

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основные представления

Считая, что в твердых телах молекулы плотно прилегают друг к другу, можно методами рентгеноструктурного анализа с хорошей точностью определить размеры молекул. Сравнивая их с объемом, приходящимся на одну молекулу в газе, мы сразу же обнаружим основные особенности газообразного состояния вещества.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основные представления

Наибольший линейный размер двухатомных молекул кислорода равен примерно 4 \AA , такой же размер имеют молекулы азота; молекулы водорода значительно меньше. Объем молекулы кислорода будет примерно равен 10^{-23} см^3 . При нормальных условиях в 1 см^3 кислорода находится $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул. Следовательно, на одну молекулу приходится объем около $0,4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основные представления

Сопоставляя эти два числа – собственного объема молекулы и объема, приходящегося на одну молекулу, – мы видим, сколь редко расположены молекулы. Вполне понятно, что при такой малой плотности встречи между молекулами будут происходить относительно редко. В среднем молекула проходит путь в 1000 \AA между двумя последовательными столкновениями.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основные представления

Однако скорость молекулы велика, около 500 м/с. Поэтому столкновения будут происходить в среднем через каждую десяти миллиардную долю секунды (10^{-10} с). Откуда взялись эти цифры, станет ясно из дальнейшего.

Молекулы начинают притягиваться лишь тогда, когда расстояния между ними становятся сравнимыми с их собственными размерами. Поэтому большую часть своего пути молекулы движутся прямолинейно и равномерно.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основные представления

Если на пути одной молекулы попадает другая, то только в этом случае проявятся силы взаимодействия между молекулами. Ввиду того, что взаимодействие проявляется на незначительной доле пробега молекулы, можно говорить о столкновениях между ними. Время, в течение которого молекулы заметно взаимодействуют, иначе говоря, время соударения, равно примерно 10^{-13} с.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основные представления

Таким образом, подавляюще большую часть своей «жизни» молекула проводит в свободном движении по инерции.

Такая картина имеет место для газов, находящихся в обычных условиях. Повышение давления, ведущее к увеличению плотности, может ее существенно изменить.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основные представления

Внутренняя энергия газов, в которых взаимодействие между молекулами происходит лишь во время почти мгновенных соударений, не содержит потенциальной энергии взаимодействия между молекулами. Такие газы мы называем *идеальными* и оправдаем вторичное использование того же термина тем, что докажем справедливость уравнения газового состояния для таких газов.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основные представления

Итак, газообразное вещество представляет собой огромное число мельчайших частиц, пролетающих большие пространства без соударений, затем сталкивающихся, как пара биллиардных шаров, и разлетающихся в разные стороны, уже с другими скоростями, до следующего соударения. Если последить за одной молекулой газа (разумеется, это можно сделать лишь мысленно), то мы увидим ее то движущейся влево, то вправо, то вперед, то назад.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основные представления

Иногда она будет лететь с большой скоростью, в иных случаях будет двигаться медленно. Ввиду полной хаотичности теплового движения в газе можно утверждать, что молекулы свободного газа, находящегося в тепловом равновесии, будут равномерно распределены в пространстве по плотности. Также несомненно, что во всех направлениях в данное мгновение будут двигаться равные количества молекул. Будут равномерно распределены также и другие случайные события.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основные представления

Скажем, для всех мест будут одинаковы числа молекул, пролетевших без соударения путь от 100 до 200 Å, за секунду наблюдения.

Однако необходимо оговориться: все суждения, высказанные выше, носят так называемый статистический характер. Они справедливы в среднем и справедливы в тем большей степени, чем больше число молекул газа.

Мы утверждаем, например, что число молекул, летящих «вправо» и «влево», будет одинаковым.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основные представления

Разумеется, это не значит, что эти числа будут равны с точностью до единиц. Числа движущихся молекул столь огромны, что при различии указанных чисел не только на единицы, но и на миллионы процентное различие будет ничтожным.

Если многократно «подсчитывать» количество молекул в каком-либо объеме, то при различных подсчетах будут получены несколько отличные числа.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основные представления

Измерения плотности устанавливают среднее значение числа молекул, находящихся в интересующем нас объеме. Если бы возможно было измерять хотя бы с точностью до тысяч молекул, то отдельные измерения незначительно колебались бы около этого среднего значения (незначительно в процентном отношении).

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основные представления

Когда говорят о числе молекул, имеющих такие-то скорости, или движущихся туда-то, или сталкивающихся по такому-то механизму, всегда имеют в виду среднее значение соответствующего числа. Если число молекул газа велико, то отклонения мгновенных значений от средних (они называются **флуктуациями**) будут ничтожными. В сильно разреженных газах флуктуации могут стать значительными.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основные представления

В теории вероятностей доказывается, что среднее по абсолютной величине относительное отклонение плотности газа от среднего числа молекул в единице объема примерно равно $1/\sqrt{n}$, где n – число молекул. Так как в 1 см^3 газа находится $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул, то флуктуация плотности газа в пределах одного кубического сантиметра составит

$$\frac{1}{\sqrt{2,7 \cdot 10^{19}}}$$

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основные представления

т. е. $2 \cdot 10^{-10}$ от средней величины. Ясно, что подобные отклонения находятся за пределами опытного обнаружения.

Так же обстоит дело и со всеми другими свойствами газов, которые определяются средними числами молекул.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основные представления

Зарождение кинетической теории газов восходит к Даниилу Бернулли (1700 – 1788). Существенное развитие кинетическая теория получила в трудах М. В. Ломоносова (1711 – 1765). В XIX в. кинетическая теория газов развивалась Клаузиусом (1822 – 1888), Максвеллом (1831 – 1879) и Людвигом Больцманом (1844 – 1906), трудами которых она и приняла уже современную форму.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Длина свободного пробега

Расстояние, которое молекула проходит между двумя последовательными соударениями (пробег молекулы), является, разумеется, случайной величиной, которая может быть для отдельных молекул иногда и очень маленькой, и очень большой. Однако в силу хаоса в движении частиц среднее значение этой величины для данного состояния газа будет несомненно константой.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Длина свободного пробега

Средняя длина свободного пробега или, коротко, длина пробега l может быть связана со средней скоростью v движения молекул и средним временем между двумя соударениями τ простым соотношением: $l = v\tau$.

Длина пробега молекулы должна зависеть, прежде всего, от числа молекул в единице объема газа. Кроме того, ясно, что чем больше размер молекулы, тем меньше будет свободный пробег.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Длина свободного пробега

Для того чтобы представить себе характер этой связи, рассмотрим цилиндрический объем газа, через который вдоль оси цилиндра движется молекула. Какой путь удастся пройти молекуле?

Молекулы не точки, они имеют размеры, определяющиеся расстояниями, на которых молекулярное взаимодействие становится чувствительным.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Длина свободного пробега

На основании кристаллохимических измерений молекулам с достаточной точностью может быть приписана некоторая форма. На расстояниях, выводящих за пределы «окантовки» молекулы, с точки зрения этой простой геометрической модели силы взаимодействия не действуют. Модель совпадает с истиной, если газ не очень плотный.

Спроектируем молекулы на дно цилиндра, изобразив максимальные сечения.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Длина свободного пробега

Каждая молекула спроектируется по-разному; так как молекул много, средняя площадь сечения будет достаточно точной характеристикой молекулы. Эта средняя площадь сечения σ называется **эффективным поперечником**, или **эффективным сечением** σ молекулы.

На протяжении длины цилиндра столкновение достоверно произойдет, если площадь основания цилиндра будет вся заполнена сечениями молекул.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Длина свободного пробега

Если основание цилиндра 1 см^2 , длина цилиндра l и число молекул в единице объема n , то всего в цилиндре будет nl молекул. Проекция сечений этих молекул закроют дно цилиндра в том случае, если $nl\sigma = 1$. При этих условиях значение l должно быть по порядку величины близко к среднему пробегу молекулы, т. е. $l \approx 1/n\sigma$. Более строгий подсчет, которого мы не приводим, подтверждает эту примерную прикидку.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Длина свободного пробега

В более точной формуле в знаменателе добавляется $\sqrt{2}$:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} .$$

σ – величина постоянная для данного газа.

Значит, длина свободного пробега определяется только плотностью газа; уменьшив плотность, скажем, в 100 раз, мы во столько же раз увеличим длину свободного пробега.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Длина свободного пробега

Для воздуха в нормальных условиях эффективный поперечник σ равен примерно $5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Это прекрасно сходится с известными нам из измерения в кристаллах размерами молекул кислорода и азота. Максимальный размер этих молекул равен $4,3 \text{ \AA}$, а минимальный – немного меньше 3 \AA ; радиус кружка размером $5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ равен 4 \AA .

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

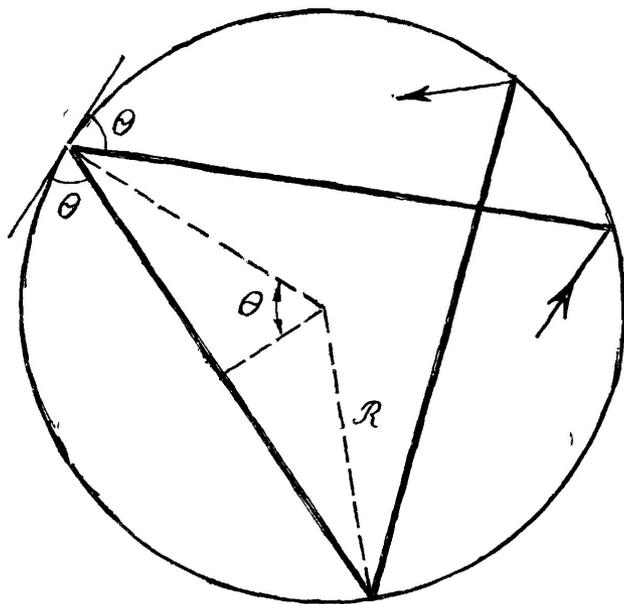
Длина свободного пробега

Размеры молекул, как было сказано выше, определяют из исследований кристаллов. Однако исследование столкновений частиц можно рассматривать как метод установления их эффективного сечения. Такой метод имеет ценность, например, для исследования взаимодействия атомных ядер.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Давление газа.

Средняя квадратичная скорость молекул



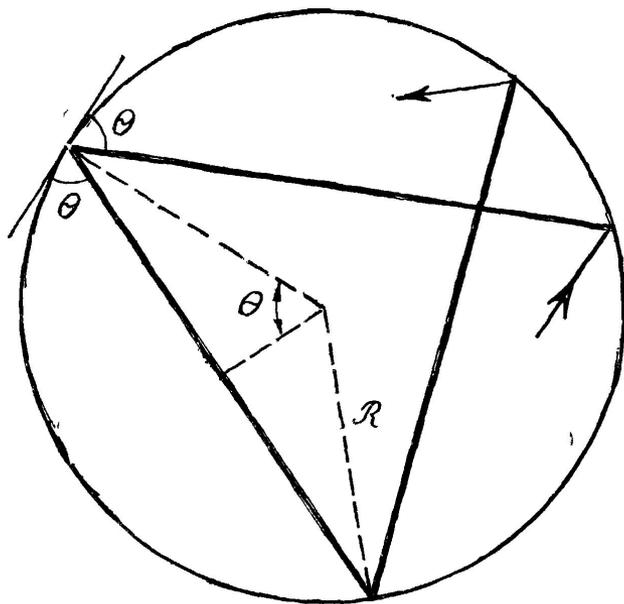
Поставим перед собой задачу: пользуясь упрощенными представлениями о движении и взаимодействии газовых молекул, выразить давление газа через величины, характеризующие молекулу. Молекула

движется прямолинейно и равномерно с некоторой скоростью v , ударяется о стенку сосуда и отскакивает от нее под углом, равным углу падения.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Давление газа.

Средняя квадратичная скорость молекул



Проходя все время хорды одинаковой длины $2R \sin\theta$, молекула наносит стенке сосуда $v/(2R \sin\theta)$ ударов за 1 с. При каждом ударе импульс молекулы меняется на $2mv \sin\theta$. Изменение импульса молекулы за 1 с

будет равно

$$2mv \sin \theta \cdot \frac{v}{2R \sin \theta} = \frac{mv^2}{R}$$

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Давление газа.

Средняя квадратичная скорость молекул

Таким образом, передаваемый молекулами стенкам сосуда импульс не зависит от траектории движения молекул. Если молекула падает на стенку под острым углом, то удары будут частые, но слабые; при падении под углом, близким к 90° , молекула будет наносить стенке удары реже, но зато сильнее.

Изменение импульса при каждом ударе молекулы о стенку дает свой вклад в общую силу давления газа.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Давление газа.

Средняя квадратичная скорость молекул

Можно принять в соответствии с основным законом механики, что сила давления есть не что иное как изменение импульса всех молекул, происходящее за одну секунду: $\frac{mv_1^2}{R} + \frac{mv_2^2}{R} + \dots$ или, вынося постоянный член за скобки,

$$\frac{m}{R} (v_1^2 + v_2^2 + \dots) .$$

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Давление газа.

Средняя квадратичная скорость молекул

Пусть в газе содержится n молекул, тогда можно ввести в рассмотрение средний квадрат скорости молекулы, который определяется формулой

$$\overline{v^2} = \frac{1}{n} (v_1^2 + v_2^2 + \dots)$$

Выражение для силы давления запишется теперь кратко:

$$F = \frac{mn\overline{v^2}}{R}$$

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Давление газа.

Средняя квадратичная скорость молекул

Давление газа мы получим, разделив выражение силы на площадь сферы $4\pi R^2$:

$$p = \frac{mn\overline{v^2}}{4\pi R^3}$$

Заменяя $4\pi R^3$ на $3V$ ($\frac{4}{3}\pi R^3$ - объем шара), получим следующую интересную формулу:

$$pV = \frac{1}{3}mn\overline{v^2}, \text{ или } pV = \frac{2}{3}n \frac{m\overline{v^2}}{2}.$$

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Давление газа.

Средняя квадратичная скорость молекул

Таким образом, давление газа пропорционально числу молекул газа и среднему значению кинетической энергии поступательного движения его молекул.

Сравнение полученного уравнения с уравнением газового состояния показывает, что

$$\mu RT = \frac{2}{3} n \frac{m \overline{v^2}}{2}, \quad \text{то есть} \quad \frac{m \overline{v^2}}{2} = \frac{3 \mu R}{2 n} T.$$

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Давление газа.

Средняя квадратичная скорость молекул

Иначе говоря, средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул прямо пропорциональна абсолютной температуре и больше ни от каких параметров состояния не зависит.

Таким образом, газы, подчиняющиеся закону газового состояния, являются идеальными в том смысле, что приближаются к идеальной модели множества частиц, взаимодействие которых друг с другом не существенно.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Давление газа.

Средняя квадратичная скорость молекул

Кроме того, из этого уравнения следует, что введенное эмпирическим путем понятие абсолютной температуры как величины, пропорциональной давлению разреженного газа, имеет простой молекулярно-кинетический смысл. Абсолютная температура пропорциональна кинетической энергии поступательного движения молекул. $n/\mu = N$ есть число Авогадро – число молекул в одной грамм-молекуле, оно является универсальной постоянной: $N=6,02 \cdot 10^{23}$.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Давление газа.

Средняя квадратичная скорость молекул

Обратная величина $1/N$ будет равна массе атома водорода:

$$m_H = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Универсальной является также величина

$$k = \frac{\mu R}{n} = \frac{R}{N} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К.}$$

Она называется *постоянной Больцмана*. Тогда

$$\frac{m \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} kT$$

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Давление газа.

Средняя квадратичная скорость молекул

Если представить квадрат скорости v^2 через сумму квадратов проекций на оси Декартовой системы координат, $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, то очевидно, что на любую составляющую придется в среднем энергия $\frac{1}{2}kT$.

Эту величину называют энергией, приходящейся на одну степень свободы.

Универсальная газовая постоянная хорошо известна из опытов с газами.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Давление газа.

Средняя квадратичная скорость молекул

Определение числа Авогадро или постоянной Больцмана (выражающихся друг через друга) является относительно сложной задачей, требующей проведения тонких измерений.

Проделанный вывод дает в наше распоряжение полезные формулы, позволяющие вычислять средние скорости молекул и число молекул в единице объема.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Давление газа.

Средняя квадратичная скорость молекул

Так, для среднего квадрата скорости получим

$$\overline{v^2} = \frac{3RT}{mN} = \frac{3RT}{M}$$

где M — молекулярный вес. Корень квадратный из среднего квадрата скорости называют

средней квадратичной скоростью. Она равна

$$v_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \text{ или } v_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}},$$

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Давление газа.

Средняя квадратичная скорость молекул

т. е. прямо пропорциональна корню квадратному из температуры и обратно пропорциональна корню квадратному из молекулярного веса. Легко найдем, что при комнатной температуре молекулы кислорода имеют скорость 480 м/с, водорода — 1900 м/с.

Для числа молекул в единице объема получим следующее простое выражение:

$$\frac{n}{V} = \frac{3p}{mv^2} = \frac{p}{kT}$$

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Давление газа.

Средняя квадратичная скорость молекул

Отсюда следует *закон Авогадро*:

при одинаковых давлениях и температурах все газы содержат одно и то же число молекул в единице объема. Например, при нормальных условиях (давление 1 атм. и температура 0°С) на 1 м³ приходится $2,683 \cdot 10^{25}$ молекул (*число Лошмидта*).

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Внутренняя энергия газа

Свойства одноатомных газов определяются кинетической энергией поступательного движения молекул. Внутренняя энергия атома не сказывается на термодинамике газа. Очевидно, учет внутренней энергии атома может стать нужным лишь в тех случаях, когда газ находится при очень высокой температуре и когда столкновения атомов могут привести к их возбуждению и ионизации. Об этих процессах в свое время мы поговорим подробно.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Внутренняя энергия газа

Тогда внутреннюю энергию одноатомного газа можно вычислить по формуле

$$U = N \frac{m \overline{v^2}}{2}$$

где N — число молекул. Для 1 моля идеального одноатомного газа

$$U = \frac{3}{2} RT,$$

а теплоемкости 1 моля одноатомного газа определяются по формулам: $c_v = \frac{3}{2} R$, $c_p = \frac{5}{2} R$.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Внутренняя энергия газа

Прямая пропорциональность температуре внутренней энергии и соответственно постоянство теплоемкостей одноатомного газа имеют место в довольно широком интервале внешних условий.

У многоатомных газов такая простая картина если и имеет место, то в значительно более узком интервале температур.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Внутренняя энергия газа

Причина заключается в том, что энергия многоатомной молекулы складывается из энергии поступательного движения, энергии вращения и энергии колебания частей молекулы (т.е. атомов, из которых она построена) друг по отношению к другу. Подсчет средней энергии, приходящейся на молекулу, становится довольно сложным.

Оказывается, что энергия молекулы уже не будет линейно зависеть от температуры и, соответственно, теплоемкость газа уже не будет постоянной, не зависящей от T величиной.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Внутренняя энергия газа

Все же обычно удается найти узкий интервал температур, внутри которого теплоемкость газа не зависит от температуры. Это имеет место при таких значениях температуры, при которых средняя энергия молекулы еще недостаточна для того, чтобы соударения молекулы могли привести к изменению ее колебательного состояния, и в то же время эта энергия достаточно велика, чтобы не чувствовался дискретный (квантовый) характер энергии вращения.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Внутренняя энергия газа

Если такой интервал существует, то энергия моля газа и его теплоемкости выражаются следующими простыми формулами:

$$U = 3RT, \quad c_v = 3R, \quad c_p = 4R.$$

Возрастание внутренней энергии и c_v вдвое по отношению к одноатомному газу можно толковать следующим образом. У многоатомной молекулы шесть степеней свободы, в то время как у одноатомной — три.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Внутренняя энергия газа

Увеличение вдвое числа степеней свободы влечет за собой увеличение вдвое внутренней энергии. Конечно, в этом утверждении нет ничего само собой разумеющегося. Однако мы находим подтверждение этой точке зрения, рассматривая газ двухатомных молекул. Поскольку двухатомная молекула—это система из двух материальных точек, то она обладает пятью степенями свободы.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Внутренняя энергия газа

Если действительно внутренняя энергия пропорциональна числу степеней свободы, то для газа двухатомных молекул должны иметь место формулы

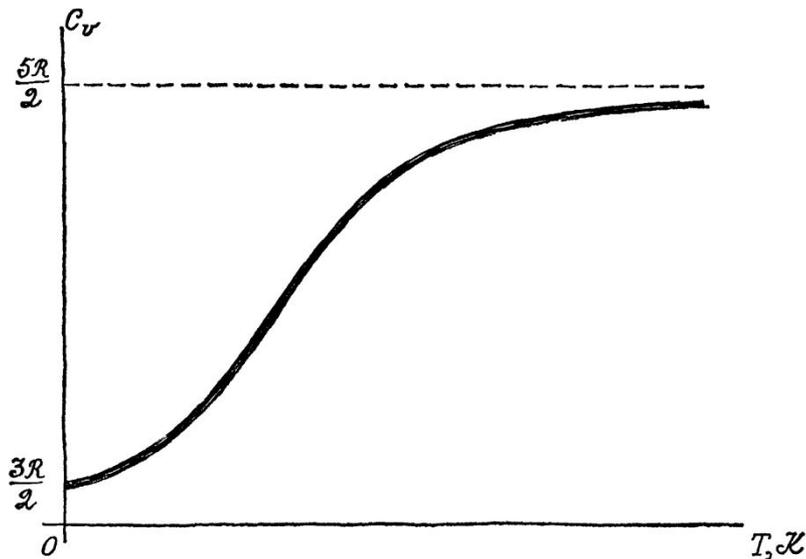
$$U = \frac{5}{2}RT, c_v = \frac{5}{2}R, c_p = \frac{7}{2}R.$$

Опыт показывает, что в диапазоне температур, где теплоемкость остается неизменной, эти формулы хорошо выполняются.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Внутренняя энергия газа

Внутренняя энергия одного моля двухатомного газа при комнатной температуре 300 К будет 1500 кал = 6250 Дж.



Типичный ход кривой теплоемкости в широком интервале температур иллюстрируется рисунком

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Статистическое распределение

Существует множество событий, которые нельзя предугадать. Мы называем их случайными. Рост людей в той или иной популяции; число прохожих, пересекающих определенный перекресток в определенные часы; число выигрышных билетов в тираже займа, пришедшихся на облигации каждой рядовой сотни номеров,— все это примеры случайных событий.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Статистическое распределение

Наблюдая множество однотипных событий, например измеряя рост большого числа людей, подсчитывая число прохожих за минуту в течение многих дней или анализируя число выигрышных билетов для многих тиражей займа, мы можем отчет о подобных наблюдениях оформить в виде так называемых кривых распределения. Если речь идет о росте человека, то данные могут быть обработаны в виде чисел, указывающих, какое число людей имело рост от 1,70 до 1,71 м, от 1,71 до 1,72 м и т. д.

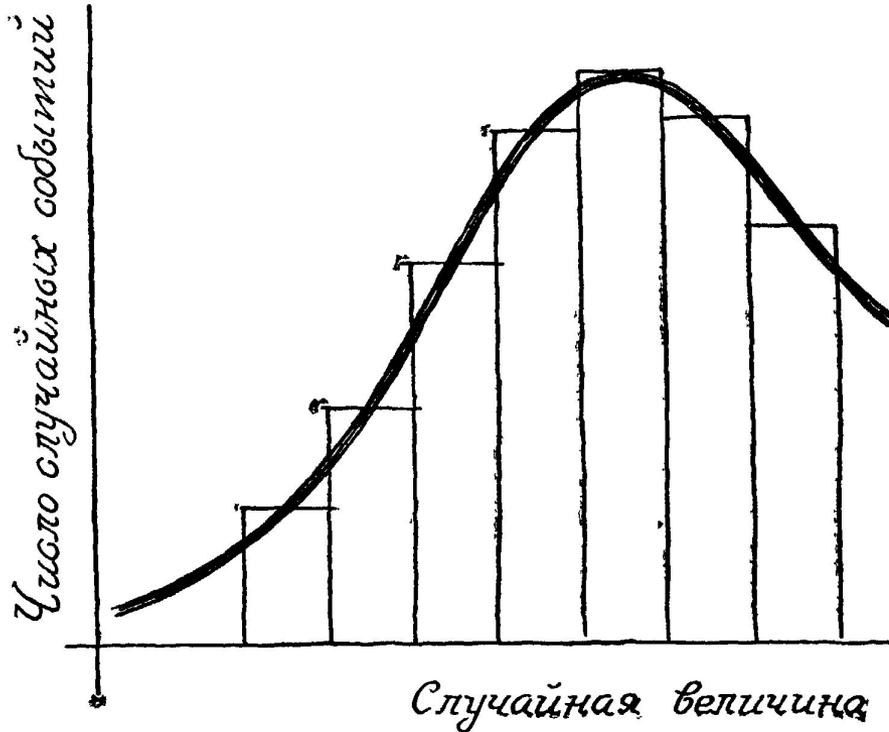
КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Статистическое распределение

Действительно, вероятность обнаружить среди популяции человека точно заданного роста (например, 171,34 см) практически равна нулю. Поэтому имеет смысл говорить лишь о числе людей, рост которых лежит в некотором интервале. Если речь идет об анализе выигрышных таблиц, то кривая распределения может быть построена на основании данных о числе рядовых сотен облигаций, на которые не пришелся ни один выигрыш, на которые пришелся один выигрыш, два выигрыша и т. д.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Статистическое распределение

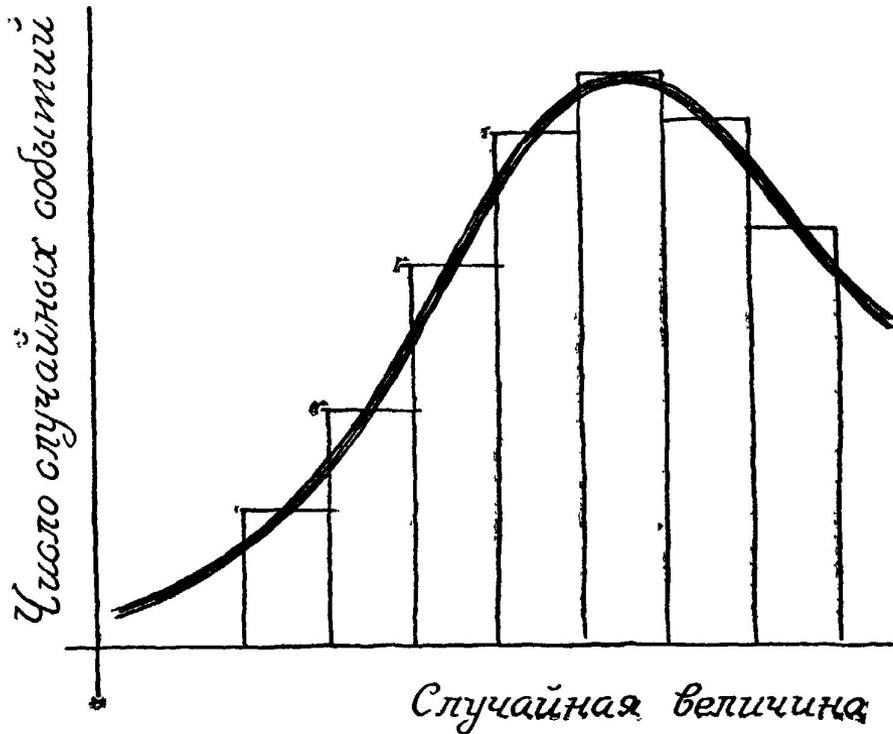


Если построить график, по горизонтальной оси которого отложена случайная величина (рост, число прохожих, число выигрышей), а по вертикальной оси отложить число случайных

событий (число людей, рост которых лежит в заданном интервале, количество случаев данного числа выигрышей на сотню номеров и т. д.),

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Статистическое распределение



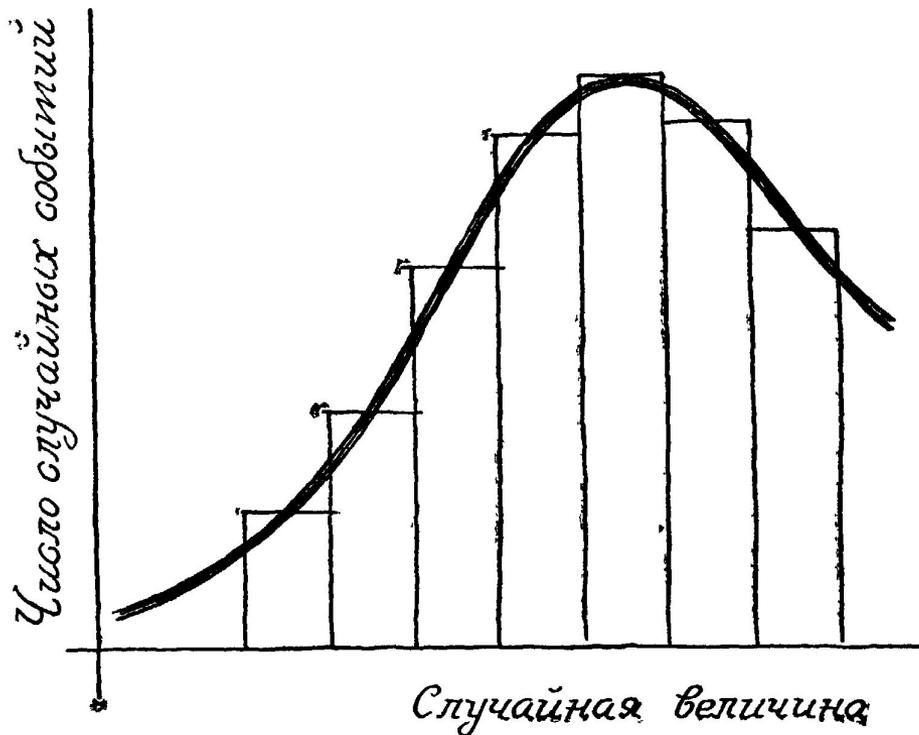
то полученная кривая и будет кривой распределения. Кривая проведена через средние точки верхних оснований прямоугольников.

Каждый прямоугольник

имеет площадь, численно равную числу случаев, при которых осуществлялось случайное событие для величины, лежащей в данном интервале.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Статистическое распределение

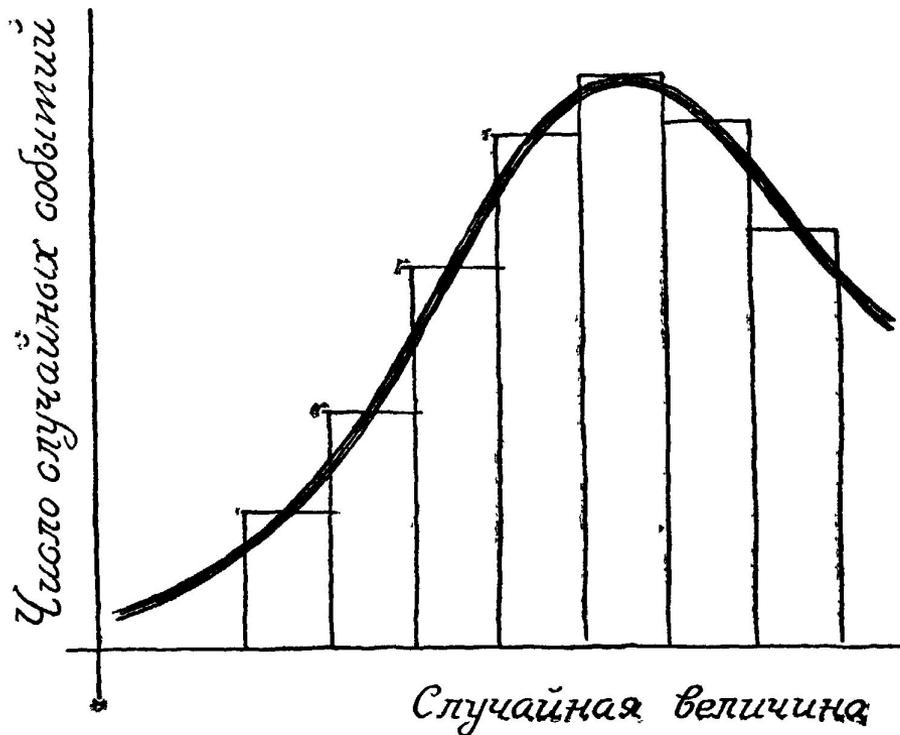


Замечательной особенностью кривых распределения является их воспроизводимость. Построив кривые распределения, анализирующие рост людей для ряда лет, мы

убедимся в их полном подобии.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Статистическое распределение

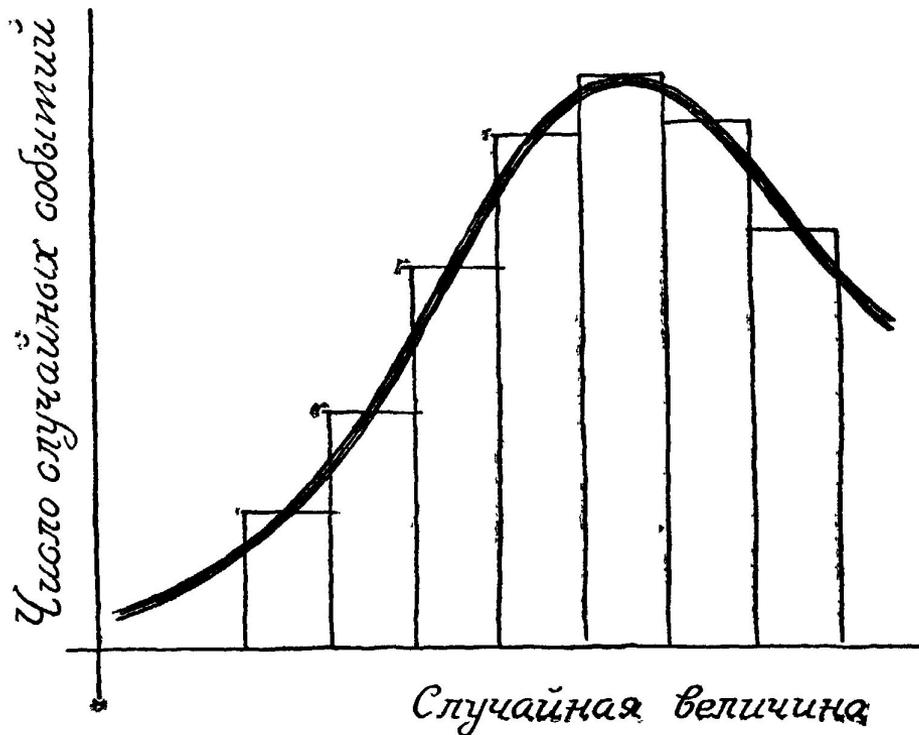


Мы не найдем этого подобия, если будем изучать кривые распределения роста, построенные на основании небольшого числа измерений. Если же увеличивать

материал, положенный в основу построения каждой кривой, то кривые разных лет будут становиться все более и более похожими.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

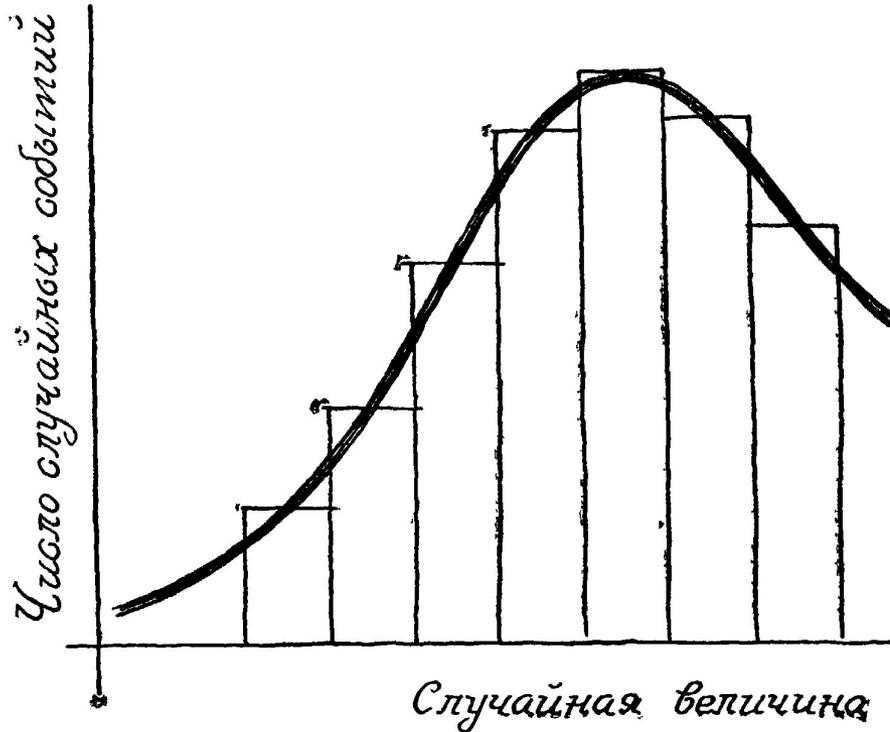
Статистическое распределение



Такое положение дел имеет место для кривых распределения любых событий, если только они случайны и условия полученных кривых распределения не изменились.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Статистическое распределение



Закон распределения той или иной величины, выполняющийся тем лучше, чем для большего числа событий построена каждая ордината кривой, носит название

статистического закона.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Статистическое распределение

Знание кривой распределения, разумеется, не поможет нам предугадать номер лотерейного билета, который выиграет в следующем тираже. Однако можно сказать, какова будет доля рядовых сотен номеров, на которые выпадает один выигрыш. Это предсказание будет тем точнее, чем большее число номеров облигаций будет привлечено для анализа.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Статистическое распределение

Огромное число молекул, приходящееся на самый малый объем вещества, делает особенно точным всякого рода статистические предсказания поведения молекул. Кривая распределения той или иной случайной величины, построенной для молекул вещества, будет воспроизводиться с огромной точностью по той причине, что каждому «прямоугольничку» кривой распределения соответствуют миллиарды молекул.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Закон Больцмана

Некоторые представления о распределении молекул сразу же следуют из хаотичности теплового движения. Это относится к распределению молекул по направлениям скоростей или к распределению молекул по объему для случая, когда на газ не действуют какие-либо силы. Однако имеется множество случаев, для которых заранее не очевидны следствия допущения о хаотичности теплового движения.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Закон Больцмана

Прежде всего, возникает вопрос о распределении молекул по величинам скоростей. Каков процент быстрых, средних по скорости, медленных молекул? Далее, может встать задача: найти, как изменится равномерное распределение молекул по плотностям при внесении газа в поле сил, скажем, в поле тяжести, или в электрическое или магнитное поле, если молекулы обладают электрическими или магнитными свойствами.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Закон Больцмана

На эти и подобные вопросы отвечает закон Больцмана, который можно вывести, используя аппарат теории вероятностей.

Рассмотрим небольшой объем пространства — кубик со сторонами Δx , Δy , Δz , построенный в точке x , y , z . Пусть в этом кубике находится значительное число молекул. Среди них мы отберем те, которые имеют компоненты скорости, лежащие в пределах от v_x до $v_x + \Delta v_x$, от v_y до $v_y + \Delta v_y$ и от v_z до $v_z + \Delta v_z$.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Закон Больцмана

Величины Δv_x , Δv_y , Δv_z таковы, чтобы в указанном интервале скоростей находилось большое количество молекул. Это нужно для того, чтобы к этим малым объемам можно было применять законы статистической физики (физически бесконечно малые объемы). В дальнейшем будем говорить о таких молекулах, что они обладают координатами *ОКОЛО* x , y , z и скоростями *ОКОЛО* v_x , v_y , v_z .

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Закон Больцмана

Еще раз подчеркнем, что говорить о количестве молекул, обладающих *точно* заданной скоростью, нельзя, так как вероятность встретить такую молекулу бесконечно мала. Так как кинетическая энергия молекулы определяется значением скорости, а потенциальная энергия молекулы во внешнем поле зависит от координат молекулы в пространстве, то все выделенные нами молекулы имеют практически одну и ту же энергию ε .

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Закон Больцмана

Закон Больцмана дает общее выражение для числа молекул, обладающих координатами около x, y, z и скоростями около v_x, v_y, v_z ; это число равно

$$\Delta n = A e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Delta x \Delta y \Delta z \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$$

здесь A — постоянная, которая может быть найдена для конкретной задачи, T — абсолютная температура и k — постоянная Больцмана.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Закон Больцмана

Энергия, входящая в экспоненту, является суммой кинетической энергии поступательного движения молекулы и ее потенциальной

энергии во внешнем поле: $\frac{mv^2}{2} + U$. Поэтому

$$\Delta n = A e^{-\frac{1/2mv^2}{kT}} \Delta x \Delta y \Delta z \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$$

Формула распространяется и на случай, когда молекула обладает и другими формами энергии, например вращательной или колебательной.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Закон Больцмана

Тогда эти составляющие энергии надо внести в ε .

Закон Больцмана, или, как еще говорят, *распределение Больцмана*, показывает, что наибольшей энергии соответствует наименьшее число частиц, скорости и координаты которых лежат в заданном интервале.

Закон Больцмана мы применим для решения двух важных вопросов, касающихся распределения частиц с высотой и распределения молекул по скоростям.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение частиц по высоте в поле тяжести

Если в жидкости находятся в большом количестве маленькие частички, более тяжелые, чем жидкость, и не растворяющиеся в ней, то на первый взгляд может показаться, что рано или поздно эти частицы должны опуститься на дно. Это, однако, неверно,- так было бы, если бы отсутствовало тепловое движение.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение частиц по высоте в поле тяжести

Действительно, сила тяжести тянет частицы вниз, однако хаотическое тепловое движение, являющееся неотъемлемым свойством любых частиц, будет непрерывно препятствовать действию силы тяжести. Частица движется вниз, но по дороге может испытать столкновение, которое отбросит ее кверху; опять начнется движение вниз и опять столкновение может отбросить частицу вверх или в сторону.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение частиц по высоте в поле тяжести

Если какой-то частице удалось добраться до дна сосуда, то зато случайными ударами другая частица может быть поднята со дна и случайными толчками может быть доведена до высоких слоев жидкости. Вполне понятно, что в результате установится некоторое неравномерное распределение частиц. В верхних слоях частиц будет меньше, ближе ко дну сосуда — больше всего.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение частиц по высоте в поле тяжести

Чем тяжелее частицы и чем меньше температура, тем больше будет «прижато ко дну» распределение частиц по высоте.

Количественная сторона этого интересного явления, которое имеет место для любых частиц, расположенных в поле тяжести (молекул газа или частиц эмульсии, взвешенных в газе или жидкости), освещается законом Больцмана.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение частиц по высоте в поле тяжести

Экспоненциальный множитель в формуле распределения Больцмана перепишем в виде

$$e^{-\frac{mv^2}{kT}} e^{-\frac{mgh}{kT}};$$

вместо потенциальной энергии тяготения U мы подставили ее выражение mgh . Нас интересует число всех молекул (любых скоростей), находящихся на высоте между h и $h+\Delta h$.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение частиц по высоте в поле тяжести

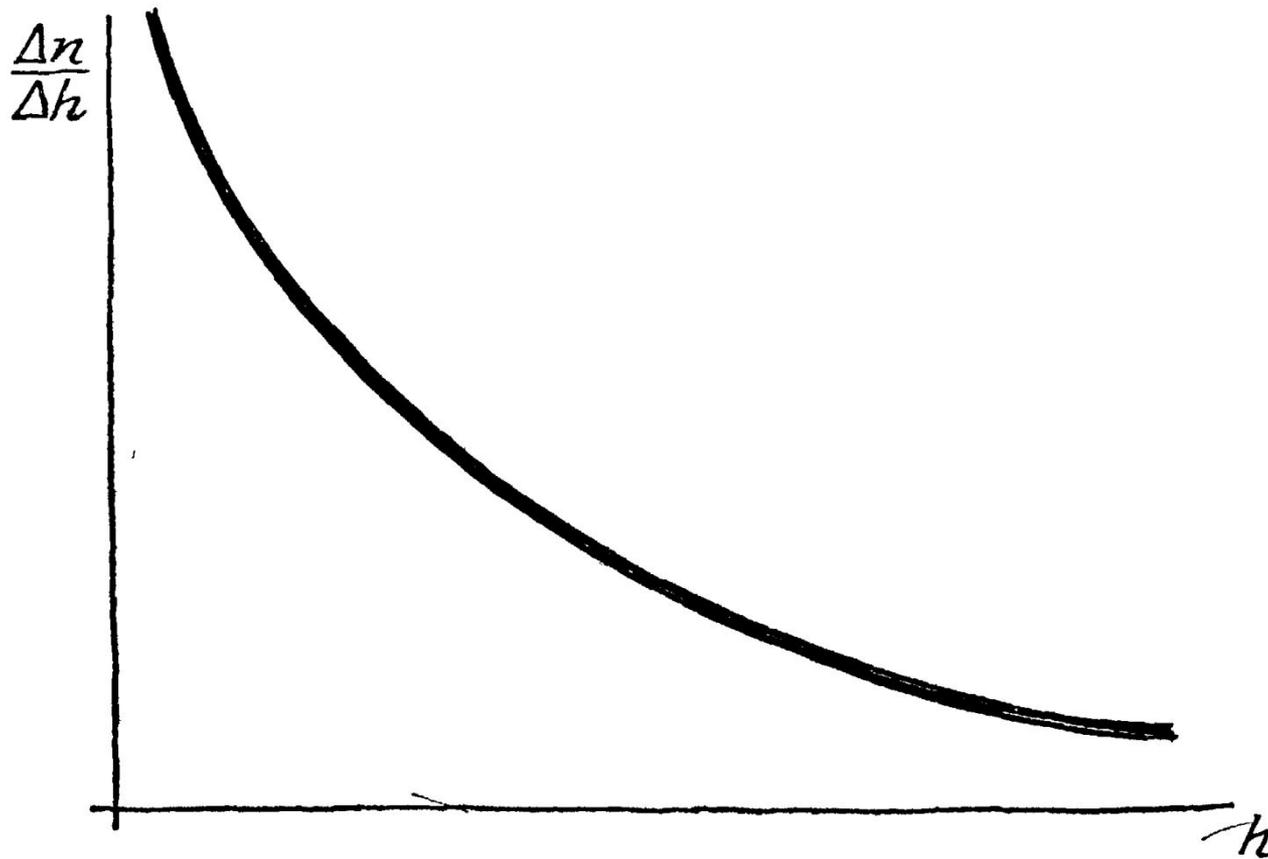
Оно будет равно

$$\Delta n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} \Delta h$$

Здесь коэффициент пропорциональности n_0 по смыслу есть не что иное, как удельное число частиц при $h=0$. Закон убывания частиц с высотой показан на следующем слайде.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение частиц по высоте
в поле тяжести



КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение частиц по высоте в поле тяжести

Вид формулы показывает справедливость утверждения, сделанного выше: чем больше масса частиц и чем меньше температура, тем быстрее падает кривая. Из формулы видно также, что быстрота убывания зависит от ускорения силы тяжести. На разных планетах частицы должны быть по-разному распределены с высотой.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение частиц по высоте в поле тяжести

Согласно приведенной формуле какое-то (пусть очень малое) число молекул имеется на любой высоте над поверхностью Земли. Это значит, что молекулы могут удаляться от Земли, улетать в мировое пространство, так как не исключено, что случайными столкновениями то та, то другая молекула получит скорость 11,5 км/с, достаточную, как известно, для ухода из сферы земного притяжения.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение частиц по высоте в поле тяжести

Можно поэтому сказать, что Земля постепенно теряет свою атмосферу. Однако оценки скорости рассеяния атмосферы показывают, что она ничтожно мала. За все время существования Земли было потеряно ничтожное количество воздуха. Другое дело на Луне, где скорость преодоления притяжения равна ~ 2 км/с. Такая небольшая скорость достигается молекулами с большой легкостью, поэтому на Луне нет атмосферы.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение частиц по высоте в поле тяжести

Формула убывания числа частиц с высотой может быть записана для плотности газа или для давления газа. Так как давление газа пропорционально числу частиц в единице объема, то формулу можно переписать в виде

$$p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

Здесь p_0 – давление на нулевом уровне. Эту формулу называют **барометрической**.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение молекул по скоростям

Распределение молекул по скоростям, выведенное впервые теоретическим путем выдающимся английским физиком Максвеллом, можно рассматривать как следствие закона Больцмана.

Число молекул, скорости которых лежат в интервале от v_x до $v_x + \Delta v_x$, от v_y до $v_y + \Delta v_y$ и от v_z до $v_z + \Delta v_z$, будет согласно закону Больцмана равно

$$\Delta n = C e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$$

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение молекул по скоростям

Подразумевается, что мы интересуемся распределением скоростей в небольшом объеме газа, а распределение молекул по координатам учитывается постоянным множителем C , который сейчас не представляет для нас интереса.

Формула учитывает распределение молекул как по величинам, так и по направлениям скоростей. Однако распределение по направлениям нам известно. Ведь числа молекул, летящих в том или ином направлении, должны быть одинаковы при полном хаосе в их движении.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение молекул по скоростям

Нас интересует число всех молекул, независимо от их направления, имеющих скорость от v до

$v + \Delta v$, где $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$.

Если построить трехмерный график, по осям которого откладывать проекции скоростей молекул v_x , v_y , v_z , разбить мысленно это пространство на бесконечно малые кубики объема $\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$, то можно наглядно представить распределение скоростей молекул в виде чисел молекул, приходящихся на один кубик.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение молекул по скоростям

Формула Больцмана и дает нам число молекул для каждого из кубиков. Однако из формулы, также видно, что число молекул будет одинаковым для всех кубиков, попадающих внутрь шарового пояса с радиусом от v до $v+\Delta v$, ведь в экспоненциальный множитель формулы входит лишь абсолютное значение скорости. Число молекул, обладающих скоростями в пределах от v до $v+\Delta v$, будет пропорционально объему шарового слоя, т. е. $4\pi v^2 \Delta v$.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение молекул по скоростям

Таким образом, если число молекул, заключенных в одном кубике, равно

$$C e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$$

то число молекул, заключенных в шаровом поясе, т. е. обладающих скоростями в пределах от v до $v+\Delta v$, представится формулой

$$\Delta n = C e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 \Delta v .$$

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение молекул по скоростям

Какой же характер имеет эта зависимость? При $v=0$ и $v=\infty$ число молекул обращается в нуль. Ясно, что кривая должна обладать максимумом. Обычными правилами найдем максимум множителя при Δv . Беря производную от этого выражения и приравнивая ее нулю, получим

$$\frac{d}{dv} \left(e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \right) = 0,$$

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение молекул по скоростям

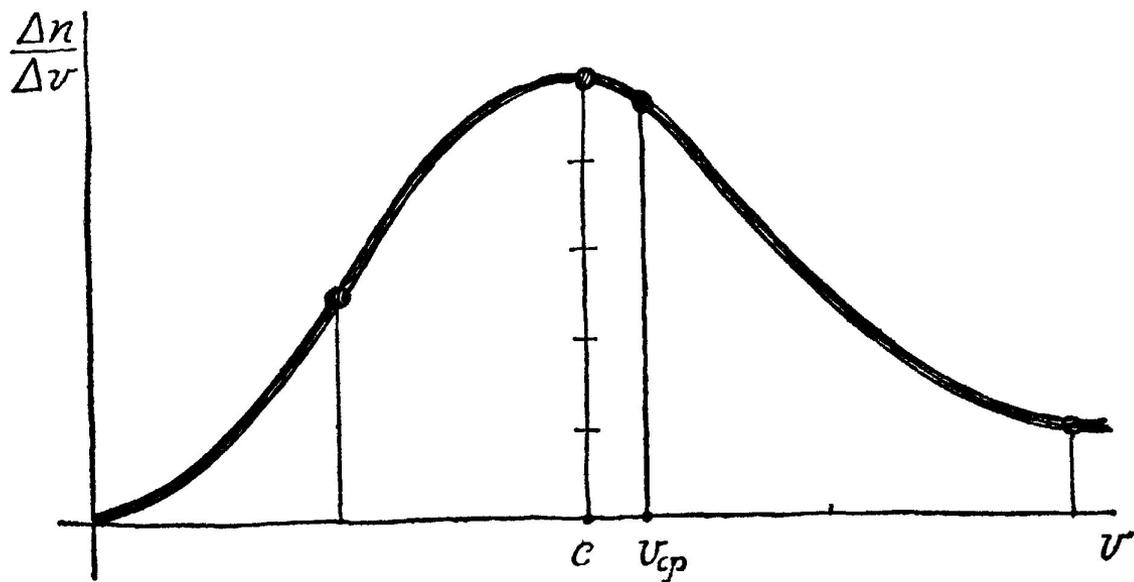
Откуда значение скорости, при которой функция распределения имеет максимум, равно

$$c = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Что же это за скорость? Так как по оси ординат кривой распределения отложено число молекул, имеющих скорость v , то c является неким рубежом: молекулы, движущиеся со скоростями как большими, так и меньшими c , встречаются реже молекул, движущихся со скоростью c .

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение молекул по скоростям



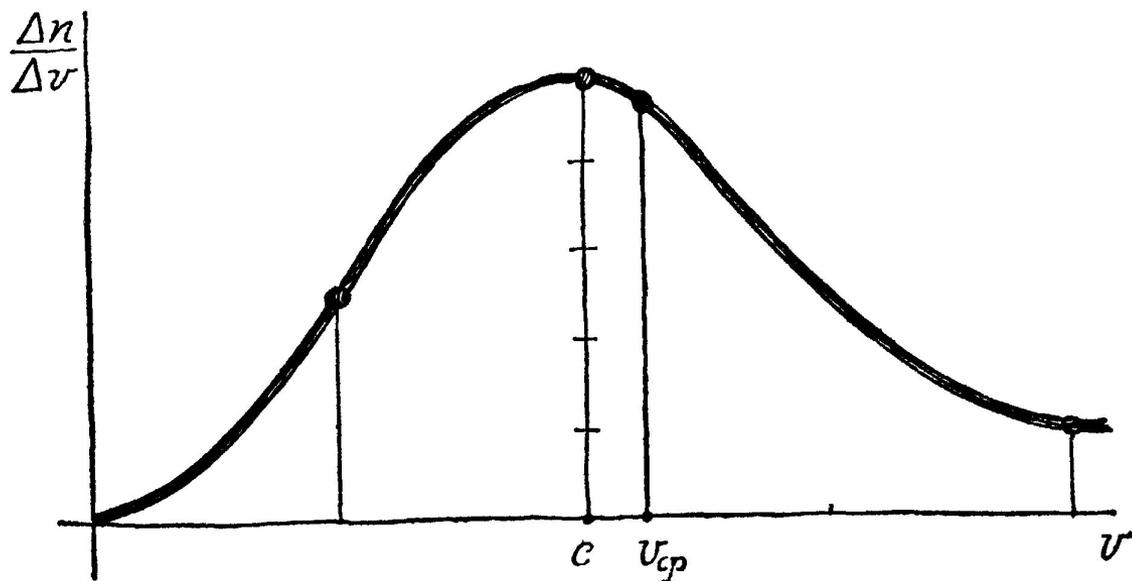
Эта скорость называется наиболее вероятной, Кривая распределения молекул газа по

скоростям (распределение Максвелла) приведена на рисунке.

Полезно сопоставить формулы наиболее вероятной скорости и средней квадратичной:

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Распределение молекул по скоростям



$$c = \sqrt{\frac{2kT}{m}};$$

$$v_{cp} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Средняя скорость больше вероятной. Причина ясна из вида кривой распределения: так как кривая распределения уходит далеко вправо, то туда же сдвинуты и средние значения скорости.⁸⁹

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Необратимые процессы с молекулярной точки зрения

Наибольшей вероятностью обладает группа таких состояний, в которых молекулы размещены «равномерно». Всякое отклонение от «равномерности», любое отклонение от беспорядочности в распределении молекул по местам и скоростям влечет за собой уменьшение вероятности состояния. Это замечание позволит нам понять молекулярно-кинетический смысл необратимости реальных процессов.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Необратимые процессы с молекулярной точки зрения

Второе начало термодинамики для необратимых процессов, т.е. закон возрастания энтропии в теплоизолированных системах, представляет собой обобщение опытного факта невозможности ряда процессов. Так, тепло не может без компенсации переходить от холодного тела к нагретому, тело не может приобрести кинетическую энергию только за счет убыли внутренней энергии окружающей среды, газ может самопроизвольно расшириться, но не сжаться.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Необратимые процессы с молекулярной точки зрения

Необратимые процессы – особенность молекулярных явлений. В чисто механическом явлении, т. е. процессе без трения, процесс всегда можно повернуть вспять. Маятник при движении вправо проходит в обратном порядке все те состояния, которые проходились при движении влево; бильярдный шар, отскочивший от борта, если на пути его поставить упругую стенку, отскочит от нее и повторит в обратном порядке весь путь, который был пройден «туда».

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Необратимые процессы с молекулярной точки зрения

Полная равноценность «туда» и «обратно» очевидна для чисто механических процессов. Почему же свойства обратимости нет у молекулярных процессов, которые мы рассматриваем как совокупность механических движений молекул? Причина лишь одна. Во всех необратимых процессах вероятность состояния возрастает. Осуществить обратимый процесс в принципе возможно, однако при наблюдении в те времена, которыми располагает человек, такой процесс практически невероятен.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Необратимые процессы с молекулярной точки зрения

Это нетрудно показать для любого из необратимых процессов. Тепло переходит от тела нагретого к холодному, но не наоборот. В случае газообразных тел такой процесс можно наглядно представить как перемешивание быстрых молекул с медленными. Обратный процесс не может происходить по закону случая, так как он представлял бы собой сортировку быстрых и медленных молекул, т.е. переход к более упорядоченному состоянию.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Необратимые процессы с молекулярной точки зрения

По той же причине мы довольно быстро перемешаем лопатой два мешка с разным зерном. Однако можно продолжать перемешивать содержимое этих двух мешков веками, но зерна не разделятся так, чтобы сверху оказались частицы одного сорта, а снизу другого. А ведь число зерен в мешках неизмеримо меньше числа молекул в кубическом миллиметре вещества.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Необратимые процессы с молекулярной точки зрения

Нетрудно понять также полную невероятность явления, обратного самопроизвольному расширению газа. Если в ящике с перегородкой слева газ, а справа вакуум, то через малое время обе части ящика равномерно заполнятся газом. В принципе может случиться, что молекулы соберутся обратно все вместе в левой части ящика. Однако вероятность такого события будет крайне мала. Величина ее подсчитана нами, это $(1/2)^N$.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Необратимые процессы с молекулярной точки зрения

Какой бы необратимый процесс мы ни захотели подвергнуть рассмотрению, результат будет всюду одинаков: каждый необратимый процесс связан с возрастанием вероятности состояния.

Итак, имеются две величины, которые возрастают при необратимых процессах: это энтропия S и термодинамическая вероятность состояния W .

Представляется естественным, что эти две физические величины должны быть связаны.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Необратимые процессы с молекулярной точки зрения

Наличие такой связи было показано Больцманом. Формула, которая была им указана, имеет вид $S = k \ln W$. Энтропия пропорциональна логарифму термодинамической вероятности состояния.

Таким образом, второе начало термодинамики приобретает еще одну формулировку: в обратимых процессах вероятность состояния не изменяется, в необратимых процессах (речь идет о замкнутых системах) вероятность состояния возрастает.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Флуктуации. Границы применения второго начала

Любое физическое свойство будет неизменным, если не меняется распределение молекул по местам и скоростям. В принципе молекулы вещества могут менять со временем характер распределения. Однако мы только что указали, что среди всех распределений наиболее вероятные выделяются столь резко, что отклонения от них надо рассматривать как весьма редкие события.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Флуктуации. Границы применения второго начала

Физические характеристики, соответствующие этому наиболее вероятному распределению, можно назвать *средними характеристиками*. Отклонение измеренной физической характеристики от ее среднего значения для систем с большим числом молекул практически невозможно обнаружить. Так обстоит дело, когда физические свойства изучаются для объемов, в которые входит большое число молекул.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Флуктуации. Границы применения второго начала

Если же число частиц в системе становится небольшим, то оказывается возможным наблюдение и более редких распределений молекул по местам и скоростям. Этим более редким распределениям будут соответствовать значения физических характеристик, отличные от средних. Эти отклонения физических характеристик от их средних значений, проявляющиеся в системах с относительно малым числом частиц, носят название *флуктуации*.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Флуктуации. Границы применения второго начала

Температура и давление, теплоемкость и теплопроводность — любые свойства частей тела, содержащих малые числа молекул, подвержены флуктуациям около средних значений. К этому же вопросу мы можем подойти несколько с другой стороны.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Флуктуации. Границы применения второго начала

Если в газовой среде поместить подвешенное на тонкой нити маленькое зеркальце, то с макроскопической точки зрения давление газа, действующее на зеркальце, не может проявиться: силы, действующие со всех сторон, одинаковы. С молекулярной точки зрения в принципе изменения импульса, происходящие от удара молекул о зеркальце, не обязательно должны уравниваться для различных участков его поверхности.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Флуктуации. Границы применения второго начала

Легкое зеркальце может прийти во флуктуационные колебания. Как говорилось выше, на одну степень свободы движения любой частицы (молекулы, броуновской частицы) приходится энергия теплового хаотического движения, равная $\frac{1}{2}kT$. Эта энергия и приходится в среднем на зеркальце. С другой стороны, работа вращения нити на угол $\Delta\varphi$ равна $M\Delta\varphi$.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Флуктуации. Границы применения второго начала

Поэтому отклонения на угол, равный по порядку величины $\Delta\varphi \approx \frac{kT}{M}$, будут осуществляться достаточно часто.

Такие флуктуации действительно наблюдаются и их измерение может быть использовано для опытного определения константы Больцмана и, следовательно, числа Авогадро.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Флуктуации. Границы применения второго начала

Флуктуационные явления ограничивают точность измерений. Стрелка, зеркальце или другая часть показывающего прибора подвержены флуктуациям. Для комнатной температуры предел погрешности в единицах энергии лежит около 10^{-20} Дж. Во многих приборах мы не достигли еще этого предела, однако в лучших измерительных устройствах этот предел уже достигнут.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Флуктуации. Границы применения второго начала

Флуктуации ограничивают применимость второго начала термодинамики. Во флуктуационных колебаниях наблюдаются процессы, в которых система переходит от более вероятного состояния к менее вероятному, т.е. энтропия уменьшается.

Прекрасной иллюстрацией может служить броуновское движение. В этих опытах мы наблюдаем флуктуации давления в небольшом объеме, приходящемся на частицу.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Флуктуации. Границы применения второго начала

Благодаря этим случайным колебаниям давления частица может быть, например, подброшена вверх. Однако движение против силы тяжести требует работы. В данном случае эта работа произошла за счет теплового хаотического движения молекул, т.е. за счет одной лишь внутренней энергии вещества, в полном противоречии со вторым началом термодинамики.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Флуктуации. Границы применения второго начала

Несмотря на то, что в отдельных малых объемах будут иногда происходить явления с уменьшением энтропии, т.е. противоречащие второму началу, вся система в целом всегда будет подчиняться этому закону. Благодаря случайности событий число процессов, идущих за счет внутренней энергии, будет таким же, как и число процессов, идущих в обратном направлении.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Флуктуации. Границы применения второго начала

Можно строго показать, что невозможны какие бы то ни было попытки «отбора» происходящих в отдельных малых объемах процессов, идущих с нарушением второго начала, для создания вечного двигателя второго рода.

Второе начало термодинамики имеет ограничение и с «противоположного конца».

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Флуктуации. Границы применения второго начала

Кроме того, что оно неприменимо для систем с очень малым числом частиц, оно теряет справедливость для систем с бесконечно большим числом частиц, а именно для вселенной или для любой ее бесконечно большой части. Как было выяснено выше, сущность второго начала термодинамики заключается в том, что количество равновесных состояний подавляюще велико по сравнению с числом неравновесных распределений.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Флуктуации. Границы применения второго начала

Однако для вселенной, состоящей из бесконечно большого числа частиц, это утверждение теряет свой смысл. Действительно, как число равновесных состояний, так и число неравновесных состояний становятся бесконечно большими. Вследствие этого для вселенной в целом нельзя говорить о различных по вероятности состояниях.