

от средних. Кроме средних скоростей, например, мы будем рассматривать различные возможные скорости молекул.

Однако и это изучение будет производиться не методами механики, но методами статистической физики. При этом, конечно, не будет ставиться лишенный всякого интереса вопрос об истинном значении скорости какой-либо молекулы в некоторый момент времени. Мы будем выяснять, какая часть всех N молекул движется с данной скоростью c или проходит путь l между двумя столкновениями, сколько времени молекула обладала скоростью c и т. д.

В качестве исходного предположения примем гипотезу о хаотичности молекулярного движения. В простейшем случае отсутствия внешних сил будем считать, что при движении молекулы возможны любые ее положения в объеме, занятом газом, и ни одно из них (справа или слева, вверху или внизу) не обладает каким-либо преимуществом перед другими. В равной мере это относится и к возможным направлениям скоростей молекул — все направления равноправны, ни одно из них не обладает преимуществами перед другими. Будем считать также, что при движении отдельных молекул положение или скорость данной молекулы не сказывается на положении или скорости любой другой молекулы, т. е. что молекулы газа движутся независимо друг от друга. Это, конечно, не исключает их взаимодействия, например, при столкновениях, когда происходит перераспределение скоростей молекул.

Как уже упоминалось, не имея возможности (необходимости) определять точные значения ряда переменных величин (например, скорости данной молекулы в указанный момент времени), мы будем использовать средние значения этих величин. Но как определить среднюю скорость молекулы, если неизвестны ее истинные значения в различные моменты времени? Заменяю истинных значений скорости нам послужат *вероятности того, что молекула такую-то долю времени обладает такой-то скоростью.*

Элементарные сведения о вероятности — одном из основных понятий статистической физики — приведены нами в Приложении I (стр. 328).

§ 16. Статистические закономерности. Распределение молекул по объему

Рассмотрим статистические закономерности распределения молекул идеального газа по объему заполняемого им сосуда. Разделим мысленно этот сосуд на две половины I и II, объемом V каждая (рис. 2.2). Проследим за возможными положениями произвольной молекулы, отмеченной на рис. 2.2 жирным кружочком. С точки зрения произведенного нами пространственного деления сосуда возможны лишь два различных состояния — когда молекула находится внутри части II (рис. 2.2, а) и вне ее, т. е. в части I

(рис. 2.2, б). При хаотическом движении молекулы в отсутствие внешних сил (конечно, кроме сил, возникающих при столкновении молекулы со стенками сосуда и не позволяющих ей покинуть последний) эти два состояния одинаково вероятны. Это значит, что хотя молекула будет попеременно переходить из состояния *a* в состояние *б* и находиться в каждом из них то меньше, то большее время, суммарные времена (при длительном наблюдении) пребывания молекулы в каждом из этих состояний t_a и t_b должны быть практически равны друг другу. Эта закономерность $t_a = t_b$ будет соблюдаться для каждой из молекул, составляющих газ. Однако в коллективе из многих молекул возникают новые статистические закономерности. Проследим за возникновением этих закономерностей при росте количества членов в коллективе.

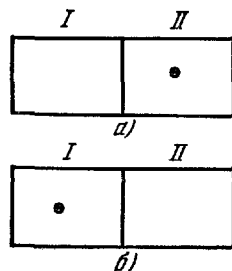


Рис. 2.2.

Простейшим коллективом является идеальный «газ», состоящий всего из двух молекул, движущихся независимо друг от друга. Поскольку в каждом из двух изображенных на рис. 2.2 положений молекулы 1 молекула 2 может находиться в любом из двух таких же состояний, то общее число возможных состояний системы будет $2 \times 2 = 4$. Все эти четыре возможных состояния системы, изображенные на рис. 2.3, равновероятны, т. е. при наблюдении за достаточно большой интервал времени t времена пребывания системы в каждом из этих состояний будут практически равны друг другу: $t_a = t_b = t_c = t_d = 1/4 t$.

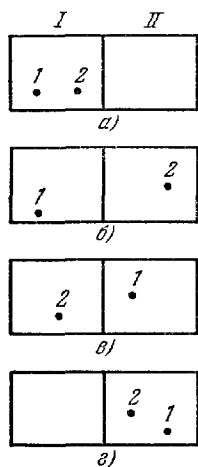


Рис. 2.3.

Характеризуя состояние всей системы состоянием *каждой* из входящих в нее молекул, которые принимаются при этом «отличимыми» одна от другой, мы задаем, как принято говорить, микросостояние системы. Каждое из показанных на рис. 2.3 микросостояний осуществляется одним-единственным способом. Поскольку обе молекулы 1 и 2 одинаковы, то состояния, изображенные на рис. 2.3, б и 2.3, в, совершенно тождественны по своим физическим характеристикам и свойствам, а значит, по своим макроскопическим проявлениям совершенно неразличимы. Можно рассматривать оба эти состояния как фактически одно состояние, соответствующее равномерному распределению молекул по всему объему $2V$, вне зависимости от того, какими «номерами» обладают молекулы, находящиеся в каждой из половин сосуда.

Мы будем называть состояние системы, которое характеризуется только числом молекул в данной половине сосуда I независимо от их номера («индивидуальности»), **ма к р о с о с т о я н и е м**. В данном примере таких макросостояний всего три:

1. Состояние a , когда весь «газ» (обе молекулы) собрался в левой половине сосуда. Это состояние осуществляется одним-единственным способом, $W_a = 1$.

2. Состояние b , $в$, когда газ равномерно распределился по всему объему сосуда. Такое макросостояние осуществляется двумя способами, $W_{bв} = 2$, и его средняя длительность $t_{bв} = t_b + t_в = 2t_a$ в два раза больше длительности первого состояния.

3. Состояние $г$, когда весь газ собрался в правой половине сосуда. Это макросостояние осуществляется одним-единственным способом, $W_г = 1$, и его средняя длительность $t_г = t_a$.

Введенные количественные характеристики W_i представляют собой числа микросостояний (способов), которыми осуществляются данные макросостояния и называются **тер м о д и н а м и ч е с к и м и в е р о я т н о с т я м и** (которые отличаются от обычных вероятностей множителями, здесь для нас несущественными; определение вероятностей и основные правила обращения с ними см. Приложение I, стр. 328). Уже в приведенном простейшем примере начинает вырисовываться основная статистическая закономерность коллектива — *вероятность равномерного распределения газа по объему больше (в данном случае только вдвое), чем вероятность состояния, при котором весь газ соберется в данной половине объема сосуда*. Равномерное распределение газа по объему осуществляется большим числом способов и существует соответственно более длительное время.

Предположим теперь, что в том же сосуде хаотически движутся четыре тождественных молекулы. В этом случае оказываются возможными уже $2^4 = 16$ различных микросостояний, отличающихся расположением индивидуальных молекул в одной из двух выделенных половин объема. Как это показано на рис. 2.4, a , с макроскопической точки зрения различных состояний всего пять:

0. Состояние, при котором в левой половине сосуда нет ни одной молекулы. Оно осуществляется одним-единственным способом, и его термодинамическая вероятность $W_0 = 1$.

1. Состояние, при котором в половине I сосуда находится одна молекула, а остальные три — в половине II . Это макросостояние осуществляется четырьмя микросостояниями, отличающимися тем, какая из четырех молекул находится в части I . Для этого макросостояния $W_1 = 4$.

2. Состояние, при котором в половине I находятся две молекулы, а остальные две — в правой половине. Число различных микросостояний, которыми осуществляется данное макросостояние,

равно числу возможных сочетаний из четырех молекул по две $W_2 = C_4^2 = \frac{4 \cdot 3}{1 \cdot 2} = 6$.

3. Состояние, при котором в левой половине l находятся три из четырех молекул. Для него $W_3 = C_4^3 = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2}{1 \cdot 2 \cdot 3} = 4$.

4. Состояние, при котором в левой половине соберутся все четыре молекулы. Такое макросостояние осуществляется только одним-единственным способом, и для него $W_4 = C_4^4 = 1$.

На рис. 2.4, *б* эти точки зависимости W_ν от числа молекул в левой половине сосуда ν нанесены на график. Для того чтобы

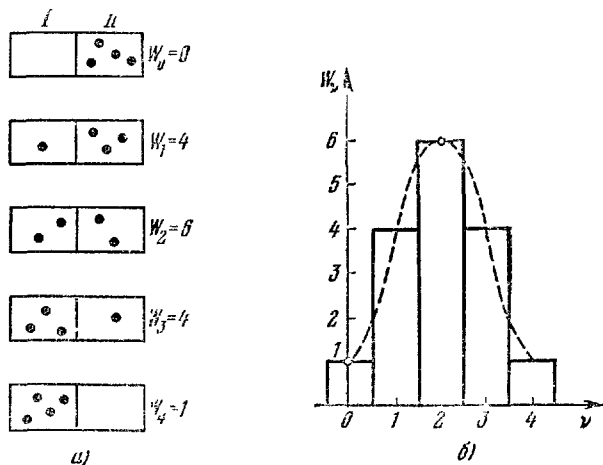


Рис. 2.4.

приблизить вид этого графика, состоящего из точек при дискретных значениях независимой переменной ν , к обычному виду сплошной кривой, построим у каждой точки прямоугольник высотой W_ν и шириной 1 (по $1/2$ вправо и влево), т. е. площадью, также равной W_ν . Эти прямоугольники образуют так называемую гистограмму, более наглядно характеризующую наше распределение. При построении подобной гистограммы для большого числа молекул высоты соседних прямоугольников будут мало отличаться друг от друга, и ступенчатая гистограмма может быть практически заменена сплошной кривой, проходящей через точки W_ν . Примерный ход такой усредненной кривой показан на том же рис. 2.4, *б* штриховой линией.

При наличии в сосуде двух молекул термодинамическая вероятность W и длительность существования равномерного распределения была всего в два раза больше термодинамической вероятности и длительности существования состояния, при котором весь «газ»

собирается в заданной левой половине сосуда. При наличии в сосуде четырех молекул эта статистическая закономерность выявляется еще резче. Число микросостояний, которыми осуществляется равномерное распределение W_2 , уже в шесть раз больше, чем W_0 для случая, когда газ соберется в левой половине сосуда. На этом примере, однако, начинает проявляться и вторая статистическая закономерность. Оказываются существенными и состояния, близкие к равномерному распределению, когда величина ν немного отличается в ту или иную сторону от соответствующего ему значения $\bar{\nu} = 2$. Термодинамическая вероятность этих соседних состояний $W_1 = W_3 = 4$ всего лишь в $1^{1/2}$ раза ниже, чем $W_0 = 6$. Таким образом, коллектив из четырех молекул подавляющую часть времени будет проводить в состояниях равномерного распределения молекул между двумя половинами сосуда и близких к этому.

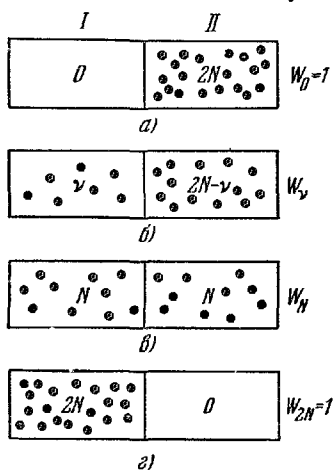


Рис. 2.5.

Чем больше число молекул газа, находящихся в сосуде, тем резче проявляются эти статистические закономерности. Приведем соответствующий расчет. Пусть в нашем сосуде объемом $2V$ находится $2N$ молекул, где N — очень большое число. Тогда оказываются возможными 2^{2N} различных микросостояний, отличающихся распределением индивидуаль-

ных молекул между обеими половинами. На рис. 2.5 изображены 4 из возможных $2N + 1$ макросостояний системы.

Первый (рис. 2.5, а) и четвертый (рис. 2.5, г) случаи соответствуют состояниям, при которых газ собрался в одной из половин сосуда. Эти крайние макросостояния, когда число молекул в половине I равно $\nu = 0$ или $\nu = 2N$, из всего огромного числа микросостояний 2^{2N} осуществляются каждое лишь одним-единственным способом, и их термодинамические вероятности $W_0 = W_{2N} = 1$. Такие состояния исключительно редки и при больших числах N практически совсем не осуществляются.

Третий случай (рис. 2.5, в) соответствует равномерному распределению, когда в каждой половине объема находится одинаковое число молекул N . Полное число различных микросостояний, которыми осуществляется это равномерное распределение, будет равно числу возможных сочетаний из $2N$ молекул по N , т. е.

$$W_N = C_{2N}^N = \frac{(2N)!}{(N!)^2} \approx \frac{2^{2N}}{\sqrt{\pi N}}. \quad (16.1)$$

Поскольку вычисление факториалов $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3, \dots, N$ при больших значениях N представляет собой довольно громоздкую задачу, то мы приводим в (16.1) более простую приближенную формулу, по которой величина W_N может быть вычислена с относительной погрешностью порядка $1/\sqrt{N}$ (так, в приведенном выше примере газа из четырех молекул при $N = 2$ точное значение $W_N = 6$, а приближенное $\frac{2^2}{\sqrt{2\pi}} = 6,38$). Очевидно, что $W_N \gg W_0 = W_{2N}$, т. е. равномерное распределение осуществляется в огромное число раз чаще, чем состояние, когда газ соберется в одной половине сосуда.

Для примера укажем, что уже при наличии в объеме всего $2N = 16$ молекул общее число микросостояний $2^{2N} = 2^{16} = 65\,000$, а из них равномерное распределение осуществляется в $W_N = W_8 = 13\,000$ случаях. Правда, это составляет лишь $1/5$ от общего времени наблюдения за таким газом. Остальные же 80% времени наблюдается не точно равномерное распределение, но преимущественно близкое к нему.

Для установления того, насколько велики возможные отклонения от равномерного распределения, проанализируем общий случай, когда в части I находится некоторое число ν молекул, а в части II — остальные $2N - \nu$ (см. рис. 2.5, б). Полное число микросостояний, которыми осуществляется это произвольное макросостояние, равно

$$W_\nu = C_{2N}^\nu = \frac{(2N)!}{\nu! (2N - \nu)!}. \quad (16.2)$$

Пользуясь известной формулой бинома Ньютона, нетрудно проверить, что сумма термодинамических вероятностей всех $2N + 1$ макросостояний системы ($\nu = 0, 1, 2, 3, \dots, 2N$) равна общему числу всех возможных микросостояний:

$$\sum_{\nu=0}^{\nu=2N} W_\nu = \sum_{\nu=0}^{\nu=2N} C_{2N}^\nu = (1 + 1)^{2N} = 2^{2N}. \quad (16.3)$$

Для состояния, отличающегося от равномерного на одну молекулу в ту или иную сторону ($\nu = N \pm 1$), получаем из (16.2)

$$W_{N \pm 1} = \frac{(2N)!}{(N-1)! (N+1)!} = W_N \cdot \frac{N}{N+1} = W_N \cdot \left(1 + \frac{1}{N}\right), \quad (16.4)$$

т. е. термодинамическая вероятность такого состояния лишь незначительно отличается от равномерного. Для наглядности на рис. 2.6, а, б представлены сплошными линиями графики зависимости W_ν от ν в двух случаях: при $N = 10$ (20 молекул в сосуде) и $N = 100$ (газ из 200 молекул). Из этих графиков видно, что состояния, термодинамические вероятности которых W_ν по порядку

величины близки к вероятности равномерного распределения W_N , заключены в относительно узком интервале

$$N - \sqrt{N} < \nu < N + \sqrt{N}. \quad (16.5)$$

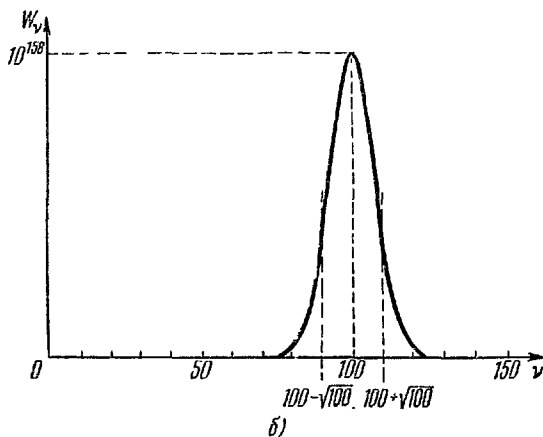
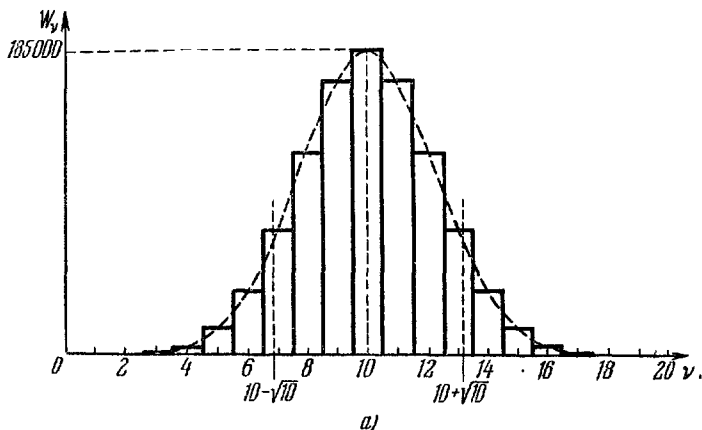


Рис. 2.6.

Если же ν лежит вне этого интервала, т. е.

$$|N - \nu| > \sqrt{N}, \quad (16.6)$$

то вероятности таких макросостояний становятся сравнительно малыми и такие состояния осуществляются сравнительно редко.

Средняя концентрация молекул для всего объема сосуда равна

$$n_{\text{ср}} = \frac{2N}{2V} = \frac{N}{V}. \quad (16.7)$$

Концентрация молекул в половине I объема равна

$$n = \frac{v}{V} \quad (16.8)$$

и вследствие хаотического движения молекул непрерывно колеблется около своего среднего значения

$$\bar{n} = \frac{N}{V}, \quad (16.9)$$

равного $n_{\text{ср}}$ для всего сосуда. Эти колебания носят название ф л у к т у а ц и й.

Из сказанного следует, что средняя флуктуация концентрации молекул в половине I объема равна

$$\Delta n = \frac{v - N}{V} \approx \pm \frac{V\bar{N}}{V}. \quad (16.10)$$

Чем больше число молекул N , тем больше абсолютная флуктуация Δn концентрации молекул в объеме V .

Однако из сравнения (16.10) и (16.11) следует, что при этом флуктуация Δn возрастает медленнее, чем средняя концентрация \bar{n} , и поэтому относительная ф л у к т у а ц и я концентрации

$$\frac{\Delta n}{\bar{n}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (16.11)$$

падает с увеличением N .

Соотношение (16.11) остается справедливым и в том случае, если объем V представляет собой не половину, а какую-либо другую произвольную долю полного объема сосуда, а N — соответственно среднее число молекул в объеме V . Это соотношение является одной из важнейших статистических закономерностей молекулярно-кинетической теории: *флуктуации происходят около среднего значения физической величины. При этом относительная флуктуация какой-либо физической величины, зависящей от числа N молекул в данном объеме, с ростом N убывает, как $1/\sqrt{N}$.*

Давление газа p представляет собой результат непрерывных ударов молекул о стенку сосуда и пропорционально общему числу ударяющих молекул N . Если N мало, то стенка будет испытывать отдельные толчки и давление p будет скачкообразно изменяться. С увеличением N будут расти и среднее давление газа \bar{p} , и флуктуации последнего Δp . Однако в соответствии с (16.11) флуктуации, хотя и возрастут по абсолютной величине, будут в то же время сказываться все меньше и меньше, так как относительные флуктуации давления будут убывать по закону

$$\frac{\Delta p}{\bar{p}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (16.12)$$

аналогичному (16.11).

Поэтому важнейшей задачей молекулярно-кинетической теории является *вычисление средних значений физических величин* (давления, плотности, скорости молекул и т. д.) *и установление связей между ними для систем, состоящих из большого числа молекул.* Для решения подобных задач применяются различные методы теории вероятностей и математической статистики. Поэтому все выводы молекулярно-кинетической теории являются для мгновенных значений физических величин несколько приближенными и верными, как говорят, с точностью до флуктуаций. Чем больше число молекул N в системе, тем меньше согласно (16.11) эти относительные флуктуации и тем точнее выполняются все закономерности молекулярно-кинетической теории. Так, например, при нормальных условиях (1 атм и 0°C) в 1 см^3 воздуха содержатся $N = 2,687 \cdot 10^{19}$ молекул. Относительные флуктуации этого числа составляют $1/\sqrt{N} \approx 2 \cdot 10^{-10}$ или $0,00000002\%$.

При высоком вакууме порядка 10^{-10} атм в том же объеме содержатся $2,7 \cdot 10^9$ молекул и относительные флуктуации составляют $0,002\%$, т. е. все еще сравнительно малы.

Полученные выше статистические закономерности о равномерном распределении молекул по занимаемому ими объему и о величине относительных флуктуаций вытекают из хаотичности в распределении отдельных молекул, из случайности положения любой из них.

Равномерное распределение молекул газа по объему реализуется не потому, что оно является единственным возможным, а потому, что оно осуществляется наибольшим числом способов, и вероятность такого распределения в случае большого числа молекул неизмеримо выше вероятности любых других распределений.