

Элементы кинетической теории газов

Существует два принципиально различных подхода к изучению макроскопических систем: *статистический* и *термодинамический*.

Термодинамика занимается изучением свойств вещества без конкретизации микроскопической модели его строения.

Цель молекулярно-кинетической теории – истолковать свойства макросистем как результат движения и взаимодействия молекул, используя статистические методы, оперирующие средними величинами, характеризующими движение совокупности частиц.

Законы поведения совокупностей большого числа частиц, называются *статистическими закономерностями*.

Основные положения молекулярно-кинетической теории, основные характеристики

1. Все материальные тела представляют собой огромную совокупность частиц (атомов и молекул).
2. Частицы (атомы и молекулы) взаимодействуют друг с другом.
3. Частицы находятся в непрерывном и беспорядочном тепловом движении.

Молекула – это наименьшая частица вещества, сохраняющая все его химические свойства.

Размеры молекул. Если представить молекулу в виде сферы, то ее радиус имеет порядок величины 10^{-10} м = 1 Å. Молекулы состоят из атомов. Частицы, образующие атомы – электроны и ядра. Электрон имеет радиус порядка 10^{-13} м, а ядра имеют радиусы примерно 10^{-15} м.

В качестве **единичной атомной массы** принимается 1/12 массы атома ядра изотопа углерода C-12:

$$m_{ат} = \frac{\text{масса изотопа углерода } {}^{12}_6\text{C}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Относительная молекулярная масса есть отношение массы молекулы к единичной атомной массе:

$$m_r = \frac{m_{\text{мол}}}{m_{\text{ат}}} = \frac{\text{масса молекулы}}{\text{масса } {}^{12}_6\text{C}} \cdot 12$$

Количество вещества. Количество вещества характеризуется числом его структурных элементов. В СИ оно выражается в молях. Моль является основной единицей измерения в СИ, так же как метр и секунда.

Моль равен количеству вещества рассматриваемой системы, которое содержит столько же структурных элементов, сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода C-12.

Таким образом, моль любого вещества содержит одинаковое число структурных элементов. Это число называется **числом Авогадро**:

$$N_A = \frac{0.012}{12m_{ат}} \text{МОЛЬ}^{-1} = \frac{10^{-3}}{1,66 \cdot 10^{-27}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{МОЛЬ}^{-1}$$

Молярная масса – масса одного моля молекул вещества:

$$\mu = m_{\text{мол}} \cdot N_A$$

Её определяют через относительную массу молекулы:

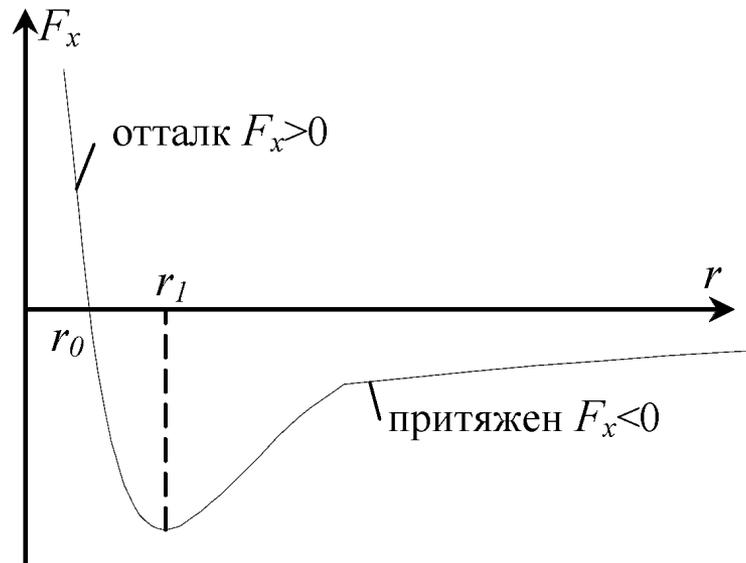
$$\mu = \frac{m_{\text{мол}} \cdot 10^{-3}}{m_{ат}} \text{КГ/МОЛЬ} = m_r \cdot 10^{-3} \text{КГ/МОЛЬ}$$

Число молей молекул ν связано с числом молекул N некоторого вещества формулой:

$$\nu = \frac{N}{N_A} \quad \text{или} \quad \nu = \frac{m_{\text{мол}} N}{m_{\text{мол}} N_A} = \frac{m}{\mu}$$

Агрегатные состояния вещества

Наличие разных агрегатных состояний вещества объясняется различием во взаимодействии молекул. На больших расстояниях преобладает действие сил притяжения, на малых – сил отталкивания электромагнитной природы. Чем больше кинетическая энергия частиц, тем сильнее тенденция к разъединению, отталкиванию; чем больше потенциальная энергия взаимодействия – тем больше тенденция к соединению.



Если суммарная кинетическая энергия частиц много больше суммарной потенциальной энергии их взаимного притяжения, то вещество находится в газообразном состоянии; если много меньше – в твердом. Жидкое состояние образуется при примерном равенстве этих энергий.

Модель идеального газа

1. Это газ, состоящий из точечных материальных частиц, упруго сталкивающихся между собой, силами взаимодействия между которыми можно пренебречь.

Молекулы идеального газа обладают только кинетической энергией, поскольку потенциальной энергией взаимодействия молекул пренебрегаем.

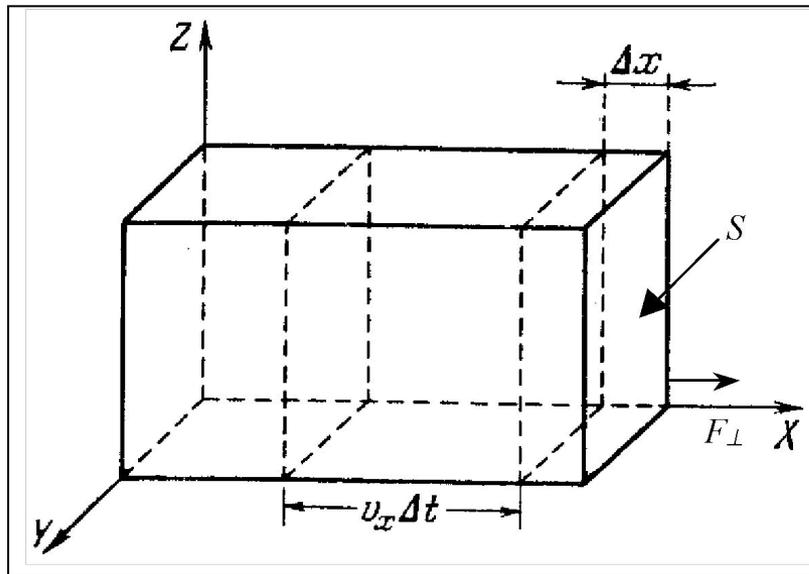
Тот факт, что частицы точечные, позволяет считать, что газ занимает весь предоставленный ему объём.

Это весьма противоречивая микроскопическая модель!

2. Частицы идеального газа – это твердые сферы (с собственным объемом), сталкивающиеся между собой по законам абсолютно упругого удара (модель твердых сферических молекул).

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа. Давление газа

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа связывает важный *макроскопический* параметр (давление) с *микроскопическими* характеристиками, относящимися к его структурным элементам – молекулам. При движении молекул и их соударениях со стенками сосуда и друг с другом важным макроскопическим параметром является давление газа, которое связано с изменением импульса молекул.



$$p = \frac{F}{S} \quad F = \frac{\Delta(m_0 v)}{\Delta t}$$

Пусть в единице объема находится n молекул, из них половина движется вдоль оси X , а другая – в противоположном направлении. За время Δt в слой Δx (Δx – расстояние, на котором проявляется действие молекул на стенку) слева направо входит $1/2 n S v_x \Delta t$ молекул.

Каждая из них обладает импульсом $m_0 v_x$, следовательно, общий импульс, вносимый ими в слой, равен $1/2 n m_0 v_x^2 S \Delta t$

За это же время слой покидает, двигаясь, справа налево, такое же число молекул с таким же общим импульсом, но противоположного знака. Общее изменение импульса равно:

$$1/2nm_0v_x^2S\Delta t - (-1/2nm_0v_x^2S\Delta t) = nm_0v_x^2S\Delta t$$

Импульс силы, действующей на стенку площадью S , равен изменению импульса частиц:

$$F\Delta t = nm_0v_x^2S\Delta t$$

Давление на стенку определяется формулой:

$$p = nm_0v_x^2$$

Двигаясь беспорядочно в пространстве, молекулы имеют составляющие скоростей и вдоль других осей. Полная скорость молекулы может быть выражена через её составляющие по трём независимым направлениям:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Поскольку в движении участвует множество молекул, то необходимо использовать средние квадраты скоростей:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

Так как движение беспорядочное, то все три компоненты скоростей равноправны:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}, \quad \overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

Окончательно получаем:

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \overline{v^2}$$

Полученное уравнение связывает макроскопический параметр – *давление* – и микроскопические параметры – *массу и средний квадрат скорости молекул*, его называют **основным уравнением молекулярно-кинетической теории идеальных газов**.

Часто это уравнение используют в другом виде:

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m_0 \overline{v^2}}{2}$$

$$\frac{m_0 \overline{v^2}}{2} = \overline{E}$$

– средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул. Таким образом, давление идеального газа определяется средней кинетической энергией поступательного движения молекул и является статистической величиной:

$$p = \frac{2}{3} n \overline{E}$$

Давление газа пропорционально средней кинетической энергии поступательного движения его молекул (Д. Бернулли, 1738 г.) 8

Для идеального газа внутренняя энергия определяется только кинетической энергией его молекул. Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул идеального газа прямо пропорциональна его температуре:

$$\frac{m_0 \overline{v^2}}{2} \propto T$$

Коэффициент пропорциональности для одноатомных газов (три степени свободы поступательного движения молекул) равен $3/2 k$:

$$\overline{E} = \frac{3}{2} kT$$

Отсюда следует, что **температура** (как макроскопический параметр состояния) с точки зрения молекулярно-кинетической теории также является **статистическим параметром** (как и давление газа).

Обоснование уравнения Клапейрона-Менделеева

Уравнение состояния идеального газа или уравнение Клапейрона–Менделеева является опытным обобщением законов идеального газа, экспериментально открытых до создания молекулярно-кинетической теории. Однако, из основного уравнения МКТ можно получить и уравнение состояния идеального газа. Для этого подставим вместо средней кинетической энергии поступательного движения молекул в основное уравнение МКТ значение $\bar{\epsilon}$ и получим уравнение, в которое уже не входят микропараметры газа: $p = nkT$.

Далее: $n = \frac{N}{V}$, $pV = NkT$, $\frac{N}{N_A} = \frac{m}{\mu}$,

тогда получаем **уравнение Менделеева**: $pV = \frac{m}{\mu} RT$

Уравнение состояния идеального газа удобно использовать в записи, предложенной **Клапейроном**, если количество вещества не изменяется:

$$\frac{pV}{T} = \frac{m}{\mu} R, \quad \frac{pV}{T} = \text{const}$$

Средняя кинетическая энергия частицы.

Распределение тепловой энергии по степеням свободы

Среднюю кинетическую энергию движения молекул идеального газа можно определить по формуле:

$$\bar{E} = \frac{i}{2} kT.$$

Число степеней свободы i определяется числом независимых переменных, однозначно определяющих положение и движение частицы в пространстве. На каждую степень свободы статистической системы приходится одна и та же энергия, равная $1/2kT$.

В этом состоит суть **теоремы о равномерном распределении тепловой энергии по степеням свободы**. Для сложных молекул, состоящих из нескольких атомов, число степеней свободы увеличивается за счёт вращательных и колебательных мод. Если пренебречь изменением потенциальной энергии взаимодействия частиц, то молекулы можно рассматривать как «жёсткие». Для жёстких **двухатомных** молекул число степеней свободы i равно 5, из них 3 – поступательные (три независимые координаты x, y, z , описывающие положение частицы в пространстве) и 2 вращательные (две независимых оси вращения). Для жёстких **трёхатомных** и **многоатомных** молекул число степеней свободы равно 6, из них 3 поступательных и 3 вращательных. Для жёстких одноатомных молекул число степеней свободы равно 3, и все они поступательные.

Энергия – величина аддитивная. Поэтому среднюю кинетическую энергию одного моля молекул можно определить, усреднив энергии всех частиц одного моля:

$$\overline{E}_\mu = \frac{i}{2} N_a kT, \quad \overline{E}_\mu = \frac{i}{2} RT$$

Внутренняя энергия идеального газа

Под внутренней энергией системы понимают суммарную энергию всех её структурных элементов. Внутренняя энергия идеального газа складывается только из кинетических энергий молекул, так как потенциальной энергией их взаимодействия можно пренебречь.

Внутренняя энергия идеального газа U для любого количества молей ν может быть определена через среднюю кинетическую энергию.

Так как средняя кинетическая энергия идеального газа зависит только от температуры и числа степеней свободы молекул, то и внутренняя энергия идеального газа также зависит от температуры и числа степеней свободы. Изменение внутренней энергии идеального газа определяется только изменением температуры и не зависит ни от давления, ни от объёма:

$$U = \frac{i}{2} \nu RT, \quad \Delta U = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$$

Внутренняя энергия идеального газа

Газ	Число степеней свободы		Средняя кинетическая энергия поступательного движения 1 моля	Средняя кинетическая энергия вращательного движения 1 моля	Полная средняя кинетическая энергия движения 1 моля	Полная средняя кинетическая энергия движения любого числа молей
	Поступательных	вращательных				
Одноатомный (жёсткие молекулы)	3	0	$\overline{E}_{\text{пос}} = \frac{3}{2}RT$	$\overline{E}_{\text{вр}} = 0$	$\overline{E} = \frac{3}{2}RT$	$\overline{E} = \frac{3}{2}\nu RT$
Двухатомный (жёсткие молекулы)	3	2	$\overline{E}_{\text{пос}} = \frac{3}{2}RT$	$\overline{E}_{\text{вр}} = RT$	$\overline{E} = \frac{5}{2}RT$	$\overline{E} = \frac{5}{2}\nu RT$
Многоатомный (нелинейные жёсткие молекулы)	3	3	$\overline{E}_{\text{пос}} = \frac{3}{2}RT$	$\overline{E}_{\text{вр}} = \frac{3}{2}RT$	$\overline{E} = 3RT$	$\overline{E} = 3\nu RT$

Статистическое описание свойств идеального газа.

Основные понятия теории вероятностей

Случайным событием называют такое событие, которое при некоторых условиях может произойти или не произойти.

Относительной частотой реализации случайного события называют отношение числа n появления данного события к общему числу N проведённых испытаний, в каждом из которых могло проявиться или не проявиться данное событие.

Если число испытаний невелико, то относительные частоты появления события в каждой серии могут существенно отличаться одна от другой.

Если же число опытов в сериях велико, то относительные частоты отличаются мало. Опыт показывает, что можно говорить о существовании такой величины w , называемой **вероятностью случайного события**, что относительные частоты данного события при большом числе испытаний мало отличаются от этого числа w .

Пример. Пусть в некотором сосуде находится газ. При различных актах наблюдения молекула оказывается в различных точках сосуда. В этом случае всё пространство делят на небольшие объёмы ΔV_i ($i = 1, 2, 3, \dots$), число таких объёмов стремится к бесконечности. Пусть число актов наблюдений N . При каждом акте наблюдения молекула будет обнаруженной в одном из объёмов ΔV_i . Пусть при N актах наблюдений ($N \rightarrow \infty$) молекула обнаружена N_i раз в объёме ΔV_i . Тогда вероятность обнаружения молекулы в объёме ΔV_i равна

$$w(\Delta V_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}.$$

Внутри сосуда эта вероятность даже при равных объёмах различна (не постоянна), она зависит от объёма ΔV_i . Поэтому для определения вероятности нахождения молекулы в объёме ΔV_i используют понятие **плотности вероятности**, определяя её как предел отношения вероятности нахождения частицы в объёме ΔV_i к величине этого объёма, при стремлении последнего к нулю:

$$f(x, y, z) = \lim_{\Delta V_i \rightarrow 0} \frac{w(\Delta V_i)}{\Delta V_i}$$

Таким образом, **плотность вероятности** – это вероятность нахождения молекулы в бесконечно малом объёме вблизи некоторой точки, отнесённая к величине этого объёма, т. е. она определяется так же, как и другие «плотности». Для одномерного случая:

$$f(x) = \lim_{\Delta x_i \rightarrow 0} \frac{w(\Delta x_i)}{\Delta x_i}$$

Вблизи разных координат плотность вероятности может быть различной. Если изобразить графически распределение плотностей вероятностей, то кривая зависимости будет называться кривой распределения плотностей вероятностей или **дифференциальным законом распределения**.

Если произвести N наблюдений, то в бесконечно малом объёме dV в окрестностях точки (x, y, z) молекула будет обнаружена в dN случаях:

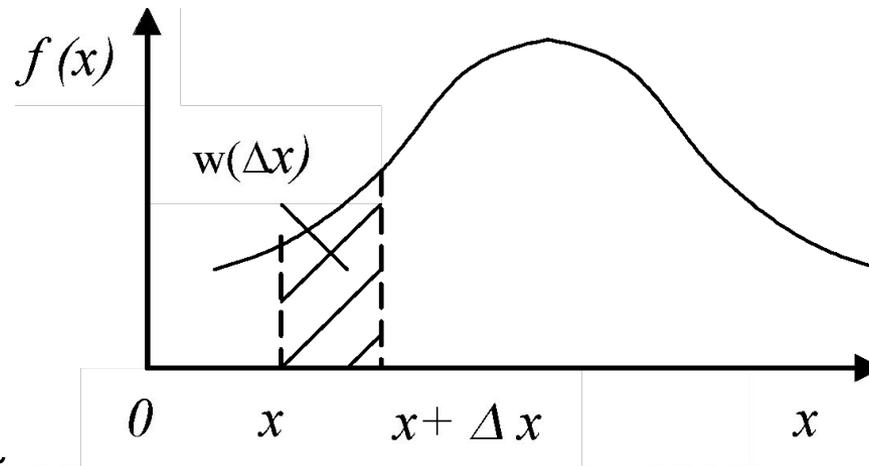
$$dN = Nf(x, y, z)dV \quad \text{или} \quad dN = Nf(x, y, z)dxdydz$$

Для одномерного случая $dN = Nf(x)dx$

Поскольку число молекул очень велико, то величина $\frac{dN}{N} = f(x)dx$

имеет смысл вероятности нахождения молекулы вблизи точки с координатой x в интервале dx .

На рисунке изображено дифференциальное распределение случайной одномерной величины X , при этом вероятность частицы быть обнаруженной в интервале Δx вблизи некоторого значения x численно равна площади заштрихованной криволинейной трапеции. Знание плотности вероятности позволяет найти вероятность для любой области.



Для непрерывной случайной величины x , которая может принимать любые значения в интервале от $(0, a)$, среднее значение можно определить по формуле:

$$\bar{x} = \int_0^a x f(x) dx .$$

Подобные усреднения можно проводить как по **ансамблю частиц**, так и по **времени**. Возьмём очень большое число N_a совершенно одинаковых сосудов с одинаковым числом молекул N в каждом из них. Совокупность таких *статистических систем* называется **статистическим ансамблем** (Дж. У. Гиббс, конец XIX века). Вычисление среднего по ансамблю значения некоторой случайной величины x , связанной со свойствами молекул, производится по формуле:

$$\overline{x_a} = \frac{1}{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} x_i,$$

где N_a – число систем в ансамбле, x_i – значение случайной величины, характеризующей молекулу в i -ой системе ансамбля. При большом N_a , как это можно показать, среднее по ансамблю равно математическому ожиданию случайной величины x . Вычислить среднее по времени значение случайной величины x в одной из систем ансамбля возможно, проследив за ней в течение очень большого промежутка времени:

$$\overline{x_t} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t) dt$$

В 1871 году Л. Больцман высказал **эргодическую гипотезу**, согласно которой среднее по ансамблю равно среднему по времени:

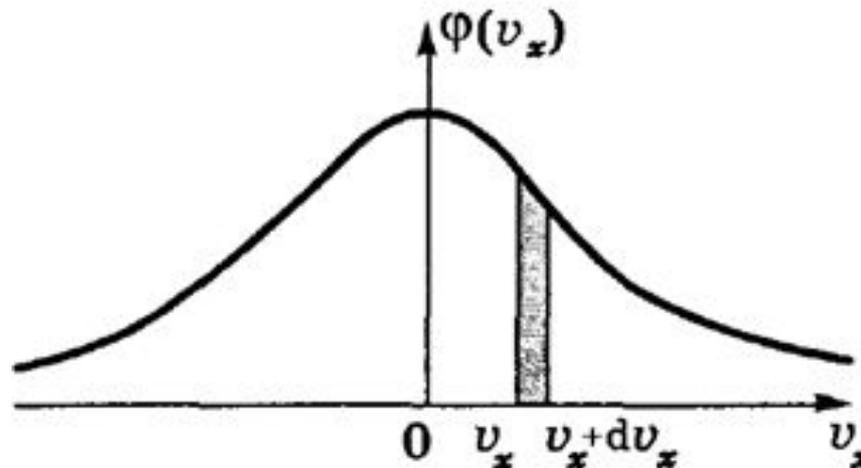
$$\overline{x_a} = \overline{x_t}$$

Закон распределения по скоростям молекул газа, находящегося в термодинамическом равновесии (распределение Максвелла)

1. Распределение по компонентам скоростей $\varphi(v_i)$

Закон распределения по скоростям молекул газа, находящегося в термодинамическом равновесии, был найден Дж. К. Максвеллом в 1859 г. на основе представлений теории вероятностей.

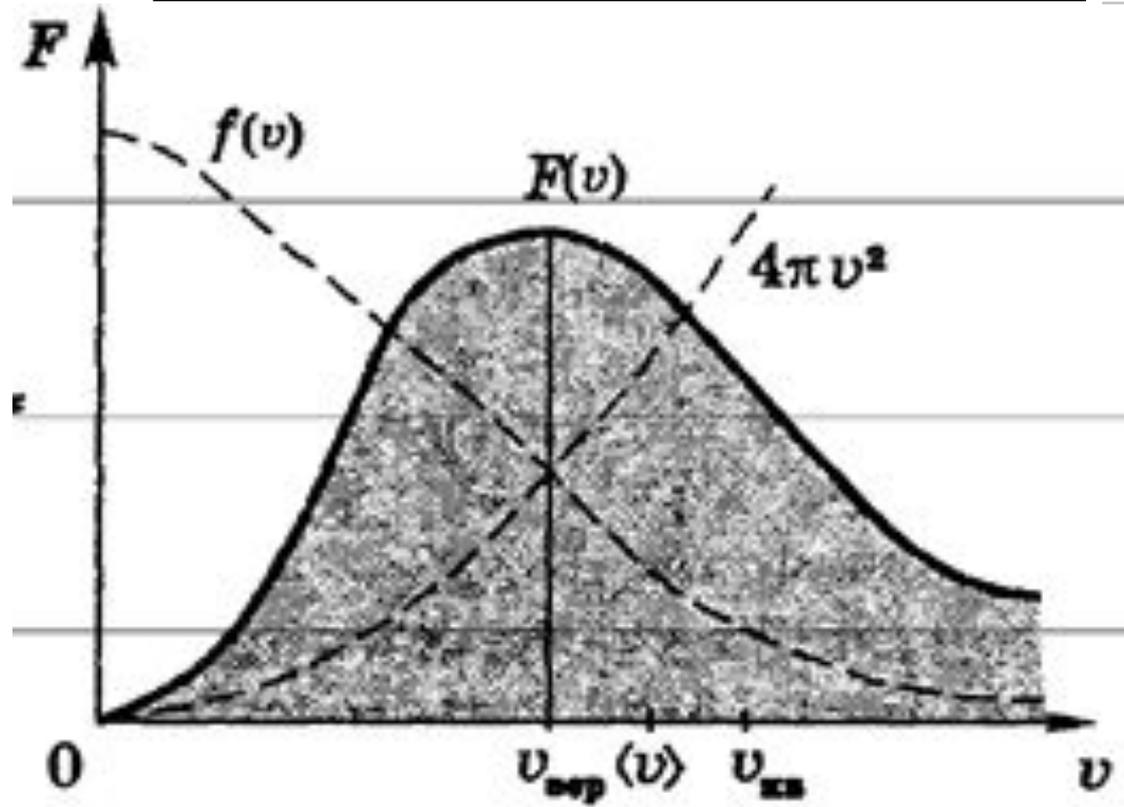
$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right), \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(v_x) dv_x = 1.$$



2. Распределение по модулю скорости V

$$f(v) = \varphi(v_x) \cdot \varphi(v_y) \cdot \varphi(v_z). \quad f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right).$$

$$dP = f(v) \cdot 4\pi v^2 dv. \quad F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right). \quad \int_0^{\infty} F(v) dv = 1$$



3. Характерные скорости молекул

К ним относятся три скорости:

наиболее вероятная $v_{\text{вер}}$, средняя $\langle v \rangle$ и среднеквадратичная $v_{\text{кв}}$.

Наиболее вероятной скорости соответствует максимум функции распределения $F(v)$. Эта скорость определяется из условия $dF/dv = 0$, откуда следует

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{2 \frac{kT}{m}} = \sqrt{2 \frac{RT}{M}}. \quad (8.11)$$

Средняя скорость по определению

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv = \sqrt{\frac{8 kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M}}. \quad (8.12)$$

Среднеквадратичная скорость $v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$; она находится из условия

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = 3 \frac{kT}{m},$$

откуда

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{3 \frac{kT}{m}} = \sqrt{3 \frac{RT}{M}}. \quad (8.13)$$

В качестве примера приведем среднюю скорость молекул азота N_2 при $T = 300 \text{ K}$: $\langle v \rangle \approx 480 \text{ м/с}$.

Эта величина имеет порядок скорости звука в азоте, $v_{\text{зв}} = \sqrt{\gamma kT/m} \approx 350 \text{ м/с}$.

Приведенные характерные скорости отличаются друг от друга в пропорции

$$v_{\text{вер}} : \langle v \rangle : v_{\text{кв}} = 1 : 1,13 : 1,22.$$

Качественно это показано на рис. 8.4.

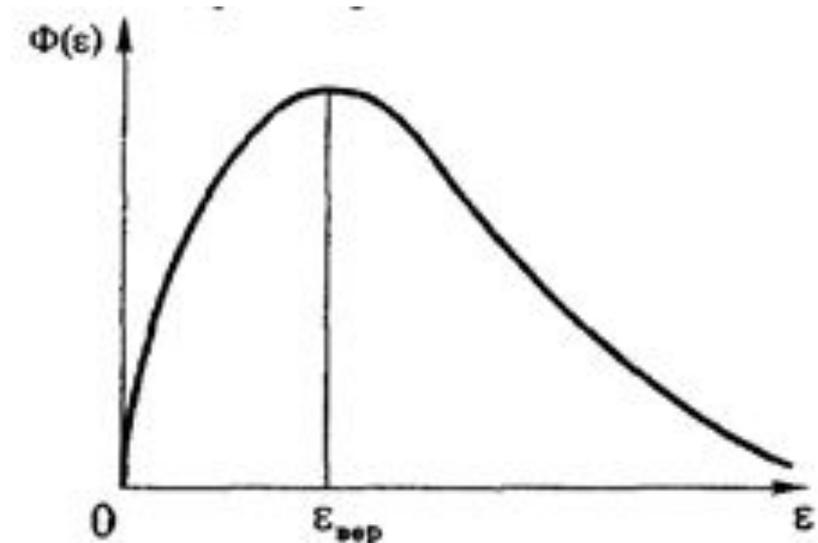
4. Распределение по кинетическим энергиям молекул

Имеется в виду функция распределения по кинетическим энергиям поступательного движения молекул. Обозначив эту функцию через $\Phi(\varepsilon)$, где $\varepsilon = mv^2/2$, воспользуемся равенством

$$\Phi(\varepsilon) d\varepsilon = F(v) dv.$$

Здесь энергии ε соответствует скорость v , а интервалу $d\varepsilon$ – интервал dv .

$$\Phi(\varepsilon) = F(v) \frac{dv}{d\varepsilon} \propto \varepsilon e^{-\varepsilon/kT} / \sqrt{\varepsilon}, \quad \Phi(\varepsilon) = A\sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon/kT}, \quad A = (2/\sqrt{\pi})(kT)^{-3/2}.$$

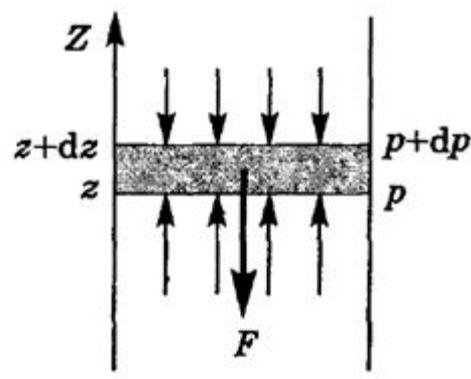


$$\varepsilon_{\text{вер}} = kT/2.$$

Распределение Больцмана

В отсутствие внешних сил средняя концентрация n молекул газа в состоянии термодинамического равновесия всюду одинакова. Если же газ находится во внешнем силовом поле, ситуация становится иной. Рассмотрим, например, поведение молекул газа, находящегося под действием силы тяжести. Если бы не было теплового движения, то все молекулы «упали» бы на поверхность Земли. Наличие же теплового движения мешает этому. В результате совместного действия этих двух факторов устанавливается некоторое равновесие, и концентрация молекул становится зависящей от высоты.

Пусть газ находится во внешнем поле потенциальных (консервативных) сил, действующих для простоты в одном направлении и зависящих только от координаты z . При тепловом равновесии температура T должна быть одинакова по всей толщине газа, иначе бы возникли потоки тепла, и состояние газа не было бы равновесным. Для определенности будем считать, что силы внешнего поля направлены вниз, а ось z – вверх (рис. 8.8).



Выделим мысленно бесконечно узкий слой газа толщиной dz с площадью основания столба, равной единице ($S = 1$). Запишем условие равновесия этого слоя, используя гидростатический подход. На слой dz действует направленная вверх сила, обусловленная разностью давлений dp ($dp < 0$), и сила, действующая вниз со стороны внешнего поля. При равновесии должно соблюдаться равенство

$$dp = n dz \cdot F_z, \quad (8.20)$$

где F_z - проекция внешней силы, действующей на каждую молекулу. Заметим, что левая и правая части этого равенства являются отрицательными.

Из механики известно, что $F_z = -dU/dz$, где U - потенциальная энергия молекулы во внешнем поле. Поэтому (8.20) можно переписать так:

$$dp = -n dU. \quad (8.21)$$

Считая газ идеальным, т.е. подчиняющимся формуле $p = nkT$, представим левую часть (8.21) в виде $dp = dn \cdot kT$. Тогда эта формула примет вид $dn \cdot kT = -n \cdot du$, или

$$\frac{dn}{n} = -\frac{dU}{kT}. \quad (8.22)$$

Проинтегрировав последнее уравнение, получим

$$\ln \frac{n}{n_0} = -\frac{U - U_0}{kT}.$$

Будем считать, что $U_0 = 0$, где $n = n_0$, тогда

$$n = n_0 e^{-U/kT}. \quad (8.23)$$

Этот закон и выражает *распределение Больцмана* частиц по величине потенциальной энергии.

Приведенный вывод формулы (8.23) является чисто гидростатическим: в нем мы по сути рассматривали газ как сплошную среду, отвлекаясь от его молекулярной структуры. Это допустимо лишь для достаточно плотных газов при наличии большого числа столкновений. Необходимо, чтобы средний свободный пробег молекул между последовательными столкновениями был мал по сравнению с толщиной dz слоя. Только в этом случае имеет смысл говорить о давлении, которое действует на слой dz со стороны соседних слоев. И тем не менее, приведенный вывод привел к верному результату. Существует и молекулярно-кинетический вывод закона распределения Больцмана, свободный от недостатков, присущих приведенному выводу.

Рассмотрим подробнее случай изотермической атмосферы в однородном поле сил тяжести. В этом случае $U = mgz$, где m – масса молекулы, и распределение Больцмана принимает вид:

$$n = n_0 e^{-mgz/kT}. \quad (8.24)$$

Барометрическая формула

Умножив обе части распределения (8.24) на kT , получим согласно (8.21), что давление

$$p = p_0 e^{-Mgz/RT}, \tag{8.25}$$

где M – молярная масса, R – универсальная газовая постоянная. Это так называемая *барометрическая формула*. Она строго справедлива для идеального газа, температура которого не зависит от высоты (изотермическая атмосфера). На рис. 8.10 показаны два графика (8.25) при разных температурах: $T_2 > T_1$. Следует обратить внимание на то, что в отличие от распределений $n(z)$ (см. рис. 8.9), кривые $p(z)$ на рис. 8.10 начинаются в одной точке, независимо от температуры.

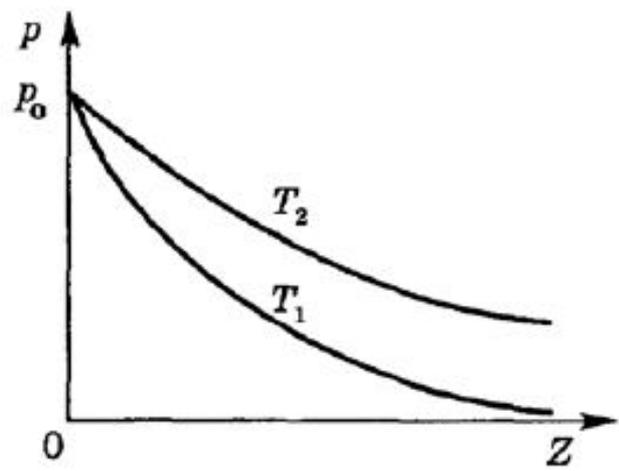


Рис. 8.10

Статистический смысл энтропии

Ключевыми понятиями в статистической теории макроскопических систем являются понятия *микроскопического* и *макроскопического состояния* (или термодинамического состояния) системы.

Микроскопическое состояние системы задается положением N молекул в пространстве (их радиус-векторами) и векторами скоростей.

Очевидно, что микроскопическое состояние хаотически изменяется со временем даже в случае термодинамически равновесных систем.

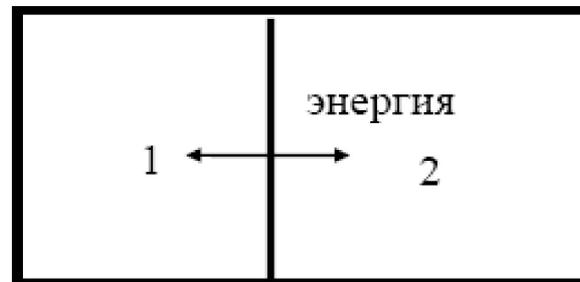
При этом одному и тому же макроскопическому состоянию соответствует очень большое число различных микроскопических состояний, в которых может оказаться система.

Например, если задана внутренняя энергия системы U , то ей соответствует огромное число микроскопических состояний с различными наборами координат и скоростей молекул.

Назовем *статистическим весом* макроскопического состояния системы Ω число различных микроскопических состояний, которые соответствуют (доступны) данному макроскопическому состоянию.

Предположим, что два макроскопических состояния системы 1 и 2 имеют статистические веса $\Omega(1)$ и $\Omega(2)$. Тогда макроскопическое состояние, у которого статистический вес больше, является *более хаотическим* или *менее упорядоченным*. Таким образом, статистический вес может служить количественной мерой хаотичности макроскопического состояния.

Представим себе изолированную систему, состоящую из двух частей (подсистем). Подсистемы разделены жесткой теплопроводящей перегородкой, через которую они могут обмениваться энергией. Через достаточно большое время заданная внутренняя энергия U перераспределится между подсистемами так, что установится тепловое равновесие, характеризуемое статистическим весом $\Omega(U_1, U_2)$.



Далее рассмотрим все возможные макроскопические состояния, в которых внутренняя энергия U каким-то образом распределена между подсистемами 1 и 2. Каждое такое состояние характеризуется энергиями U_1 и U_2 , причем только одна из этих величин является независимой, так как $U=U_1+U_2$. Статистический вес макроскопического состояния полной системы $\Omega(U_1, U_2)$ при заданных U_1 и U_2 представляется в виде произведения

$$\Omega(U_1, U_2) = \Omega_1(U_1) \cdot \Omega_2(U_2),$$

так как любое микросостояние всей системы – это комбинация микросостояний отдельных подсистем (для перебора доступных микросостояний всей системы нужно каждое из микросостояний подсистемы 1 скомбинировать с микросостояниями системы 2; полное число таких комбинаций и равно произведению $\Omega_1 \cdot \Omega_2$).

Благодаря случайному характеру движения частиц, энергия U может случайным образом перераспределиться между подсистемами. Если обозначить через $\Omega_0(U)$ число всех возможных микросостояний всей изолированной системы, энергия которых равна U , то

$$W(U_1, U_2) = \Omega(U_1, U_2) / \Omega_0(U)$$

где $W(U_1, U_2)$ – вероятность обнаружить систему в данном состоянии при заданной полной энергии U .

Можно показать, что с точки зрения статистической механики равновесное состояние макроскопической системы при фиксированных внешних условиях (в данном случае задана полная энергия системы U) – это наиболее вероятное состояние, или состояние с максимально возможным статистическим весом.

Другие возможные (неравновесные) состояния имеют существенно меньший статистический вес, вероятность их появления очень мала.

Таким образом, при заданных внешних условиях состояние термодинамического равновесия является наиболее неупорядоченным, наиболее хаотичным из всех возможных состояний.

Впервые этот вывод сделал австрийский физик Л.Больцман.

Он предположил также, что статистический вес макросостояния системы должен быть как-то связан с энтропией системы в этом состоянии, так как согласно второму началу термодинамики энтропия изолированной системы в равновесном состоянии максимальна.

Статистический вес не может быть просто пропорционален энтропии, так как энтропия – величина аддитивная, и энтропия полной системы $S=S_1+S_2$, а для статистического веса мы имеем $\Omega=\Omega_1\cdot\Omega_2$.

Это означает, что нужно взять логарифм статистического веса в силу известных математических свойств логарифма и постараться уравнять размерности термодинамической и статистической энтропии.

Л. Больцман предложил определить статистическую энтропию произвольного макроскопического состояния изолированной системы следующим образом:

$$S=k\log\Omega,$$

где k – постоянная Больцмана [Дж/К]. Данное соотношение между энтропией и статистическим весом (вероятностью) макроскопического состояния является фундаментальным соотношением статистической физики и называется формулой Больцмана.

Вышеизложенное отнюдь не является выводом формулы Больцмана! Вывести формулу Больцмана вообще нельзя, в статистической физике она является определением статистической энтропии.

