности сложных событий находятся через вероятности простых событий с помощью теорем сложения и умножения вероятностей.

Вероятность  $W(C)$  сложного события  $C$ , состоящего в наступлении любого из двух событий  $A$  и  $B$ , находится как сумма вероятностей  $W(A)$  и  $W(B)$  событий  $A$  и  $B$ :

$$W(C) = W(A) + W(B).$$

Теорема сложения вероятностей справедлива только для несовместных событий, когда наступление одного из них исключает наступление другого. Примером является выпадение того или иного значения физической величины.

Совокупность всех возможных результатов в какой-то последовательности событий образует полную систему событий. Сумма вероятностей всех событий, образующих полную систему, равна 1. (В этом и состоит смысл соотношений (1.1).)

Вероятность  $W(C)$  сложного события  $C$ , состоящего из одновременного наступления двух событий  $A$  и  $B$ , равна произведению вероятностей этих событий  $W(A)$  и  $W(B)$ :

$$W(C) = W(A) W(B).$$

Теорема умножения вероятностей справедлива только для независимых событий, для которых вероятность наступления или ненаступления одного из них никак не связана с наступлением или ненаступлением другого. Наиболее частый случай ее применения — расчет вероятности одновременного появления заданных значений двух или более физических величин.

## 1.3. Вычисление среднего значения случайной величины.

### Оценка разброса ее значений

Среднее значение дискретно изменяющейся величины  $a$  вычисляется по формуле

$$\bar{a} = \sum_i a_i W_i.$$

Для непрерывно изменяющейся величины среднее значение равно

$$\bar{a} = \int a dW(a) = \int a f(a) da.$$

Соответственно среднее значение любой однозначной функции от  $a$  находится как

$$\overline{g(a)} = \sum_i g(a_i) W_{a_i}$$

или

$$\overline{g(a)} = \int g(a) f(a) da.$$

Если  $x$  и  $y$  — две случайные величины, а  $\gamma$  — некоторое число, то для их средних значений справедливы следующие соотношения:

$$\overline{\gamma} = \gamma; \overline{\gamma x} = \gamma \overline{x}; \overline{(x + y)} = \overline{x} + \overline{y}; \overline{xy} = \overline{x} \overline{y}.$$

Последняя формула верна только для независимых случайных величин.

Среднеквадратичное отклонение случайной величины определяется как

$$\delta_a = \sqrt{\overline{(a_i - \overline{a})^2}}.$$

Преобразуя это выражение, получаем

$$\delta_a = \sqrt{\overline{a^2} - \overline{a}^2}. \quad (1.2)$$

Эту характеристику будем использовать для оценки разброса значений случайной физической величины.

#### 1.4. Многомерные распределения вероятностей

Многомерные распределения вероятностей определяют вероятность одновременного попадания нескольких величин в заданные для них интервалы значений:

$$dW(x, y, z) = f(x, y, z) dx dy dz \quad (1.3)$$

Зная многомерную плотность вероятности, легко найти плотность вероятности для одной из исследуемых величин:

$$\varphi(x) = \iint f(x, y, z) dy dz.$$

Если  $x$ ,  $y$  и  $z$  независимы, то функцию  $f(x, y, z)$  можно представить в виде произведения одномерных плотностей вероятности:

$$f(x, y, z) = \varphi(x) \psi(y) g(z).$$

Геометрически распределение (1.3) можно истолковать как вероятность попадания некоторой частицы в элемент объема  $dV = dx dy dz$  вблизи точки с координатами  $x$ ,  $y$ ,  $z$  в условном пространстве, где по осям декартовых координат откладываются значения трех указанных величин:  $x$ ,  $y$  и  $z$ .

#### 1.5. Гауссовский закон распределения вероятностей

Функция плотности вероятности

$$f(x) = \text{const } e^{-\alpha x^2} \quad (1.4)$$

называется функцией Гаусса или нормальным законом распределения.

Нормированное распределение (1.4) записывается в виде

$$dW(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta x^2}} e^{-\frac{1}{2} \frac{\Delta x^2}{\Delta x^2}} dx; \Delta x = x - \bar{x}. \quad (1.5)$$

### 1.6. Теорема об относительной флуктуации аддитивной физической величины

Физическая величина называется аддитивной, если ее значение для сложной системы равно сумме ее значений для всех независимых частей.

Относительная флуктуация величины  $L$  обозначается как  $\eta_L$ . Она равна по определению

$$\eta_L = \frac{\delta_L}{\bar{L}}.$$

Пусть закон распределения вероятностей для состояний всей системы и ее подсистем один и тот же. С каждым состоянием указанных объектов связывается определенное значение величины  $L$ . Так как

$$L = \sum_{k=1}^N L_k,$$

то

$$\bar{L} = \sum_{k=1}^N \bar{L}_k. \quad (1.6)$$

Найдем теперь среднее квадратичное отклонение  $\delta_L$ . Рассмотрим сначала систему, состоящую из двух частей:

$$\overline{L^2} = [\overline{\Delta(L_1 + L_2)}]^2 = \overline{\Delta L_1^2} + 2\overline{\Delta L_1 \Delta L_2} + \overline{\Delta L_2^2}.$$

Вследствие независимости подсистем

$$\overline{\Delta L_1 \Delta L_2} = \overline{\Delta L_1} \overline{\Delta L_2}.$$

Но для любой случайной величины

$$\overline{\Delta L} = \overline{(L - \bar{L})} = 0.$$

Отсюда следует, что

$$\overline{\Delta L^2} = \overline{\Delta L_1^2} + \overline{\Delta L_2^2}.$$

Обобщая этот результат, для  $N$  независимых частей имеем

$$\overline{\Delta L^2} = \sum_{k=1}^N \overline{\Delta L_k^2}. \quad (1.7)$$

Допустим, что по порядку величины  $\bar{L}_k$  и  $\overline{\Delta L_k^2}$  одинаковы для всех подсистем. Тогда  $\bar{L}$  и  $\overline{\Delta L^2}$  пропорциональны числу слагаемых в (1.6) и (1.7):

$$\bar{L} \sim N, \quad \overline{\Delta L^2} \sim N,$$

и, следовательно,

$$\eta_L \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (1.8)$$

Итак, отклонения аддитивных величин от средних значений тем менее существенны, чем из большего числа независимых частей состоит система.

## § 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО СКОРОСТЯМ

### 2.1\*. Вывод распределения Максвелла

Основным понятием статистической физики является распределение вероятностей для различных состояний отдельных частиц или всей системы в целом. Для ознакомления с таким способом изучения систем, состоящих из большого числа частиц, воспользуемся максвелловской теорией идеального газа.

Пусть каждая молекула представляет собой материальную точку массой  $m$ . Изменение скорости ее движения происходит вследствие упругих соударений с другими частицами. Поставим целью найти распределение вероятностей для скоростей частиц.

Предположим, что все направления движения молекулы в пространстве являются равновероятными. Это утверждение вытекает из предположений о полной неупорядоченности движения частиц в равновесном состоянии газа. Допустим также, что все три проекции скорости  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$  представляют собой независимые друг от друга случайные величины.

Запишем распределение вероятностей для  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$ :

$$dW(v_x) = f(v_x^2) dv_x, \quad (2.1)$$

$$dW(v_y) = f(v_y^2) dv_y, \quad (2.2)$$

$$dW(v_z) = f(v_z^2) dv_z. \quad (2.3)$$

Отметим две характерные детали в этих формулах. Во-первых, плотность вероятности для всех проекций выражается одной и той же функцией  $f$  в силу их полного равноправия. Во-вторых, распределение вероятностей может зависеть лишь от модуля проекции, но не от ее знака. Молекулы со значением проекции  $v_x = 100$  м/с должны встречаться столь же часто, как и со значением проекции  $v_x = -100$  м/с. Поэтому аргументом функции  $f$  во всех трех формулах служит квадрат проекции.

Вероятность того, что молекула будет двигаться с некоторой скоростью  $\vec{v}$ , равна вероятности того, что три проекции скорости примут соответствующие значения  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$ .

$$dW(\vec{v}) = dW(v_x, v_y, v_z).$$