1.4. Флуктуации числа молекул в объеме.

1.4.1. Среднее значение.

Ранее в §1.2 для численной оценки флуктуаций случайной величины вводили дисперсию $\sigma = \sqrt{\left\langle (\Delta L)^2 \right\rangle}$ и относительную квадратичную флуктуацию $\eta = \sigma / \langle L \rangle$ (см формулы (1.2.32) и (1.2.33)). Покажем, что относительная квадратичная флуктуация обратно пропорциональна квадратному корню из N:

$$\eta = \frac{\sigma}{\langle L \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}},$$

где N – число испытаний (или число молекул). То есть отклонение от среднего значения становится меньше с ростом числа испытаний или числа молекул.

Рассмотрим флуктуации для биномиального распределения. Сосчитаем среднее значение числа молекул $\langle n \rangle$ в объеме V_1 (см (1.3.8) и (1.3.9)):

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{N} n \mathrm{P}_n = \sum_{n=0}^{N} n \frac{N!}{n!\,(N-n)!} p^n q^{N-n} \tag{1.4.1}$$

Чтобы сосчитать данную сумму, воспользуемся красивым формальным приемом. Запишем среднее значение через частную производную по параметру p:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{N} n \frac{N!}{n!\,(N-n)!} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!\,(N-n)!} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N \tag{1.4.2}$$

На самом деле $p + q = 1$, но такое значение подставлять сразу нельзя. Этим можно воспользоваться только после вычисления производной.

$$\langle n \rangle = pN(p+q)^{N-1} = pN = \frac{V_1}{V} N \tag{1.4.3}$$

Интересно отметить, что среднее значение числа молекул $\langle n \rangle$ совпадает с наиболее вероятным значением n, т.е. соответствует равномерному заполнению всего сосуда. Итак, окончательно получаем

$$\langle n \rangle = \frac{V_1}{V} N \tag{1.4.4}$$

Когда $V_1 = V/2$, получаем, как и ранее $\langle n \rangle = N/2$.

1.4.2. Относительная квадратичная флуктуация.

Чтобы сосчитать квадратичную флуктуацию (дисперсию) необходимо знать среднее значение $\left\langle n^2 \right\rangle$ (см п.1.2.4 §1.2). Сосчитаем это среднее значение. Поступаем формальным приемом аналогично тому, как в предыдущем пункте.

$$\left\langle n^2 \right\rangle = \sum_{n=0}^{N} n^2 \mathrm{P}_n = \sum_{n=0}^{N} n^2 \frac{N!}{n!\,(N-n)!} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} \left[p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!\,(N-n)!} p^n q^{N-n} \right] =$$

$$= p \frac{\partial}{\partial p} \left(p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N \right) = p \frac{\partial}{\partial p} \left(Np(p+q)^{N-1} \right) = pN(N-1)p(p+q)^{N-2} + Np(p+q)^{N-1} =$$

$$= N^2 p^2 + Np(1-p) = N^2 p^2 + Npq$$

Здесь после вычисления производных мы воспользовались тем, что $p + q = 1$. Итак, получаем:

$$\left\langle n^2 \right\rangle = N^2 p^2 + Npq = N^2 \left(\frac{V_1}{V} \right)^2 + N \frac{V_1}{V} \left(1 - \frac{V_1}{V} \right). \tag{1.4.5}$$

Сосчитаем теперь относительную квадратичную флуктуацию. Сначала запишем дисперсию, которая равна:

$$\sigma = \sqrt{\left\langle (\Delta n)^2 \right\rangle} = \sqrt{\left\langle n^2 \right\rangle - \langle n \rangle^2} = \sqrt{N^2 p^2 + Npq - N^2 p^2} = \sqrt{Npq}, \tag{1.4.6}$$

и тогда для относительной квадратичной флуктуации получаем:

$$\eta = \frac{\sigma}{\langle n \rangle} = \frac{\sqrt{Npq}}{pN} = \sqrt{\frac{q}{p}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}}. \qquad (1.4.7)$$

Важно, что *относительная квадратичная флуктуация убывает с ростом числа частиц в системе*:

$$\eta = \frac{\sigma}{\langle n \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \qquad (1.4.8)$$

Очень важно понять физическое содержание полученного выражения (1.4.8). Для этого исследуем его. Подставим в относительную квадратичную флуктуацию выражения для p и q из (1.3.8):

$$\eta = \frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} = \sqrt{\frac{q}{p}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{V}{V_1} - 1} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \qquad (1.4.9)$$

1) Рассмотрим большой объем $V_1 \to V$, тогда относительная флуктуация стремится $\eta \to 0$, т.к. число частиц в объеме V фиксировано.

2) При уменьшении объема V_1 ($V_1 \to 0$) относительная флуктуация возрастает, т.е. при $V_1 << V$ получаем:

$$\eta = \frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} \approx \frac{1}{\sqrt{\frac{V_1}{V} N}} = \frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}} \qquad (1.4.10)$$

Итак, уменьшаем область рассмотрения, и относительная флуктуация при этом возрастает.

3). Пусть $V_1 = 1/2 \cdot V$, тогда получаем:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \qquad (1.4.11)$$

Рассмотрим несколько примеров.

а) Пусть имеем $\langle n \rangle = 10$ частиц и рассматриваемый объем $V_1 = V/2$, тогда относительная флуктуация равна:

$$\frac{\sigma}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{10}} \sim \frac{1}{3}.$$

Видно, что в этом случае флуктуации весьма заметны.

б) Рассмотрим нормальные условия и объем $V_1 = 1 \text{ мм}^3 = 10^{-3}\ \text{см}^3$, при этом средняя концентрация молекул $\langle n \rangle = 2.7 \cdot 10^{16}$ *частиц/мм*^{3}. При $V_1 << V$ получаем очень малую величину относительной квадратичной флуктуации

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}} \approx 10^{-8}$$

Итак, в макроскопических системах *статистические флуктуации незначительны*. Это означает, что с большой точностью величины (в данном случае число частиц) равны своим средним значениям. Или иначе, подавляющую часть времени газ находится в состояниях, в которых отклонения числа молекул от среднего *не превышают относительную флуктуацию*.

Отсюда следует важный вывод: поведение системы большого числа частиц можно описывать с помощью средних величин, характеризующих систему.