vážnych polôh, ktoré sa posunujú, molekuly plynov nekonajú už nijaké periodické pohyby. Molekuly plynu sa pohybujú síce rôznymi rýchlosťami a vo všetkých možných smeroch, ale rovnomerne a priamočiaro tak dlho, kým náraz na pevnú prekážku alebo zrážka s inou molekulou ich rýchlosť a smer náhle nezmení.

Príčiny tohto kvalitatívneho rozdielu medzi pohybom molekúl v kondenzovanom, t. j. v pevnom alebo kvapalnom skupenstve, a pohybom v plynnom skupenstve spočíva v okolnosti, že plynné skupenstvo je obyčajne skupenstvo veľmi zriedené. Z pomeru merných hmotností plynov na jednej strane a látok pevných a kvapalných na druhej strane vyplýva, že v plynnom stave napríklad za obyčajnej teploty a tlaku je počet molekúl v objemovej jednotke 1 000 až 10 000 ráz menší ako v stave kondenzovanom. Poväčšine malý počet molekúl v objemovej jednotke plynu znamená, že molekuly plynu sú v časovom priemere pomerne ďaleko od seba. To má za následok, že tzv. medzimolekulové sily, ktoré na molekuly pevných látok a kvapalín stále účinkujú a nútia ich ku kmitavým pohybom, na molekuly plynu účinkujú vždy len po veľmi krátky čas, len v priebehu ich zrážky so stenou alebo s inou molekulou, takže už nemôžu vyvolať kmitavý pohyb.

Pomocou tepelného pohybu molekúl Brownov pohyb možno vysvetliť veľmi jednoducho. Jeho príčinou sú náhodilé zrážky pevnej, v kvapaline alebo v plyne sa vznášajúcej čiastočky s molekulami prostredia. Nárazy molekúl na väčšiu čiastočku sa, pravda, neprejavia, lebo na takúto čiastočku naráža stále veľký počet molekúl skoro súčasne a zo všetkých strán, takže ich impulzy aj vo veľmi krátkych časových intervaloch sa navzájom rušia. Keď je však čiastočka dosť malá, aj jej povrch je malý a počet molukúl, ktoré môžu jej pohyb súčasne ovplyvniť, nie je už príliš veľký. V tom prípade môže už ľahšie dôjsť k určitej nesúmernosti nárazov, ktorá sa môže prejaviť tým skôr, že teraz aj hmotnosť čiastočky je malá. Keď vyslovíme ešte predpoklad, že pohyb molekúl prostredia okolo čiastočky je neusporiadaný, t. j. že sa deje vo všetkých možných smeroch a rôznymi rýchlosťami, je jasné, že účinok ich nárazov na pevnú čiastočku sa musí prejaviť v podobe Brownovho pohybu.

Teoretické spracovanie predstavy o tepelnom pohybe molekúl, pomocou ktorej možno veľmi prirodzene vysvetľovať nielen Brownov pohyb, ale aj mnoho iných javov, je pomerne najľahšie a najjednoduchšie pri plynoch; tvorí obsah tzv. *kinetickej teórie plynov*, ktorou sa budeme zaoberať v niekoľkých nasledujúcich článkoch.

10.5. Princíp štatistickej pravdepodobnosti. Predstavme si n rovnocenných, avšak od seba rozoznateľných elementov, napr. n rovnakých, avšak rôznofarebných alebo rôznymi číslami označených gúľ. n takýchto od seba rozoznateľných elementov rozdeliť do k oddelení tak, aby v i-tom oddelení bolo n_i týchto elementov, možno rôznym spôsobom. Počet možných rozdelení, pri ktorých vždy v i-tom oddelení je n_i elementov, nazýva sa *štatistická pravdepodobnosť* takéhoto rozdelenia. Táto štatistická pravdepodobnosť pri n elementoch a k oddeleniach je zrejme

$$W = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_k!} \tag{1}$$

Aby sme mohli tento výraz ďalej upraviť, budeme predpokladať, že počet elementov n, ako aj ich počet v jednotlivých oddeleniach sú veľké čísla. V tom prípade môžeme písať:

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n \doteq \int_1^n (\ln x)\, \mathrm{d}x \doteq n \ln n - n$$

a pre prirodzený logaritmus štatistickej pravdepodobnosti W dostávame približné vyjadrenie

$$\begin{aligned} \ln W &= n \ln n - n - \sum_{i=1}^{k} (n_i \ln n_i - n_i) = \\ &= n \ln n - \sum_i n_i \ln n_i \end{aligned} \tag{2}$$

Označme relatívnu početnosť elementov v i-tom oddelení w_i, takže bude $w_i = \frac{n_i}{n}$, alebo $n_i = n w_i$ a $\sum_i w_i = 1$.

Potom máme:

$$\begin{aligned} \ln W &= n \ln n - \sum_i n w_i (\ln n + \ln w_i) = \\ &= -n \sum_i w_i \ln w_i \end{aligned} \tag{3}$$

Hľadajme teraz také rozdelenie n elementov do k oddelení, ktoré sa vyznačujú najväčšou štatistickou pravdepodobnosťou. Na túto otázku môžeme dať odpoveď aj bez počítania. Je to zrejme také rozdelenie, pri ktorom v každom z k oddelení je práve $\frac{n}{k}$ elementov. Tento výsledok budeme však hľadať aj pomocou príslušného výpočtu, aby sme si takto zvykli na výpočty zložitejšie. Podmienkou, aby sa určité rozdelenie vyznačovalo extrémnou štatistickou pravdepodobnosťou je, aby sa variácia tejto pravdepodobnosti pri podmienke $\Sigma n_i = n = \text{const}$ rovnala nule. Táto variácia vo všeobecnosti je:

$$\begin{aligned} \delta \ln W &= -n \sum (w_i \delta \ln w_i + \ln w_i \delta w_i) = \\ &= -n \sum (\delta w_i + \ln w_i \delta w_i) = -n \sum \ln w_i \delta w_i \end{aligned}$$

lebo $\Sigma\, \delta w_i = \delta \Sigma w_i = 0$. Pri maximálnej štatistickej pravdepodobnosti je $\delta \ln W = 0$, t. j.

$$\sum \ln w_i \delta w_i = 0$$

pričom

$$\sum \delta w_i = 0$$

Pripočítaním λ-násobku poslednej rovnice k rovnici predchádzajúcej dostávame rovnicu

$$\sum (\ln w_i + \lambda)\, \delta w_i = 0$$

v ktorej všetky variácie δw_i sú ľubovoľne voliteľné okrem jednej, napr. k-tej, lebo $\Sigma \delta w_i = 0$. Keď však volíme λ tak, aby bolo $\ln w_k + \lambda = 0$, budú v tejto rovnici už všetky variácie δw_i ľubovoľne voliteľné. To znamená, že pri maxime štatistickej pravdepodobnosti rozdelenia n elementov do k rovnocenných oddelení pri vhodnej voľbe koeficientu λ pre každé $i = 1, 2, \ldots, k$ je:

$$\ln u_i + \lambda = 0$$

t. j.

$$w_i = \mathrm{e}^{-\lambda} = \mathrm{const} = w$$

Keďže okrem toho $\Sigma\, w_i = 1$, t. j. $kw = 1$, $w = \dfrac{1}{k}$, a teda $n_i = nw_i = nw = \dfrac{n}{k}$, ako sme to správne tvrdili už na začiatku tohto výpočtu.

Budeme teraz hľadať maximálne pravdepodobné rozdelenie n elementov do k oddelení pri určitej vedľajšej podmienke. Budeme predpokladať, že keď sa ktorýkoľvek z n elementov nachodí práve v i-tom oddelení, vyznačuje sa určitou číselne vyjadriteľnou vlastnosťou s hodnotou ε_i, pričom

$$\sum n_i \varepsilon_i = n \sum w_i \varepsilon_i = E$$

a E je konštanta, od rozdelenia elementov do oddelení nezávislá.

Pri maxime štatistickej pravdepodobnosti sú teraz splnené rovnice $\delta \ln W = 0$, $\delta \Sigma\, w_i = 0$, $\delta \Sigma\, n w_i \varepsilon_i = 0$ alebo rovnice

$$\Sigma \ln w_i \delta w_i = 0$$

$$\sum \delta w_i = 0$$

$$\sum \varepsilon_i \delta w_i = 0$$

Pripočítaním λ_1-násobku druhej rovnice a λ_2-násobku tretej rovnice k prvej rovnici dostávame rovnicu

$$\sum (\ln w_i + \lambda_1 + \lambda_2 \varepsilon_i)\, \delta w_i = 0$$

Pri vhodnej voľbe koeficientov λ_1 a λ_2 (variácie δw_i spĺňajú teraz dve podmienky) je posledná rovnica splnená pri akýchkoľvek hodnotách variácií δw_i. Pre relatívnu početnosť w_i máme preto teraz rovnicu $\log w_i + \lambda_1 + \lambda_2 \varepsilon_i = 0$ alebo rovnicu

$$w_i = e^{-\lambda_1 - \lambda_2 \varepsilon_i}$$

Položme $-\lambda_1 = \dfrac{\varphi}{\Theta}$ a $\lambda_2 = \dfrac{1}{\Theta}$. Máme potom:

$$w_i = e^{\frac{\varphi - \varepsilon_i}{\Theta}} \tag{4}$$

a

$$n_i = n w_i = n\, e^{\frac{\varphi - \varepsilon_i}{\Theta}} \tag{5}$$

Konštanty φ a Θ v tejto rovnici sú určené podmienkami $\Sigma w_i = 1$ a $\Sigma n_i \varepsilon_i = E$, pričom poslednú podmienku môžeme písať aj v tvare $\Sigma w_i \varepsilon_i = \dfrac{E}{n} = \varepsilon$. Konštantu φ môžeme z rovnice (4) vylúčiť pomocou prvej podmienky. Sumáciou obidvoch strán tejto rovnice dostávame rovnicu

$$\sum e^{\frac{\varphi - \varepsilon_i}{\Theta}} = \sum w_i = 1$$

takže

$$e^{\frac{\varphi}{\Theta}} = \frac{1}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}}}$$

Rovnica (4) je teda aj

$$w_i = e^{\frac{\varphi}{\Theta}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}}} \tag{6}$$

Konštantu Θ určuje rovnica $\varepsilon = \dfrac{E}{n} = \sum w_i \varepsilon_i$, t. j. rovnica

$$\varepsilon = \frac{\sum \varepsilon_i\, e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\Theta}}} \tag{7}$$

10.6. Rozdelenie molekúl podľa rýchlosti v jednoatómovom plyne. Plyn sa nazýva jednoatómový, keď sú jeho molekuly, ktoré sú vo všeobecnosti súbormi atómov, totožné s atómami plynu. Takými plynmi aj za obyčajnej