

1.3. Распределение молекул газа в сосуде.

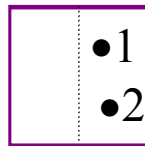
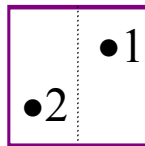
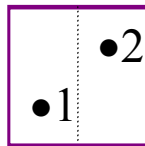
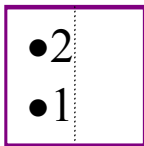
1.3.1. Распределение молекул между двумя половинками сосуда.

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

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

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

2). Размещаем две молекулы по половинкам сосуда как независимые события. Всего получаем 4 возможные размещения:



Вероятность одной и второй молекулы оказаться в какой-либо половине равна по 1/2. В силу независимости события, т.е. размещения 2-х молекул, вероятность каждого такого состояния равна 1/4.

3). Пусть имеем 4 молекулы. Перенумеруем эти частицы: 1, 2, 3, 4, считая, что это возможно сделать. Условно назовем:

- “*макросостояние*” - состояние, при котором известно, сколько частиц в левой половине и сколько в правой половине (без уточнения их номеров, полагая неразличимость частиц)
- “*микросостояние*” - состояние, при котором известно, какие именно частицы находятся в левой и правой половинах (какие именно номера).

Итак, каждое “номерное” размещение частиц по половинкам сосуда - это микросостояние. Важно, что вероятность каждого микросостояния одинакова и для 4-х частиц она равна: $\left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{1}{16}$.

Построим следующую таблицу:

N	Макросостояние - число частиц в половинах		Микросостояние - 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	2,3,4 1,3,4 1,2,4 1,2,3	4	4 · 1/16 = 1/4
3	2	2	1,2 1,3 1,4 2,3 2,4 3,4	3,4 2,4 2,3 1,4 1,3 1,2	6	6 · 1/16 = 3/8
4	3	1	1,2,3 1,2,4 1,3,4 2,3,4	4 3 2 1	4	1/4
5	4	0	1,2,3,4	-	1	1/16

Полная вероятность равна, как и следует, единице: $1/16 + 1/4 + 3/8 + 1/4 + 1/16 = 1$. Наиболее вероятное макросостояние - это симметричное распределение молекул.

4). Пусть в общем случае имеем N молекул. Будем искать вероятность макросостояния, учитывая неразличимость частиц: *слева* - n частиц, *справа* - $(N-n)$ частиц. Выберем одно из микросостояний:

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

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 перестановки внутри каждой половины.

Определение: **статистический вес** - это число способов, которым реализуется данное макросостояние из различных микросостояний.

Считаем статистический вес (статвес) в нашем случае. Полное число перестановок 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 данного макросостояния (n молекул слева, а $(N-n)$ молекул справа) равна:

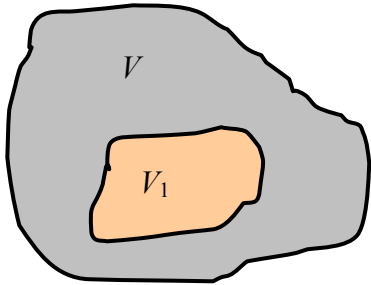
$$P = C_N^n \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^N = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \frac{1}{2^N} \quad (1.3.4)$$

Максимальная вероятность определяется максимумом статистического веса, который достигается при n равном $N/2$.

Пример: $N = 24$ молекулы. Вероятность того, что все молекулы соберутся в одной половине сосуда, легко вычисляется: статвес равен $C_N^N = 1$ и $P_{\text{все в } 1/2} = 1 \cdot \frac{1}{2^{24}} = \frac{1}{16777216} \approx 10^{-8}$, т.е. вероятность крайне мала уже при 24 молекулах.

1.3.2. Распределение молекул в случае произвольных объемов.

Пусть имеем N молекул в объеме V . Выделим объем V_1 в объеме V . 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 . Вероятность, что две частицы



находятся в объеме V_1 , равна $\left(\frac{V_1}{V}\right)^2$. Вероятность того, что n частиц в V_1 :

- $\left(\frac{V_1}{V}\right)^n$. Остальные $(N - n)$ молекул должны быть в оставшемся объеме $(V - V_1)$, т.е. нужно учесть вероятность того, что они попали в этот объем (а не куда попало), которая равна:

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

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:

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

Удобно ввести 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 произошло от сходства с алгебраическим биномом Ньютона:

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

1.3.3. Свойства биномиального распределения.

1). Нормировка: так как вследствие (1.3.8) имеем $p + q = 1$, то 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). Максимальная вероятность (вопрос - какого макросостояния?). Ясно, что вероятность состояния с очень малыми n или $(N-n)$ при фиксированных V_1 и V очень мала, так как при этом $\left(1 - \frac{V_1}{V}\right)^{N-n} \rightarrow 0$

или $\left(\frac{V_1}{V}\right)^n \rightarrow 0$. Т.е. максимум должен находиться в промежутке.

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

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

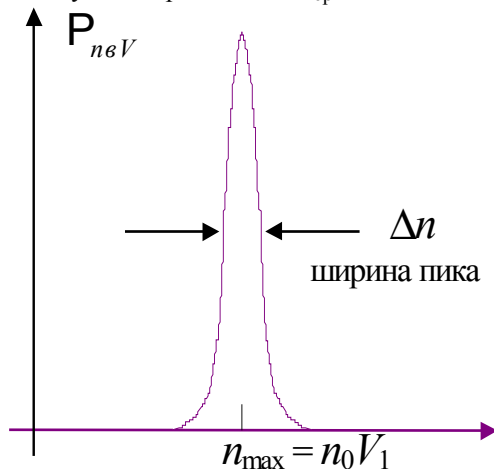
Поскольку $\frac{N}{V} = n_0$ - концентрация молекул в объеме, то наиболее вероятное состояние осуществляется

тогда, когда число молекул в объеме V_1 равно $n = n_0 V_1$, т.е. когда осуществляется равномерное заполнение (или распределение) молекул по всему объему. Такое состояние называется **стационарным** или **равновесным**.

Определение: **равновесным состоянием системы является ее наиболее вероятное состояние.**

Схематически картина распределения вероятности при достаточно больших значениях числа частиц N и n выглядит как показано на рисунке (дискретные точки соединены сплошной линией) в виде острого максимума в окрестности $n_{\text{вер}}$ с очень маленькой шириной Δn . Условие нормировки может быть записано

$$\Delta n \cdot (P_n)_{\text{max}} \approx 1 \quad (1.3.13)$$



Если за газом наблюдать достаточно большое время, то окажется, что более вероятные распределения молекул возникают чаще, чем менее вероятные. Поэтому с течением времени газ именно и переходит 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), т.е. 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 $dn = 1$ - бесконечно малая величина. Возьмем разность вероятностей двух соседних состояний (как производную) и приравняем ее нулю, чтобы найти максимум вероятности:

$$\begin{aligned} dP &= P_{n+1} - P_n = \frac{N!}{(n+1)!(N-n-1)!} p^{n+1} q^{N-n-1} - \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = \\ &= \frac{N!}{n!(N-n-1)!} p^n q^{N-n-1} \left(\frac{p}{n+1} - \frac{q}{N-n} \right) = 0 \end{aligned} \quad (1.3.14)$$

Из равенства нулю выражения в скобках имеем:

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

Т.к. $N \gg 1$ и $n \gg 1$, получаем что

$$n = pN = \frac{V_1}{V} N \quad (1.3.15)$$

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

$$\frac{dP_n}{dn} = 0. \quad (1.3.16)$$

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

$$n! = \left(\frac{n}{e} \right)^n. \quad (1.3.17)$$

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:

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

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 (1.3.17), преобразуем статвес:

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

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

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{n}{N} \right)^N = e^{-n}. \quad (1.3.18)$$

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 $\frac{dP_n}{dn} = 0$, 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:

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

$\ln \frac{NeP}{nq} - 1 = 0$, $\frac{NeP}{nq} = e$ и тогда

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

Что и требовалось доказать.