

1.3. Распределение молекул газа в сосуде.

1.3.1. Распределение молекул между двумя половинками сосуда.

Применим элементы теории вероятности для описания поведения одноатомного газа в сосуде V . Рассмотрим распределение молекул между двумя половинками сосуда.

1). Если одна молекула в сосуде, то вероятность найти ее в любой половине сосуда равна

$$P_{1/2} = \frac{1}{2} \quad (1.3.1).$$

2). Размещаем две молекулы по половинкам сосуда. Это размещение рассматриваем как 2 события независимые друг от друга. Всего получаем 4 варианта размещения (см рис. 3.1). Вероятность, как первой, так и второй молекулы оказаться в какой-либо половине сосуда равна $1/2$. В силу независимости события, т.е. размещения 2-х молекул по половинкам сосуда, вероятность каждого такого состояния равна $1/4$.

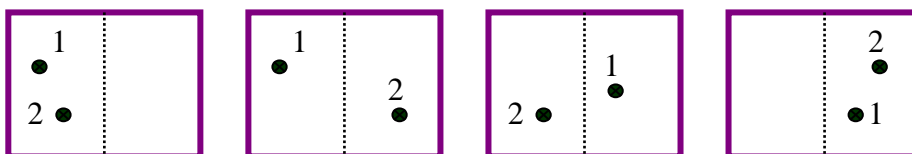


Рис. 3.1.

3). Пусть имеем 4 молекулы. Перенумеруем эти частицы: 1, 2, 3, 4, считая, что это возможно сделать. Введем следующие понятия:

а) “*макросостояние*” – состояние, в котором известно, сколько частиц в левой половине и сколько в правой половине (без уточнения их номеров, полагая неразличимость частиц);

б) “*микросостояние*” – состояние, в котором известно, какие именно частицы находятся в левой и правой половинах (частицы с определенными номерами).

Итак, каждое “номерное” размещение частиц по половинкам сосуда – это микросостояние. Важно, что

вероятность **каждого микросостояния одинакова** и для размещения 4-х частиц она равна: $\left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{1}{16}$.

Построим следующую таблицу:

№	Макросостояние – число частиц в половинах		Микросостояние – какие именно частицы в половинах		Статистический вес (статвес) – число “микросостояний” в “макросостоянии”	Вероятность макросостояния
	левая	правая	левая	правая		
1	0	4	-	1,2,3,4	1	1/16
2	1	3	1	2,3,4	4	$4 \cdot 1/16 = 1/4$
			2	1,3,4		
			3	1,2,4		
			4	1,2,3		
3	2	2	1,2	3,4	6	$6 \cdot 1/16 = 3/8$
			1,3	2,4		
			1,4	2,3		
			2,3	1,4		
			2,4	1,3		
			3,4	1,2		
4	3	1	1,2,3	4	4	1/4
			1,2,4	3		
			1,3,4	2		
			2,3,4	1		
5	4	0	1,2,3,4	-	1	1/16

Всего в сосуде получаем 5 возможных макросостояний. Макросостояние определяется одним или несколькими возможными микросостояниями, если учесть перестановки «номерных» частиц из разных

половин сосуда. Вероятность каждого макросостояния определяется произведением вероятности микросостояния на число таких перестановок. Полная вероятность равна, как и следует из нормировки, единице: $1/16 + 1/4 + 3/8 + 1/4 + 1/16 = 1$. Из таблицы также видно, что наиболее вероятное макросостояние – это симметричное (однородное) распределение молекул, а именно состояние (3) в таблице.

4). Пусть в общем случае имеем N молекул в сосуде. Учитывая неразличимость частиц, будем искать вероятность следующего макросостояния: *слева* – n частиц, *справа* – $(N-n)$ частиц. Вначале для определенности выберем одно из микросостояний, а именно со следующими номерами:

$$\text{слева} - 1,2,3,\dots,n-1,n; \quad \text{справа} - n+1,n+2,\dots,N-1,N.$$

Будем переставлять местами частицы, при этом учтем, что *макросостояние* не изменится, а *микросостояние* меняется, если переставляются частицы из левой половины в правую половину, и не меняется, если происходят перестановки внутри каждой половины.

Введем определение: **статистический вес** – это число способов, которым реализуется данное макросостояние из различных микросостояний.

Сосчитаем статистический вес (статвес) в нашем случае (см также таблицу для 4-х частиц). Полное число перестановок всех частиц между собой равно – $N!$. Чтобы получить число разных микросостояний в данном макросостоянии, исключим из них число перестановок внутри каждой половины, т.е. исключим $n!$ и $(N-n)!$ перестановок. Окончательно получим, что статистический вес выбранного макросостояния равен числу сочетаний из N по n :

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1.3.2)$$

Вероятность каждого микросостояния равна

$$\frac{1}{2^N} \quad (1.3.3).$$

Итак, вероятность выбранного макросостояния (n молекул в левой половине, а $(N-n)$ молекул справа) равна:

$$P = C_N^n \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^N = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \frac{1}{2^N} \quad (1.3.4)$$

Поскольку вероятность каждого микросостояния одинакова, то *вероятность макросостояния определяется статистическим весом* C_N^n . Рассматривая C_N^n как функцию n , видно, что минимальные значения статвес принимает при значении n равном нулю и N . *Максимальная вероятность* определяется максимумом статистического веса, который достигается при n равном $N/2$. Таким образом, состояние с равномерным распределением частиц в сосуде имеет максимальную вероятность.

Вероятность макросостояния при больших N является очень острой функцией числа частиц в половине сосуда n , она быстро уменьшается при отклонении n от значения $N/2$.

Рассмотрим следующий пример.

Пусть в сосуде имеем $N = 24$ молекулы. Вероятность того, что все молекулы соберутся в одной половине сосуда, легко вычисляется:

$$\text{статвес равен } C_N^N = 1 \text{ и вероятность равна } P_{\text{все в } 1/2} = 1 \cdot \frac{1}{2^{24}} = \frac{1}{16777216} \approx 10^{-8}.$$

Таким образом, вероятность собраться всем молекулам в одной половине крайне мала уже при 24 молекулах.

1.3.2. Распределение молекул в случае произвольных объемов.

Пусть имеем N молекул в объеме V . Выделим меньший объем V_1 в объеме V (рис.3.2). Будем интересоваться макросостоянием, когда в объеме V_1 находится n частиц, а в оставшемся объеме $(V - V_1)$ находится $(N - n)$ молекул. Вероятность того, что одна молекула находится в V_1 , равна V_1/V (при условии равной вероятности молекуле быть в любой точке объема). Вероятность, что две частицы находятся в объеме V_1 , равна $(V_1/V)^2$. Вероятность того, что n частиц в V_1 : $(V_1/V)^n$.

Остальные $(N - n)$ молекул должны находиться в оставшемся объеме $(V - V_1)$, т.е. нужно учесть вероятность того, что они попали в этот объем (а не куда попало), которая равна:

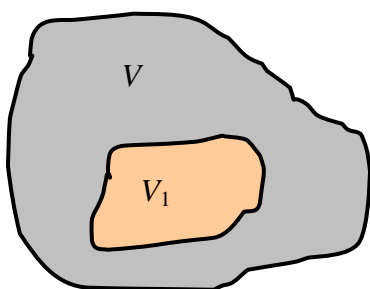


Рис. 3.2.

$$\left(\frac{V-V_1}{V}\right)^{N-n}$$

Итак, полная вероятность такого “микросостояния” (здесь это условное микросостояние, т.к. клеточки пространства не одинаковы!):

$$P_{\text{микро}} = \left(\frac{V_1}{V}\right)^n \left(\frac{V-V_1}{V}\right)^{N-n} \quad (1.3.5)$$

Статистический вес Ω такого состояния тот же, как в случае равных половинок:

$$\Omega = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1.3.6)$$

Итак, полная вероятность данного макросостояния записывается:

$$P_{n \in V_1} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \left(\frac{V_1}{V}\right)^n \left(\frac{V-V_1}{V}\right)^{N-n} \quad (1.3.7)$$

Удобно ввести следующие обозначения:

$$p = \frac{V_1}{V} \quad \text{и} \quad q = 1 - \frac{V_1}{V}, \quad (1.3.8)$$

при этом $p + q = 1$.

Полученное распределение вероятностей называется **биномиальным распределением**:

$$P_{n \in V_1} = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (1.3.9)$$

Название распределения произошло от сходства выражения (1.3.9) со слагаемыми, входящими в алгебраический бином Ньютона:

$$(p+q)^N = C_N^0 p^0 q^N + C_N^1 p^1 q^{N-1} + C_N^2 p^2 q^{N-2} + \dots + C_N^n p^n q^{N-n} + \dots + C_N^N p^N q^0 \quad (1.3.10)$$

где коэффициенты C_N^n определяют число сочетаний из N по n и поэтому равны статвесам (1.3.6).

1.3.3. Свойства биномиального распределения.

1). Нормировка выполняется. В самом деле, вследствие (1.3.8) имеем $p + q = 1$, и полная вероятность нормирована на единицу:

$$P = \sum_{n=0}^N P_{n \in V_1} = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1 \quad (1.3.11)$$

2). Рассмотрим вопрос, для какого макросостояния получаем максимальную вероятность. Ясно, что вероятность состояния с очень малыми n или $(N-n)$ при фиксированных V_1 и V очень мала, так как при этом или $(1-V_1/V)^{N-n} \rightarrow 0$ или $(V_1/V)^n \rightarrow 0$ соответственно. То есть максимум вероятности достигается в промежутке между $n=0$ и $n=N$.

Вспомним, что при $p = q = 1/2$ (т.е. $V_1 = V/2$, см п. 3.1), максимум достигается там, где максимален статвес $\Omega = C_N^n$, то есть при равномерном распределении молекул ($N-n = n$ и $n = N/2$) по половинкам сосуда.

В общем случае, когда $V_1 \neq V/2$, расчет показывает (см Приложение 1), что максимум вероятности достигается при распределении

$$n = N \frac{V_1}{V} = pN. \quad (1.3.12)$$

Поскольку $N/V = n_0$ – средняя концентрация молекул в объеме, то наиболее вероятное состояние осуществляется тогда, когда число молекул в объеме V_1 равно

$$n = n_{\text{max}} = n_0 V_1, \quad (1.3.13)$$

то есть когда осуществляется **равномерное заполнение** (или **равномерное распределение**) молекул по всему объему. Такое состояние называется **стационарным** или **равновесным**.

Определение: равновесным состоянием системы является ее наиболее вероятное состояние.

Схематически картина распределения вероятности P_n при достаточно больших значениях числах частиц N и n выглядит как показано на рисунке 3.3 (дискретные точки соединены сплошной линией) в виде острого максимума в окрестности $n_{\text{вер}}$ с очень маленькой шириной Δn , определяемой на половине высоты кривой. С хорошей точностью условие нормировки может быть записано

$$\Delta n \cdot (P_n)_{\text{max}} \approx 1 \quad (1.3.14)$$

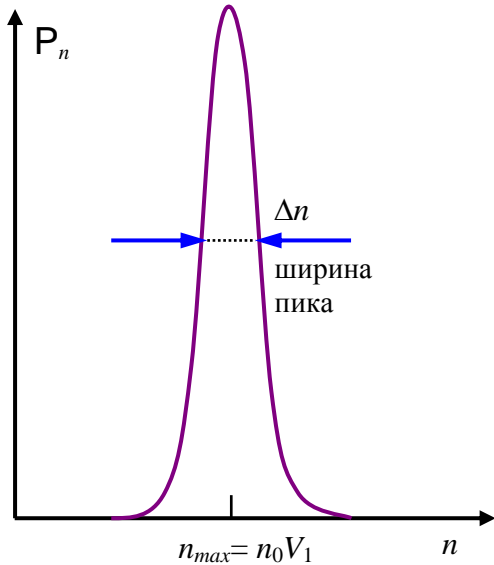


Рис. 3.3.

Если за газом наблюдать достаточно большое время, то окажется, что более вероятные распределения молекул возникают чаще, чем менее вероятные. Поэтому с течением времени газ и переходит именно в наиболее вероятные состояния, причем, достигнув наиболее вероятного состояния, газ в нем практически и остается.

Существенно, что равновесное состояние газа не зависит от предыстории (или начального состояния), то есть от “пути”, которым газ шел к равновесию. Независимость от предыстории и постоянство во времени свойств газа в равновесии имеют своим следствием то, что равновесный газ можно описать небольшим числом макроскопических величин, характеризующих газ в целом (для идеального газа – P, V, T).

Итак, вероятность того, что число частиц в объеме V_1 отклонится даже незначительно от n_{max} , ничтожна и быстро убывает с величиной отклонения. Но, тем не менее, число молекул в V_1 не всегда строго равно n_{max} , а колеблется около этой величины. Это *флуктуации*.

Приложение 1.

Вывод максимума вероятности биномиального распределения. Приведем два способа.

1). Первый способ. Нас интересуют достаточно большие N и n , так что переход от вероятности P_n к вероятности P_{n+1} , можно считать, осуществляется непрерывным образом и следовательно, $dn = 1$ – бесконечно малая величина. Возьмем разность вероятностей двух соседних состояний (как производную) и приравняем ее нулю, чтобы найти максимум вероятности:

$$\begin{aligned} dP = P_{n+1} - P_n &= \frac{N!}{(n+1)!(N-n-1)!} p^{n+1} q^{N-n-1} - \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = \\ &= \frac{N!}{n!(N-n-1)!} p^n q^{N-n-1} \left(\frac{p}{n+1} - \frac{q}{N-n} \right) = 0 \end{aligned} \quad (1.3.15)$$

Из равенства нулю выражения в скобках имеем:

$$\begin{aligned} Np - np &= qn + q \\ n &= Np - q. \end{aligned}$$

Так как $N \gg 1$ и $n \gg 1$, получаем что

$$n_{\text{max}} = n_{\text{вер}} = pN = \frac{V_1}{V} N \quad (1.3.16)$$

2). Второй способ вывода (традиционный). Надо решить уравнение

$$\frac{dP_n}{dn} = 0. \quad (1.3.17)$$

Решим это уравнение, когда V_1 и $p = V_1/V$ малы, т.е. $q \approx 1$. Но при этом объем V_1 не слишком мал, чтобы p не было ничтожно мало. Тогда максимум достигается при достаточно больших n , и поэтому можно воспользоваться формулой Стирлинга для факториалов:

$$n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n. \quad (1.3.18)$$

Примечание 1. Формула Стирлинга получается следующим образом: возьмем логарифм от факториала $n!$:

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n = \sum_{n=1}^n \ln n \cdot \Delta n, \text{ где } \Delta n = 1.$$

При больших n можно считать $\Delta n \approx dn$. Тогда можно взять интеграл:

$$\ln n! \approx \int_1^n \ln n \cdot dn = (n \ln n - n)|_1^n = n \ln n - n + 1.$$

Потенцируем и получаем формулу Стирлинга:

$$n! = \exp(n \ln n - n + 1) = e \left(\frac{n}{e}\right)^n \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n.$$

Итак, пользуясь (1.3.18), преобразуем статистический вес:

$$\frac{N!}{n!(N-n)!} \approx \frac{e(N/e)^N}{e^2 (n/e)^n (N-n/e)^{N-n}} = \frac{1}{e} \left(\frac{N}{n}\right)^n \frac{(1-n/N)^n}{(1-n/N)^N} \approx \frac{1}{e} \left[\frac{Ne}{n} \left(1 - \frac{n}{N}\right)\right]^n \approx \frac{1}{e} \left(\frac{Ne}{n}\right)^n$$

Здесь мы воспользовались тем, что N велико (причем $N \gg n$) и известным пределом:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{n}{N}\right)^N = e^{-n}. \quad (1.3.19)$$

Тогда имеем:

$$P_n = \frac{1}{e} \left(\frac{Ne}{n}\right)^n p^n q^{N-n} = \frac{q^N}{e} \left(\frac{Npe}{nq}\right)^n.$$

Возьмем производную и приравняем ее нулю $dP_n/dn = 0$, при этом вспоминая, что производные равны:

$$\frac{dx^x}{dx} = x^x \ln x + x \cdot x^{x-1}, \quad \frac{da^x}{dx} = a^x \ln a.$$

Далее, получаем:

$$\frac{d}{dn} \left[\left(\frac{Npe}{q}\right)^n n^{-n} \right] = n^{-n} \left(\frac{Npe}{q}\right)^n \ln \frac{Npe}{q} + \left(\frac{Npe}{q}\right)^n (n^{-n} \ln n - n \cdot n^{-n-1}) = 0$$

$$\ln \frac{Nep}{nq} - 1 = 0, \quad \frac{Nep}{nq} = e \text{ и тогда}$$

$$n_{\spadesuit\spadesuit\spadesuit} = \frac{p}{q} N = \frac{V_1/V}{1-V_1/V} N \approx \frac{V_1}{V} N = n_0 V_1$$

Что и требовалось доказать.