

Тема 11: Классическая статистическая

теория идеального газа

Учебные вопросы:

- 1. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа*
- 2. Теплоемкость идеального газа*
- 3. Распределения Максвелла и Больцмана*

Введение

При молекулярно-кинетическом подходе к исследованию физических тел как совокупности большого числа движущихся молекул макроскопические свойства тела определяются как результат этого движения. Рассмотрение молекулярного движения возможно с двух принципиально различных точек зрения:

1. *Детерминированный подход* – движение каждой молекулы рассматривается на основании законов динамики Ньютона. Однако подобный динамический метод исследования практически неприменим из-за исключительно большого числа образующих тело частиц (в одном кубическом сантиметре идеального газа в нормальных условиях содержится $2,687 \cdot 10^{19}$ молекул).
2. *Теоретико-вероятностный подход* – движение молекул рассматривается как случайный процесс, характеризуемый в любой момент времени некоторыми распределениями вероятностей для координат и скоростей молекул. Если состояние является установившимся (равновесным), то среднее по времени полагается равным среднему по множеству (эргодическая гипотеза Больцмана) и, следовательно, средние параметры, характеризующие случайное движение каждой молекулы, могут быть найдены в результате усреднения соответствующих параметров всех молекул в любой момент времени.

Операции нахождения средних значений по совокупности данных о случайных явлениях являются инструментом математической статистики, поэтому соответствующий метод исследования физических систем получил название *статистического метода*.

Статистическая физика – раздел физики, в котором изучаются общие свойства макроскопических физических систем в состоянии термодинамического равновесия на основе теоретико – вероятностной интерпретации молекулярного движения и применения методов математической статистики.

1. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа

Средняя кинетическая энергия и средняя скорость поступательного движения молекул

Пусть в равновесном состоянии находится система из N одинаковых молекул с массой m_0 . Кинетическая энергия поступательного движения i -ой молекулы равна

$$W_{k_i}^{\text{пост.}} = \frac{1}{2} m_0 v_i^2 \quad (1)$$

Средняя кинетическая энергия всех N молекул равна

$$\begin{aligned} \langle W_k^{пост.} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N W_{k_i}^{пост.} = \frac{1}{2} m_0 \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 \right) = \\ &= \frac{1}{2} m_0 \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m_0 v_{скв}^2 \end{aligned} \quad (2)$$

Величина

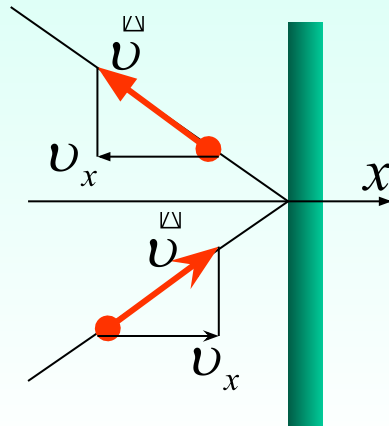
$$v_{скв} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2} \quad (3)$$

называется *средней квадратичной скоростью* молекул газа.

Уравнение Клаузиуса

Будем считать, что молекула представляет собой материальную точку массой m_0 , движущуюся со скоростью \mathbf{u}

Тогда при абсолютно упругом ударе о стенку молекула передаст стенке импульс, равный



$$k = 2m_0 u_x$$

Рассмотрим молекулы, для которых проекция вектора скорости на ось Ox положительна и находится в пределах от u_x до $u_x + \Delta u_x$.

Обозначим число таких молекул в единице объема через $\Delta n(u_x)$.

Тогда за время Δt до участка стенки площадью S долетят и столкнутся с ней только те молекулы, которые находятся внутри слоя объемом $V(u_x) = S \cdot u_x \Delta t$ прилегающего к этому участку.

Число таких молекул равно $\Delta N = \Delta n(v_x) \cdot S \cdot v_x \Delta t$

а передаваемый ими стенке импульс равен

$$K = k \cdot \Delta N = (2m_0 v_x) \cdot (\Delta n(v_x) \cdot S v_x \Delta t)$$

Поскольку $K = F \cdot \Delta t$ а давление газа $p = F/S$

давление на стенку данной группы молекул ΔN равно

$$\Delta p(v_x) = 2m_0 v_x^2 \Delta n(v_x) \quad (4)$$

Суммарное давление, оказываемое на стенку всеми подлетающими молекулами, будет равно сумме давлений (4) по всем группам молекул:

$$p = 2m_0 \sum_{v_x > 0} v_x^2 \Delta n(v_x) \quad (5)$$

В соответствии с гипотезой о хаотичности молекулярного движения в положительном направлении оси Ox движется половина всех молекул газа

$$\sum_{v_x > 0} v_x^2 \Delta n(v_x) = \frac{1}{2} \sum v_x^2 \Delta n(v_x) = \frac{1}{2} n \langle v_x^2 \rangle \quad (6)$$

где n - концентрация молекул.

Отсюда следует, что

$$p = m_0 n \langle v_x^2 \rangle \quad (7)$$

В силу равноправия всех направлений движения молекул вдоль осей x , y и z

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \quad (8)$$

С учетом этого получим

$$p = \frac{1}{3} m_0 n \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n \langle W_{\text{к}}^{\text{пост.}} \rangle \quad (9)$$

Следствия из уравнения Клаузиуса

Следствие первое.

$$nkT = \frac{2}{3} n \langle W_{\text{к}}^{\text{пост.}} \rangle \quad (10)$$

Следовательно $\langle W_{\text{к}}^{\text{пост.}} \rangle = \frac{3}{2} kT$ (11)

Средняя кинетическая энергия поступательного теплового движения молекул идеального газа определяется только его термодинамической температурой и не зависит от массы молекул.

Отсюда следует важный вывод:

Термодинамическая температура идеального газа является количественной мерой кинетической энергии теплового поступательного движения его молекул:

$$T = \frac{2}{3k} \left\langle W_{\kappa}^{\text{пост.}} \right\rangle \quad (12)$$

Следствие второе.

Умножая равенство (10) на объем газа, и поскольку $nV = N$ получим:

$$pV = \frac{2}{3} N \left\langle W_{\kappa}^{\text{пост.}} \right\rangle = \frac{2}{3} U_1 \quad (13)$$

Произведение давления газа на его объем равно 2/3 кинетической энергии хаотического поступательного движения всех его молекул.

Следствие третье.

Сопоставляя (2) и (11),

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle W_{\kappa}^{пост.} \rangle = \frac{1}{2} m_0 v_{скв}^2 \Rightarrow v_{скв}^2 = \frac{2 \langle W_{\kappa}^{пост.} \rangle}{m_0} \\ \langle W_{\kappa}^{пост.} \rangle = \frac{3}{2} kT \end{array} \right.$$

получим, что средняя квадратичная скорость молекул равна:

$$v_{скв} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3 \frac{kT}{m_0}} = \sqrt{3 \frac{RT}{M}} \quad (14)$$

Средние квадратичные скорости молекул некоторых газов при нормальных условиях:

Газ	H_2	He	N_2	воздух	O_2	CO_2
$M \cdot 10^3$, КГ/МОЛЬ	2	4	28	29	32	44
$U_{СКВ}$, М/С	1845	1304	493	485	461	393

2. Теплоемкость идеального газа

Степени свободы молекул

Внутренняя энергия идеального газа

$$U = U_1 + U_2 + U_3 \quad (15)$$

где U_1 - кинетическая энергия поступательного, U_2 - кинетическая энергия вращательного движения молекул, а U_3 - кинетическая и потенциальная энергия колебательного движения атомов внутри молекул.

Молекулу газа можно рассматривать как систему материальных точек (атомов), связанных друг с другом упругими линейными связями.

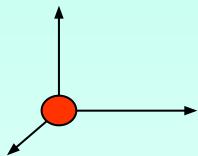
Обозначим через

$$i_{\text{пост}}, \quad i_{\text{вращ}}, \quad i_{\text{колеб}}$$

число степеней свободы поступательного, вращательного и колебательного ее движений.

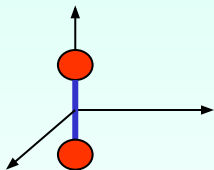
Примеры молекул

Одноатомный газ



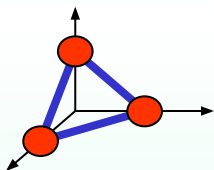
$$i_{\text{пост}} = 3, \quad i_{\text{вращ}} = 0, \quad i_{\text{колеб}} = 0 \quad (16)$$

Двухатомный газ



$$i_{\text{пост}} = 3, \quad i_{\text{вращ}} = 2, \quad i_{\text{колеб}} = 1 \quad (17)$$

Трехатомный газ



$$i_{\text{пост}} = 3, \quad i_{\text{вращ}} = 3, \quad i_{\text{колеб}} = 3 \quad (18)$$

Закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул

Для макроскопической системы, состоящей из большого числа хаотически движущихся молекул, в состоянии термодинамического равновесия при отсутствии внешних силовых полей в среднем на каждую поступательную и вращательную степень свободы молекулы приходится энергия, равная $kT/2$, а на каждую колебательную степень свободы – энергия, равная kT .

В соответствии с этим законом средняя энергия молекулы определяется выражением:

$$\langle W \rangle = \frac{i}{2} kT \quad (19)$$

где

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}} \quad (20)$$

Внутренняя энергия одного моля газа равна:

$$U_m = C_V T \quad (21)$$

С другой стороны, внутренняя энергия одного моля газа равна

$$U_m = N_A \langle W \rangle = \frac{i}{2} RT \quad (22)$$

Следовательно

$$C_V = \frac{i}{2} R \quad (23)$$

В соответствии с теоремой Майера молярная теплоемкость газа при постоянном давлении равна

$$C_p = C_V + R = \frac{i + 2}{2} R \quad (24)$$

а показатель адиабаты

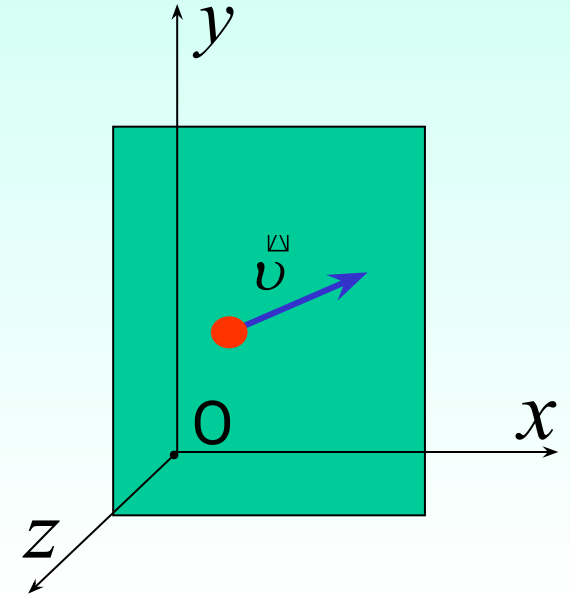
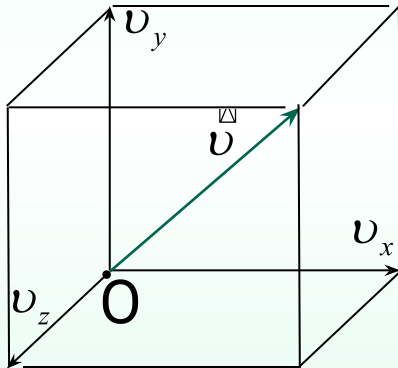
$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i + 2}{i} \quad (25)$$

3. Распределения Максвелла и Больцмана

Распределение молекул по проекциям вектора скорости

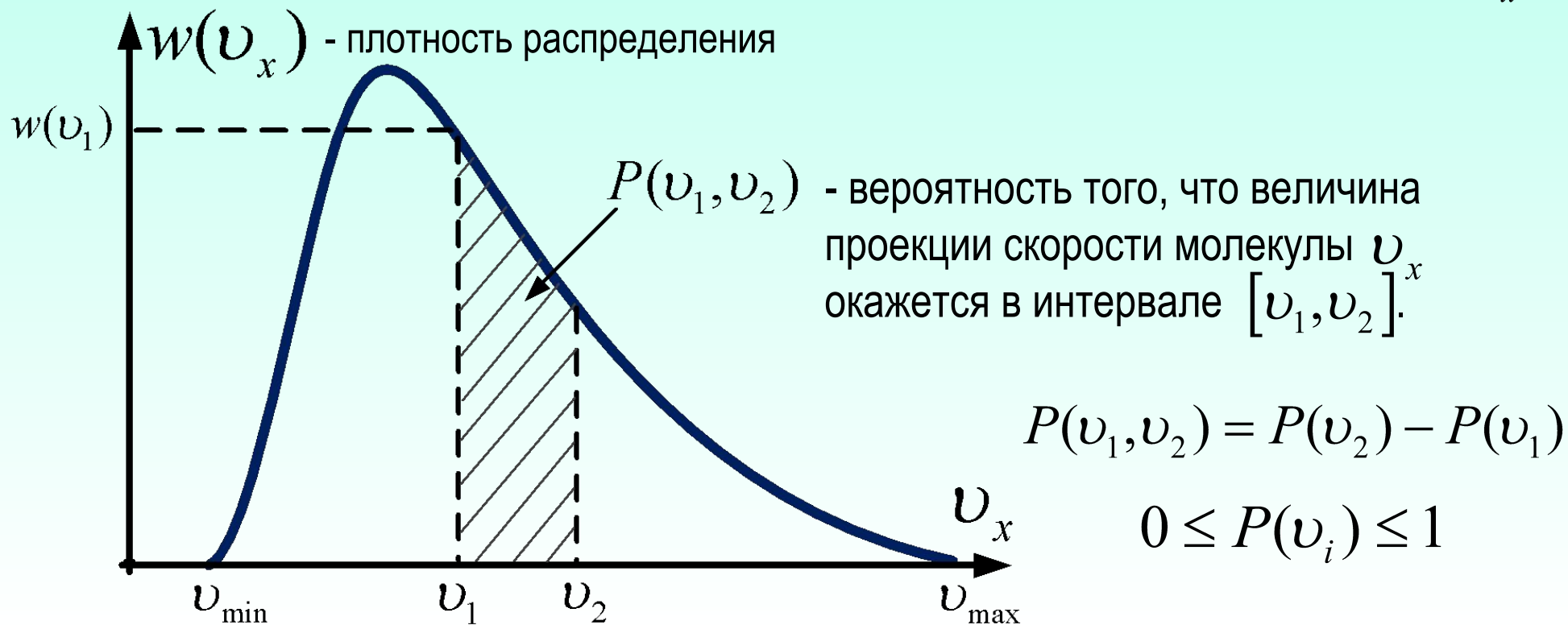
Пусть молекула идеального газа движется со скоростью \vec{v} в произвольно ориентированной декартовой системе координат.

Рассмотрим проекции вектора скорости молекулы на оси произвольно ориентированной декартовой системы координат



Проекции вектора скорости молекулы представляют собой независимые случайные величины, одинаково распределенные по нормальному закону (закону Гаусса).

Рассмотрим в качестве примера график плотности распределения проекции v_x



На графике $w(v_1) > w(v_2)$, это означает, что при данной температуре с большей вероятностью молекула будет двигаться со скоростью v_1 , чем со скоростью v_2 .

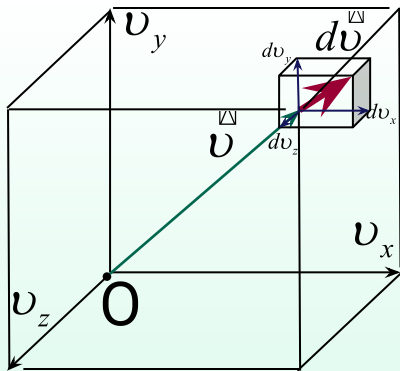
Запись $P(v_i)$ означает вероятность того, что проекция скорости будет иметь произвольное значение не большее, чем $v_i \leq v_{\max}$, и не меньшее, чем v_{\min} .

Плотности распределения проекций v_x , v_y , v_z вектора скорости молекулы \vec{v} равны соответственно:

$$w(v_x) = Ae^{-\beta v_x^2}, \quad w(v_y) = Ae^{-\beta v_y^2}, \quad w(v_z) = Ae^{-\beta v_z^2} \quad (26)$$

где
$$\beta = \frac{m_0}{2kT}, \quad A = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}} \quad (27)$$

Рассмотрим далее приращение вектора скорости $d\vec{v}$, которое также имеет свои проекции dv_x , dv_y , dv_z . Вероятность того, что значение вектора скорости окажется в пределах параллелепипеда с гранями dv_x , dv_y , dv_z (или вероятность того, что значения проекций вектора скорости находятся в пределах $[v_x, v_x + dv_x)$, $[v_y, v_y + dv_y)$, $[v_z, v_z + dv_z)$, равна



$$dP(v_x, v_y, v_z) = dP(v_x)dP(v_y)dP(v_z)$$

где

$$dP(v_x) = w(v_x)dv_x, \quad dP(v_y) = w(v_y)dv_y, \quad dP(v_z) = w(v_z)dv_z$$

следовательно

$$dP(v_x, v_y, v_z) = A^3 e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \quad (28)$$

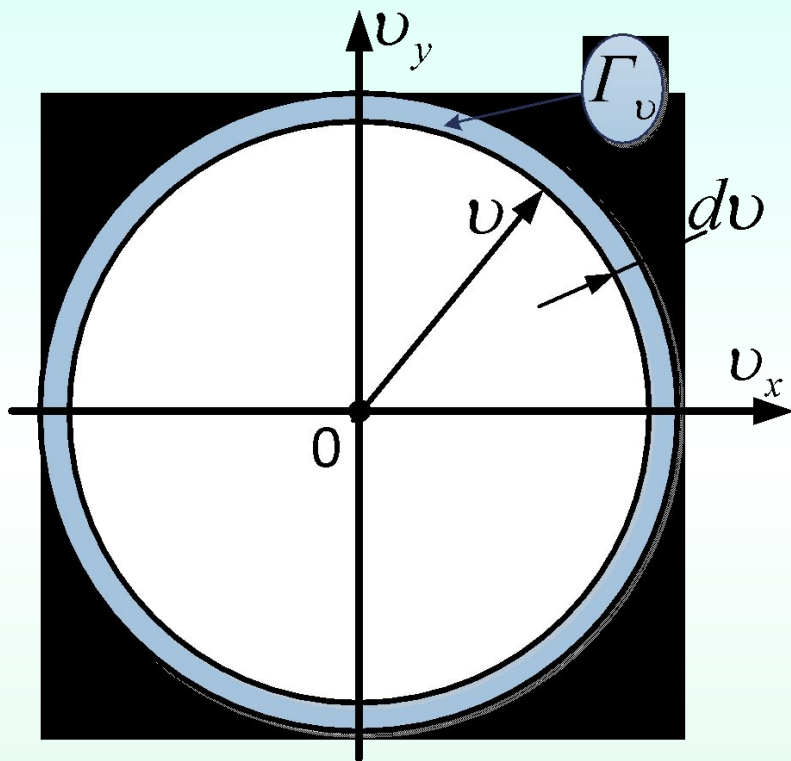
Число молекул, для которых конец вектора скорости в пространстве скоростей находится в элементарном объеме $dv_x dv_y dv_z$, расположенном в точке с координатами (v_x, v_y, v_z)

$$dN(v_x, v_y, v_z) = N dP(v_x, v_y, v_z) \quad (29)$$

где N - общее число молекул

Распределение молекул по модулю вектора скорости

Рассмотрим теперь распределение молекул идеального газа по модулю вектора скорости. Найдем вероятность того, что модуль вектора скорости находится в пределах $[v, v + dv)$.



Фактически это означает, что конец вектора скорости находится в пространстве скоростей в тонком сферическом слое Γ_v , внутренний радиус которого равен

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \quad (30)$$

а толщина равна dv .

Искомая вероятность равна интегралу от функции (28) по этому слою.

Сечение сферы Γ_v в плоскости $v_x O v_y$

Из вида этой функции следует, что она в пределах этого слоя постоянна, поэтому указанный интеграл равен:

$$\begin{aligned} dP(v) &= A^3 e^{-\beta v^2} \iiint_{\Gamma_v} dv_x dv_y dv_z = \\ &= A^3 e^{-\beta v^2} \cdot 4\pi v^2 dv \end{aligned} \quad (31)$$

а число молекул, имеющих скорость в диапазоне $[v, v + dv)$, равно

$$dN(v) = NdP(v) = NA^3 e^{-\beta v^2} \cdot 4\pi v^2 dv \quad (32)$$

Распределение Максвелла

Плотность распределения вероятности для модуля вектора скорости молекул определяется формулой

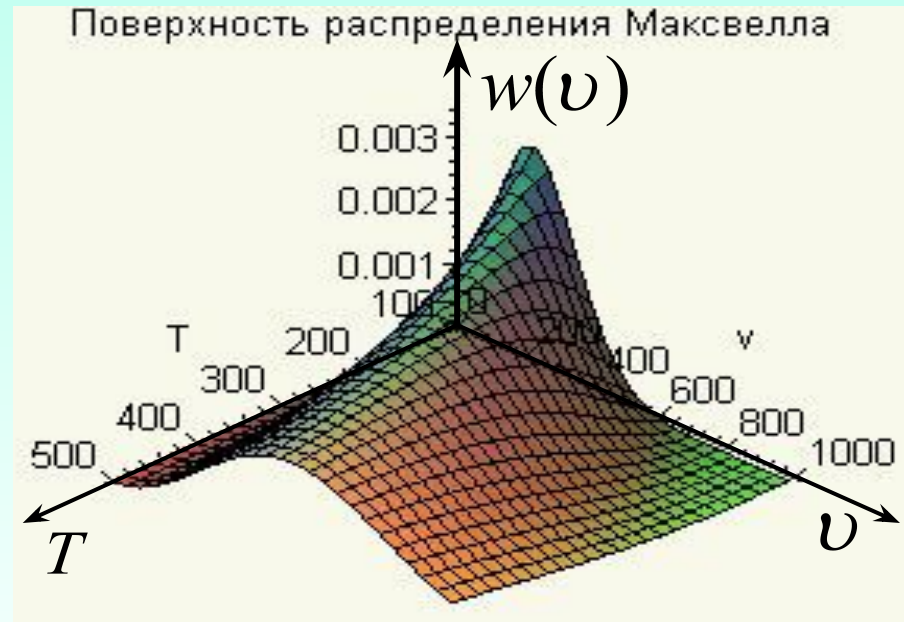
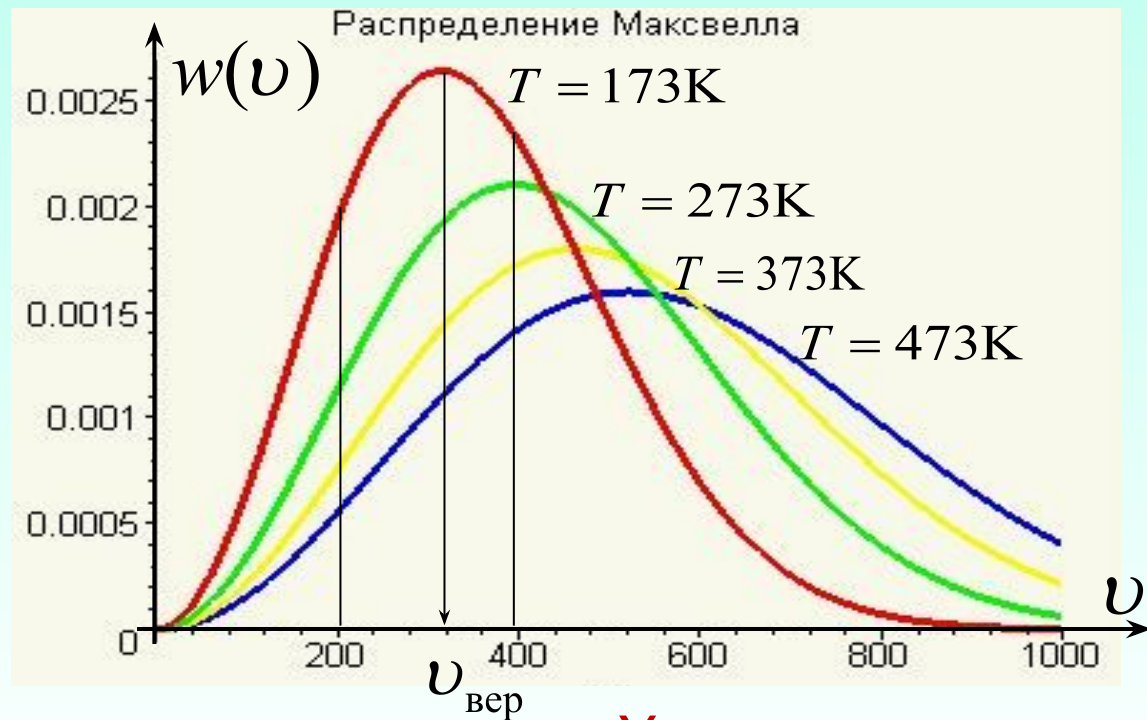
$$N(v) = 4\pi \cdot v^2 \cdot e^{-\beta v^2} \quad (33)$$

Из (33) следует, что вероятность того, что молекула будет иметь скорость в диапазоне от v_1 до v_2 , равна

$$P(v_1, v_2) = 4\pi \cdot \int_{v_1}^{v_2} v^2 \cdot e^{-\beta v^2} \cdot v \quad (34)$$

соответствующее число молекул равно

$$N(v_1, v_2) = NP(v_1, v_2) \quad (35)$$



Характерные скорости молекул

Из (33) следует, что максимум распределения Максвелла достигается при значении скорости

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{2 \frac{kT}{m_0}} \quad (36)$$

которая называется *наиболее вероятной скоростью*.

Средние значения скорости и ее квадрата равны

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v w(v) dv, \quad \langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 w(v) dv, \quad (37)$$

Вычисления показывают, что средняя скорость равна

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M}}, \quad (38)$$

а средняя квадратичная

$$v_{скв} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3 \frac{kT}{m_0}} \quad (39)$$

$$\text{При этом } v_{вер} : \langle v \rangle : v_{скв} = 1 : 1,13 : 1,22 \quad (40)$$

$$T = 273,15$$

	H ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O	CO ₂
$\langle v \rangle$, м/с	1709	427	457	567	364

4. Распределение молекул по кинетической энергии

Рассмотрим распределение молекул идеального газа по значению кинетической энергии поступательного движения. С этой целью, используя соотношение (31), найдем вероятность того, что кинетическая энергия молекулы находится в пределах

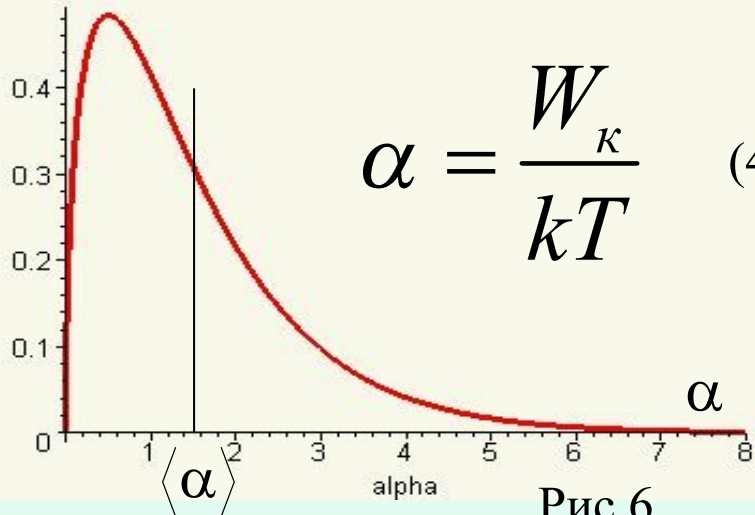
$$[W_k, W_k + dW_k)$$

Из определения кинетической энергии следует, что
Подставляя это выражение в (31), получим:

$$v^2 dv = \sqrt{\frac{2W_k}{m_0^3}} dW_k \quad (41)$$

$$dP(W_k) = \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} e^{-\frac{W_k}{kT}} \cdot \sqrt{W_k} dW_k, \quad (42)$$

Распределение молекул по кинетической энергии (в единицах kT)



$$\alpha = \frac{W_k}{kT} \quad (43)$$

откуда следует, что плотность вероятности для распределения молекул по кинетической энергии в относительных единицах α

равна

$$w_1(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\alpha} e^{-\alpha} \quad (44)$$

При этом

$$\langle \alpha \rangle = \frac{3}{2} \quad (45)$$

Используя формулу (42) найдем относительное число молекул, имеющих кинетическую энергию поступательного движения в заданном диапазоне $[W_{к1}, W_{к2})$:

$$\frac{N(W_{к1}, W_{к2})}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} \int_{W_{к1}}^{W_{к2}} e^{-\frac{W_k}{kT}} \cdot \sqrt{W_k} dW_k = F\left(\frac{W_{к2}}{kT}\right) - F\left(\frac{W_{к1}}{kT}\right) \quad (46)$$

$$F(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \sqrt{\alpha} e^{-\alpha} d\alpha \quad (47)$$

Относительное количество молекул
для которых

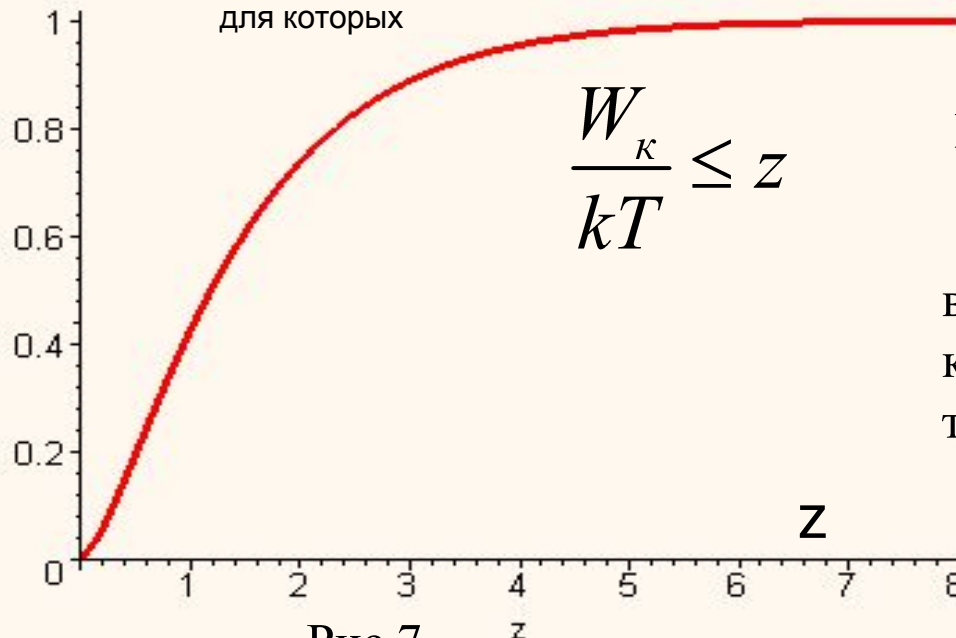


Рис.7

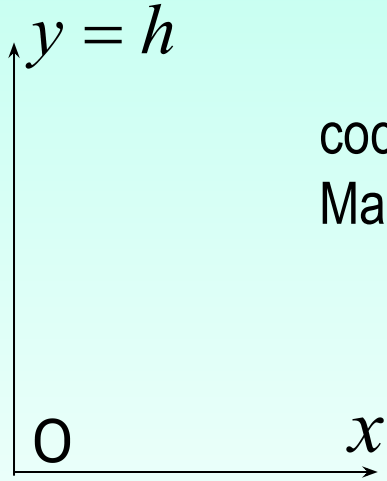
График функции (47) показан на рис.7.

Из рис. 6 и 7 видно, что энергия молекул в основном не превышает $8kT$ (при комнатной температуре $kT \approx 0,2$ эВ). Средняя энергия молекул равна $1,5kT$, в диапазоне $(1 \div 2)kT$ находятся 31%, а в диапазоне $(0,5 \div 2,5)kT$ - 63% всех молекул.

Распределение молекул по объему в поле тяготения

Рассмотрим идеальный газ, находящийся в изолированном сосуде в состоянии термодинамического равновесия в однородном поле тяготения. Масса всех молекул газа предполагается одинаковой.

В этом случае давление газа будет зависеть от высоты — координаты $y = h$.



Так как
$$dp = -\rho g dh \quad (48)$$

а плотность
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M}{RT} p \quad \Rightarrow$$

$$dp = -\frac{Mg}{RT} p dh \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh = -\frac{m_0 g}{kT} dh \quad (49)$$

Проинтегрируем данное уравнение, полагая, что $h_2 > h_1$

$$\left\{ \begin{array}{l} \int \frac{dp}{p} = \ln p \\ \int_{h_1}^{h_2} \left(-\frac{m_0 g}{kT} \right) dh = -\frac{m_0 g}{kT} (h_2 - h_1) \end{array} \right. \Rightarrow \ln p = -\frac{m_0 g}{kT} (h_2 - h_1)$$

получим:
$$p_2 = p_1 e^{-\frac{m_0 g}{kT} (h_2 - h_1)} \quad (50)$$

Полученное соотношение называется *барометрической формулой*.

Если положить $h_1 = 0$, $p_1 = p_0$, где p_0 - давление на уровне моря, то формулу (50) можно записать в виде

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}} \quad (51)$$

Полученные соотношения позволяют исследовать распределение молекул газа по объему, которое в данном случае не будет равномерным. Используя уравнение Клапейрона-Менделеева, получим барометрическую формулу для концентрации молекул газа в любой точке сосуда:

$$n(x, y, z) = n_0 e^{-\frac{m_0 g y}{kT}} \quad (52)$$

где в данном случае $n_0 = n(x, 0, z) = p_0 / kT$

Закон Больцмана

Учитывая, что в данном случае произведение $m_0 g y$ равно потенциальной энергии молекулы W_n в точке с координатами (x, y, z) , формулу (52) можно представить в виде:

$$n(x, y, z) = n_0 e^{-\frac{W_n(x, y, z)}{kT}} \quad (53)$$

Закон Больцмана при заданных внешних потенциальных силовых полях позволяет найти распределение молекул по объему газа.

В соответствии с этим законом число молекул в элементарном объеме $dV = dxdydz$, расположенном в точке с координатами (x, y, z) , равно

$$dN(x, y, z) = n_0 e^{-\frac{W_n(x, y, z)}{kT}} dxdydz, \quad (54)$$

где концентрация n_0 определяется из условия нормировки

$$n_0 \iiint_V e^{-\frac{W_n(x, y, z)}{kT}} dxdydz = N, \quad (55)$$

в котором V - объем газа.

Распределение (54) называется **распределением Больцмана**.

6. Распределение Максвелла - Больцмана.

Механическое состояние микрочастицы (молекулы) как материальной точки полностью характеризуется заданием трех ее координат и трех проекций вектора скорости. Поэтому каждому такому состоянию может быть соотнесены шесть чисел

$$\{x, y, z, v_x, v_y, v_z\}, \quad (56) \quad 31$$

которые могут рассматриваться как координаты точки в шестимерном пространстве координат и скоростей микрочастицы. Это шестимерное пространство называется фазовым пространством микрочастицы, а набор шести параметров (56) – фазовым состоянием микрочастицы.

Распределение молекул по фазовым состояниям описывается совокупностью рассмотренных выше распределений Максвелла и Больцмана. Так как координаты и проекции скоростей суть независимые случайные величины, то их совместное распределение может быть получено как произведение распределений (29) и (54):

$$dN(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = N_0 \frac{W_n(x, y, z)}{3} e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \frac{1}{kT} dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad (57)$$

Обозначая через

$$W = W_k + W_n = W(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = \frac{m_0(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2} + W_n(x, y, z) \quad (58)$$

полную энергию молекулы как материальной точки, запишем распределение (57) в более компактном виде:

$$dN(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = NBe^{-\frac{W(x, y, z, v_x, v_y, v_z)}{kT}} dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad (59)$$

где

$$B = n_0 \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} = \text{const} \quad (60)$$

Совместное распределение (59) называется

распределением Максвелла-Больцмана

Отметим, что в рассматриваемых моделях молекулярного движения энергия может принимать любые значения. В подобных случаях говорят, что микрочастица имеет непрерывный энергетический спектр.

Вместе с тем, в квантовой физике рассматриваются микрочастицы (в том числе и молекулы), для которых полная энергия может принимать лишь дискретные (квантованные) значения – т.н. уровни энергии

$$W_1, W_2, \dots, W_i, \dots \quad (61)$$

В этом случае говорят, что микрочастица имеет дискретный энергетический спектр.

При этом в фазовом пространстве допустимы не все состояния, а только такие, для которых выполняются условия:

$$W = W(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = W_i, \quad i = 1, 2, \dots \quad (62)$$

Про микрочастицу, удовлетворяющую условию (62), говорят, что она находится на i -ом энергетическом уровне. Из общей формы распределения (59) следует, что в этом число молекул, находящихся на i -м энергетическом уровне, равно

$$N_i = N C e^{-\frac{W_i}{kT}} \quad (63)$$

где C - некоторая константа.

Так как $\sum_i N_i = N C \sum_i e^{-\frac{W_i}{kT}} = N$ (64), то $C = \left(\sum_i e^{-\frac{W_i}{kT}} \right)^{-1}$ (65)

Таким образом, распределение (63) можно представить соотношением:

$$N_i = N f_{\text{МБ}}(W_i) \quad (66)$$

в котором

$$f_{\text{МБ}}(W_i) = C e^{-\frac{W_i}{kT}} \quad (67)$$

Функция $f_{\text{МБ}}(W_i)$ называется **функцией распределения Максвелла-Больцмана** для **микрочастиц с дискретным энергетическим спектром.**

11.5. Статистическое обоснование второго начала термодинамики

1. Макроскопические и микроскопические состояния идеального газа.

Статистический вес макросостояния

Рассмотрим идеальный газ, заключенный при отсутствии внешних сил в адиабатическую оболочку объема V . Пусть в этом объеме содержится $2N$ молекул. Считая все молекулы различимыми, пронумеруем их от 1 до $2N$. Разделим мысленно сосуд с газом на две равные половины и будем говорить, что газ находится в состоянии A_k , если в левой половине находится ровно k молекул, а во второй – $2N - k$ остальных.

Назовем это состояние **макросостоянием** газа.

Очевидно, что всего возможны $2N + 1$ макросостояний:

Рис. 9

$$A_0, A_1, \dots, A_k, \dots, A_{2N} \quad (68)$$

Так как молекулы различимы и пронумерованы, то каждое макросостояние может быть реализовано различными способами в зависимости от того, какие конкретно молекулы находятся в левой половине сосуда. Каждую такую реализацию будем называть **микросостоянием** газа. Таким образом, каждому макросостоянию A_k соответствует свой набор реализующих его микросостояний. Число таких микросостояний равно числу способов выбора k молекул из общего их числа $2N$.

Это число называется **статистическим весом макросостояния** и определяется формулой:

$$\Omega_k = C_{2N}^k = \frac{(2N)!}{k!(2N-k)!}, \quad k = 0, 1, \dots, 2N \quad (69)$$

2. Статистический вес и вероятность макросостояния. Распределение вероятностей для макросостояний

Так как в соответствии с гипотезой о характере молекулярного движения все положения молекул равновероятны, вероятность макросостояния можно представить в виде:

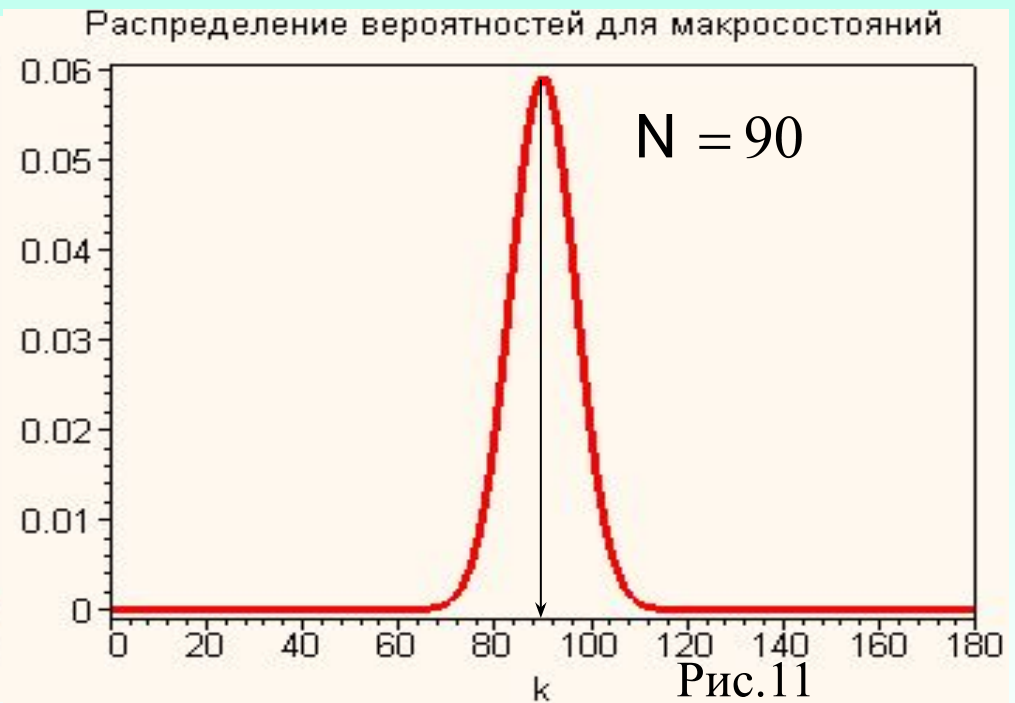
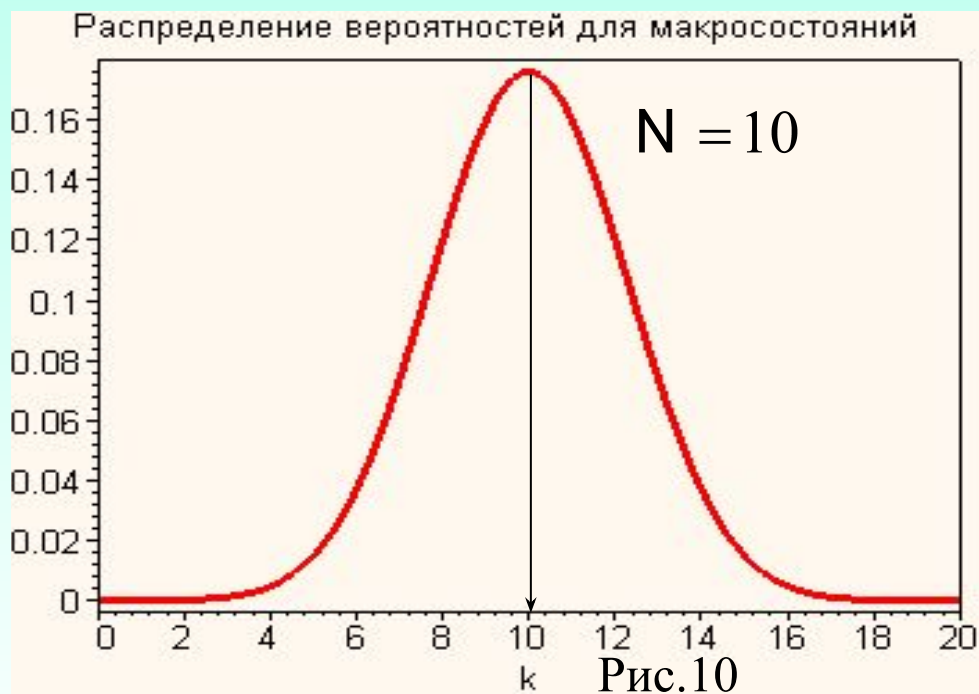
$$P(A_k) = \frac{\Omega_k}{\sum_{i=0}^{2N} \Omega_i} = \frac{C_{2N}^k}{2^{2N}} = \frac{(2N)!}{k!(2N-k)!2^{2N}}, \quad k = 0, 1, \dots, 2N \quad (70)$$

Формула (70) характеризует распределение вероятностей для макросостояний.

Анализ показывает, что максимум вероятности (70) достигается при

$$k = N \quad (71)$$

что иллюстрируется графиками функции (70), приведенными на рис.10 и 11.



Таким образом, из (71) следует, что наиболее вероятным макросостоянием газа является состояние с максимальным статистическим весом (69), которому соответствует равномерное распределение молекул по обеим половинам сосуда (71).

Вместе с тем, в любой конкретный момент времени число молекул в левой половине сосуда K является величиной случайной, значение которой от опыта к опыту колеблется (флуктуирует) около наиболее вероятного значения (71), которое в данном случае совпадает с ее средним значением. Для характеристики этих флуктуаций в теории вероятностей используется среднее квадратичное отклонение

$$\sigma = \sqrt{\langle (K - N)^2 \rangle} \quad . \quad (72)$$

Вычисления показывают, что в данном случае среднее квадратичное значение равно половине ширины графика функции распределения (рис.10 и 11) на уровне 0,6 от максимального ее значения и определяется формулой:

$$\sigma = \sqrt{\frac{N}{2}} \quad , \quad (73)$$

а его отношение к общему числу молекул равно

$$\frac{\sigma}{N} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \quad (74)$$

В нормальных условиях в 1 см^3 газа содержится $2N = 2,687 \cdot 10^{19}$ молекул. В этом случае отношение (74) равно $1,9 \cdot 10^{-8} \approx 0,000002\%$, т.е. пренебрежимо мало. Подсчеты показывают, что для 1 см^3 газа отклонение числа молекул в левой половине сосуда от среднего значения с вероятностью 0,9999999 не превышает величины

$$0,7 \cdot 10^{-9} \cdot N = 0,0000000007 \cdot N$$

Приведенные оценки дают основание считать, что реальные значения числа молекул в обеих половинах сосуда практически все время одинаковы.

3. Статистическое определение энтропии. Вероятностный характер второго начала термодинамики

Знаменитая формула Больцмана определяет энтропию как характеристику макросостояния, связанную с его статистическим весом:

$$S = S(A_k) = k \ln \Omega_k \quad (75)$$

Из определения статистического веса (69) следует, что энтропия может рассматриваться как мера упорядоченности системы – чем она меньше, тем более упорядочена система (меньше число микросостояний, реализующих данное макросостояние).

Максимального значения энтропия достигает тогда, когда статистический вес макросостояния максимален – в случае рассмотренного выше примера с газом это соответствует наиболее вероятному макросостоянию, которому отвечает равномерное распределение. Следовательно, при переходе от менее вероятных состояний к более вероятным состояниям энтропия возрастает и, наоборот, рост энтропии свидетельствует о движении системы в направлении более вероятного макросостояния.

Переход системы от одного макросостояния к другому является процессом случайным, при этом теоретически не исключается и переход системы от более вероятного к менее вероятному макросостоянию, однако на опыте такие переходы не наблюдаются – представленная самой себе замкнутая термодинамическая система всегда движется к наиболее вероятному состоянию и рано или поздно переходит в это состояние, имеющее максимально возможную энтропию и остается в нем сколь угодно долго. Поэтому реальные термодинамические процессы в замкнутой системе всегда сопровождаются либо ростом, либо постоянством энтропии. Эти соображения позволяют сформулировать второе начало термодинамики следующим образом (Больцман, 1877):

В любой замкнутой термодинамической системе наиболее вероятным является процесс, сопровождающийся неубыванием энтропии.

Отметим в заключение, что вычисление энтропии по формуле (75) дает те же результаты, что и вычисление ее значения в соответствии с термодинамическим определением (формула (7) темы № 10).