

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО**

В. К. Иванов

**ФИЗИКА
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА**

*Рекомендовано федеральным учебно-методическим
объединением в системе высшего образования
по укрупненным группам специальностей
и направлений подготовки
16.00.00 Физико-технические науки и технологии
в качестве учебного пособия для реализации
основных профессиональных образовательных программ
высшего образования по направлению подготовки
бакалавров 16.03.01 Техническая физика*

ПОЛИТЕХ-ПРЕСС
Санкт-Петербургский
политехнический университет
Петра Великого

Санкт-Петербург

2021

ДК 530.1(075.8)
ББК 22.3я73
И20

Р е ц е н з е н т ы:

Доктор физико-математических наук, профессор
Санкт-Петербургского национального исследовательского
Академического университета имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук
А. Н. Ипатов

Доктор физико-математических наук, профессор
Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого
В. В. Козловский

В.К.Иванов **Физика. Молекулярная физика:** учеб. пособие / В.К.Иванов –
СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2021. – 202 с.

Содержание предлагаемого пособия составляет вторую часть лекционного курса по физике для студентов второго семестра обучения для физических направлений подготовки. Последовательность изложения молекулярной физики соответствует современным представлениям о логической структуре этого раздела физики. Отталкиваясь от знания простейших термодинамических законов, изучаемых в школьной программе, первая часть курса посвящена статистическим закономерностям молекулярных систем. Большое внимание уделяется микро и макро распределению молекул по энергиям и скоростям, определению понятий статистического веса, энтропии и обычных параметров газовых систем, таких как температура и давление. Во второй части курса рассматриваются термодинамические свойства идеального и реального газа, фазовые превращения и стационарные процессы переноса. При описании конкретных процессов и равновесных состояний при различных условиях широко используются термодинамические функции.

При создании учебного пособия использован многолетний опыт чтения общего курса физики на физических факультетах и институтах Санкт-Петербургского политехнического университета.

Пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению бакалавриата 011200 «Физика», 140400 «Техническая физика», 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника» и 03.03.07 «Прикладная математика и физика». Пособие может быть также использовано будущими бакалаврами, обучающимися по другим физическим направлениям, начинающими преподавателями, в системах повышения квалификации, в качестве дополнительного учебного пособия для общетехнических образовательных программ

Печатается по решению
Совета по издательской деятельности Ученого совета
Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

© В.К.Иванов, 2021
© Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого, 2021

ISBN 978-5-7422-7347-9

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие.....	5
 <u>Глава 1. Статистические распределения</u>	
1.1. Введение. Термодинамический и статистический подходы.....	7
1.2. Элементы теории вероятностей.....	13
1.3. Распределение молекул газа в сосуде.....	21
1.4. Флуктуации числа молекул в объеме.....	28
1.5. Статистическое распределение. Квазизамкнутость.....	31
1.6. Фазовое пространство. Функция распределения.....	35
1.7. Функция распределения по энергиям.....	41
1.8. Энтропия.....	46
1.9. Закон возрастания энтропии. Обратимые и необратимые процессы.....	52
1.10. Температура.....	56
 <u>Глава 2. Распределение Гиббса</u>	
2.1. Вывод распределения Гиббса.....	62
2.2. Распределение Максвелла по абсолютным значениям скорости.....	66
2.3. Распределение Максвелла по проекциям скорости.....	74
2.4. Экспериментальная проверка распределения Максвелла.....	79
2.5. Распределение Больцмана.....	81
 <u>Глава 3. Термодинамика.</u>	
3.1. Давление. Термодинамическое тождество.....	88
3.2. Работа и количество тепла. Простейшие процессы.....	93
3.3. Теплоемкость.....	101
3.4. Энтропия идеального газа. Теорема Нернста.....	109
3.5. Циклы. Тепловые машины.....	112
3.6. Термодинамическое равновесие и термодинамические функции.....	119
3.7. Связь распределения Гиббса со свободной энергией. Уравнение состояния.....	125
 <u>Глава 4. Реальные газы. Фазовые превращения.</u>	
4.1. Взаимодействие молекул газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса.....	130
4.2. Изотермы Ван-дер-Ваальса.....	136
4.3. Эффект Джоуля-Томсона.....	141
4.4. Получение низких температур и сжижение газов.....	147

4.5. Условия равновесия фаз.....	151
4.6. Фазовые переходы. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.....	157

Глава 5. Явления переноса.

5.1. Длина свободного пробега.....	163
5.2. Общее уравнение переноса.....	169
5.3. Теплопроводность.....	172
5.4. Вязкость.....	177
5.5. Диффузия.....	180

Глава 6. Элементы механики жидкостей.

6.1. Строение жидкостей.....	188
6.2. Идеальная жидкость. Уравнение Бернулли.....	193
6.3. Течение вязкой жидкости.....	197

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие по молекулярной физике представляет собой часть лекционного курса общей физики, читаемого студентам 1-2 годов обучения на физических и инженерно-физических направлениях подготовки. Оно содержит краткое изложение разделов статистической физики и термодинамики на основе методических разработок кафедры экспериментальной физики политехнического университета (СПбПУ). Основные идеи и содержание обновленного курса общей физики широко обсуждались на научно-методических семинарах под руководством профессоров кафедры экспериментальной физики И.П. Ипатовой, В.Ф. Мастерова, Ю.И. Уханова, Ю.В. Шмарцева. Главной целью обсуждений являлась разработка такого курса, в котором изложение каждой темы, с одной стороны отталкивалось бы от знаний, полученных в рамках традиционного школьного курса, с другой стороны опиралось бы на современные представления и понимание физических явлений. Обсуждение подобных вопросов имело большое значение для привлечения студентов в лекционные аудитории и повышения интереса учащихся к изучению курса физики.

В результате произошедших обсуждений были разработаны новые учебные программы по физике для студентов начальных курсов. Также под авторством ведущих профессоров кафедры в начале 2000-х вышел 2-томный курс физики (см ниже [1]), который отражал современный взгляд на изложение основных разделов курса общей физики. Ведущей идеей подготовленного курса физики являлось главенство законов сохранения, поскольку именно они управляют физическими явлениями и процессами, протекающими в природе. В частности, в разделе молекулярной физики эти законы имеют вероятностный статистический характер, что при описании макроскопических систем отражается в установлении распределения Гиббса, и как следствие распределения Максвелла-Больцмана. Основываясь на современном представлении о статистической природе поведения макроскопических тел, термодинамические законы, в частности 1-ое и 2-ое начала термодинамики, оказываются следствием законов сохранения и статистической природы явлений в макротелах.

Автор настоящего пособия по молекулярной физике являлся участником тех семинаров и дискуссий по методике преподавания студентам физических и инженерно-физических направлений подготовки. Поэтому предлагаемый курс во многом созвучен тем основным идеям, звучавшим на семинарских обсуждениях и изложенных в упомянутом учебнике [1]. Построение курса соответствует программе обучения студентов физических специальностей,

при этом предполагается, что в рамках школьной программы они уже знакомы с основами термодинамики и простейшими газовыми законами. Поэтому после краткого повторения основных законов термодинамики и элементов теории вероятностей в пособии рассматривается статистическое описание систем многих частиц. Затем исходя из свойств статистических распределений молекул по энергиям, импульсам и скоростям и введения обычных термодинамических параметров таких, как температура и давление, осуществляется переход к описанию термодинамических процессов в идеальных и реальных газах, а также фазовых переходов и явлений переноса.

Такое построение курса молекулярной физики, как показала практика, успешно формирует общее представление об этом разделе общей физики у студентов, которые при дальнейшем обучении не будут сталкиваться с соответствующими разделами теоретической физики. С другой стороны, для студентов, которые будут более углубленно изучать статистическую физику на старших курсах, предлагаемое пособие послужит хорошим введением.

Предлагаемая литература к разделу Молекулярная физика:

1. И.П.Ипатов, В.Ф.Мастеров, Ю.И.Уханов. “Курс физики”. Том 1. Механика. Термодинамика. Санкт-Петербург. Изд. СПбГТУ, 2001.
2. А.Н. Матвеев “Молекулярная физика”, Высшая школа, 1981.
3. Д.В. Сивухин “Термодинамика и молекулярная физика”, 2-й том курса общей физики. Наука, 1979.
4. И.В. Савельев Курс общей физики, т.1. Механика. Молекулярная физика. 4-ое изд., стер.. СПб: Издательство "Лань". 2005.
5. Берклевский курс физики. Том 5. Авторы: Рейф и др. Статистическая физика. Москва: Изд. «Наука»: Главная редакция физ.-мат. литературы, 1977.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Т.5 Теоретической физики. Наука, 1976.

Глава 1. СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

1.1. Введение. Термодинамический и статистический подходы.

1.1.1. Введение

Молекулярная физика изучает движение больших совокупностей молекул или атомов. В природе мы постоянно сталкиваемся с телами, состоящими из колоссального числа атомов и молекул. Так в 1 см^3 воздуха при нормальных условиях содержится $2.7 \cdot 10^{19}$ молекул, т.е. концентрация $n = 2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а концентрация молекул в жидкости или твердом теле – $n \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Под *макроскопическими телами* (макроскопические системы) понимаются тела, состоящие из очень большого числа молекул. По латыни *macro* означает большой. Как правило, и размеры таких тел значительно превышают размеры одного атома или молекулы: $\gg 10^{-8} \text{ см}$.

Молекулы или атомы находятся в непрерывном движении. Основные доказательства молекулярного строения вещества были получены в XIX веке. В 1827 г. ботаник Р. Броун растворял цветочную пыльцу (размер частиц $\sim 10^{-4} \text{ см}$) в капле жидкости и наблюдал хаотическое движение пыльцы под микроскопом, являющееся результатом взаимодействия (столкновений) частиц пыльцы с молекулами жидкости. Природа *броуновского движения* была понята в 1905-1906 гг. В работах А. Эйнштейна и М. Смолуховского была разработана молекулярно-статистическая теория броуновского движения. Их теоретические предсказания были проверены экспериментальными исследованиями Ж.Б. Перрена, что окончательно убедило физиков в том, что броуновское движение является следствием теплового движения молекул среды.

Хаотическое движение молекул газа или колебательное движение молекул твердого тела (жидкости) – *тепловое движение*. Энергия, связанная с этим движением – *внутренняя энергия* тела.

Существует два подхода к изучению макроскопических явлений в макротелах:

1) Термодинамика или термодинамический подход – феноменологическое исследование явлений и свойств материальных тел, характеризующихся макроскопическими параметрами: P (давление), V (объем), T (температура) и другими. Основа подхода – *3 начала*, или *принципа*, которые являются обобщением опыта. В этом подходе не выявляются микроскопические механизмы изучаемых явлений. Теплота рассматривается как какое-то внутреннее движение, но при этом не конкретизируется какое.

2) Статистический подход – исходит из микроскопического описания. Для этого вводится представление об атомно-молекулярном строении вещества. В этом случае теплота рассматривается как

проявление беспорядочного движения атомов и молекул. Законы поведения систем с большим числом частиц выводятся из статистических закономерностей.

Оба подхода в разной степени используют молекулярно-кинетическую теорию.

1.1.2. Атомы и молекулы

Известно, что материальные тела состоят из атомов или молекул. Идея об атомах возникла еще в древности (у греков) как гениальная догадка. Но впоследствии о ней, то забывали, то возрождали вновь.

В XVII веке атомистика появляется как научная гипотеза, но законы механики Ньютона для них используются весьма слабо. Преобладают качественные и наивные представления об атомах, например, как о шариках с крючком для объяснения трения в газах.

В дальнейшем молекулярные представления приобретают более отчетливый характер. Д. Бернулли в 1738 г. получил давление газа исходя из молекулярно-кинетической теории. М.В. Ломоносов также внес существенный вклад в молекулярно-кинетические представления. Он выступал против идеи “теплорода”, предсказал существование абсолютного нуля, считал, что причина тепла – вращение молекул.

В первой половине XIX века появились экспериментальные подтверждения гипотезы об атомном строении, исходя из химических исследований. Однако строгое научное развитие термодинамики началось со 2-ой половины XIX века в работах Р.Ю.Э. Клаузиуса, в которых он ввел *I и II начала термодинамики, энтропию*, рассмотрел тепловую смерть Вселенной и многое другое. Далее появились выдающиеся работы Д.К. Максвелла в молекулярной физике, электродинамике, оптике и других областях, а также работы Л. Больцмана. Больцман заложил основы статистической физики, кинетической теории газов, теории излучения и других явлений. В трудах этих великих физиков были заложены основы молекулярно-кинетической теории. И хотя в теории использовались модельные представления о молекулах, как твердых шариков, движение которых подчиняется законам Ньютона и некоторым общим принципам (законам сохранения), эта теория имела успех в объяснении большинства явлений в газах.

До XX века атом рассматривался как неделимая частица, все атомы считались тождественными. После появления квантовой механики выяснилось, что атом – сложная система, состоящая из электронов и ядра и имеющая дискретную энергетическую структуру. Внутренняя энергия атомов рассматривается как возбуждение атомов, причем эта энергия меняется также дискретным образом. Однако при низких температурах атомы становятся подобными твердым шарам, поскольку при низких

температурах кинетической энергии атомов не хватает для их возбуждения в результате столкновений.

Поскольку в дальнейшем будем использовать молекулярно-кинетическую теорию вещества, рассмотрим массы атомов и молекул и единицы их измерения.

1). Массы атомов принято измерять в относительных единицах. *Единичная атомная масса* определяется как 1/12 массы изотопа углерода C^{12} :

$$m_u = \frac{m_{C^{12}}}{12} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \quad (1.1.1)$$

Массы всех остальных атомов и молекул измеряются единицах атомной массы, при этом вводится *относительная молекулярная масса*:

$$\mu_r = \frac{m_{mol}}{m_u} \quad (1.1.2)$$

Обычные значения масс атомов и молекул составляют $m_{mol} \sim (10^{-25} \div 10^{-27}) \text{ кг}$, отсюда относительные молекулярные массы по порядку величины равны $\mu_r \sim 1 \div 10^2$ для атомов и $\mu_r \sim 1 \div 10^5$ для молекул.

2). *Моль* – количество вещества рассматриваемой системы, которая содержит столько же частиц, сколько атомов в 0.012 кг изотопа C^{12} . То есть моль любого вещества содержит всегда одинаковое количество атомов и молекул, это число носит название – *число Авогадро*:

$$N_A = \frac{0.012}{12m_u} = 6.023 \cdot 10^{23} (\text{моль}^{-1}) \quad (1.1.3)$$

Вводя понятие киломоля, значение числа Авогадро становится равным $N_A = 6.023 \cdot 10^{26} (\text{кмоль}^{-1})$, при этом получаем $N_A m_u = 10^{-3}$.

3). *Молярная масса* вещества определяется как произведение массы одной молекулы на число Авогадро:

$$\mu = m_{mol} N_A = \frac{m_{mol}}{m_u} 10^{-3} = 10^{-3} \mu_r \left(\frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right) \quad (1.1.4)$$

Эта величина является одной из основных характеристик вещества, используемой при описании молекулярных процессов.

4). Если число атомов (молекул) равно N , то число молей определяется из соотношения:

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{N \cdot m_{mol}}{N_A \cdot m_{mol}} = \frac{m}{\mu} \quad (1.1.5)$$

5). Оценку размеров атома (молекулы) можно сделать исходя из плотности жидкости или твердого тела, где предполагается, что эти вещества

упакованы достаточно плотно и молекулы расположены близко друг к другу. Так, один киломоль воды (18 кг) занимает объем 0.018 м^3 . Тогда на одну молекулу приходится следующий объем:

$$\frac{V}{N_A} = \frac{0.018}{6.02 \cdot 10^{26}} \approx 30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3,$$

Отсюда линейный размер (радиус) этого пространства, приходящегося на одну молекулу, имеет величину порядка

$$r \sim (30 \cdot 10^{-30})^{1/3} \sim 3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 3 \text{ \AA} (\text{Ангстрем}) = 0.3 \text{ нм} (\text{нанометра}) \quad (1.1.6)$$

Эта величина и принимается за границу оценки радиуса молекулы.

1.1.3. Термодинамика.

Попытки представить описание свойств макротел на основании известных законов движения каждого отдельного атома или молекулы оказываются несостоятельными. Так, применение законов Ньютона предполагает задавать 3 начальные координаты и 3 начальные проекции скорости для каждой молекулы и далее получать их зависимость от времени.

Рассмотрим следующую модель макротела: молекулы – твердые шары, взаимодействуют только при непосредственном столкновении друг с другом (нет сил дальнего действия), а между столкновениями молекулы движутся по прямым траекториям. Положения, т.е. координаты и скорости всех частиц в какой-то момент времени t , дают наиболее полную информацию о системе частиц. Однако вся эта информация необозрима, она превосходит возможности любых технических средств, не говоря уже об ее обработке в процессе изменения во времени. Так в 1 см^3 имеем $2.7 \cdot 10^{19}$ молекул, таким образом, надо запомнить $6 \cdot 2.7 \cdot 10^{19}$ чисел. Если будем фиксировать 10^6 чисел в секунду, то время необходимое для “запоминания” определяется протяженностью в $6 \cdot 2.7 \cdot 10^{13} \text{ с} \approx 5 \cdot 10^6$ лет. Но даже если бы удалось запомнить ее, то малейшая неточность в определении координат (например, при относительной погрешности $\sim 10^{-10}$), привела бы к накоплению ошибки в их определении и через секунду к полной неопределенности дальнейшего развития системы.

Такое динамическое рассмотрение невозможно и бесперспективно: такое описание неосуществимо с технической, непригодно с теоретической и бесполезно с практической точек зрения.

Макроскопическое описание таких многоатомных систем основывается на введении макроскопических параметров, которыми можно характеризовать состояние системы, находящейся в положении равновесия. К таким параметрам относятся *давление* P , *объем* V , *температура* T .

Эксперимент показывает, что свойства газа не зависят от начальных условий. В результате столкновений в системе устанавливается хаотическое движение молекул, и через некоторое время молекулы “забудут” о своих первоначальных скоростях и координатах. Например, пусть газ “втекает” в сосуд через одно отверстие, либо через два (то есть медленнее или быстрее), в любом случае газ через некоторое время придет в одно и то же состояние. Это *состояние равновесия*, это такое состояние, в котором макроскопические характеристики системы (давление P , объем V , температура T) не зависят от времени t .

Термодинамика позволяет найти общие закономерности при установлении равновесия в газах и телах. В ней не делается выводов о скорости приближения тел к равновесию (этим занимается другая наука – *физическая кинетика*), но термодинамика определяет направление протекания процессов, устанавливающих равновесие. В частности, законы сохранения накладывают определенные запреты на некоторые процессы в системах, состоящих из большого числа молекул.

Термодинамика основывается на трех началах.

Первое начало является законом сохранения энергии в применении к явлениям в термодинамике.

Второе начало характеризует направление развития процессов.

Третье начало накладывает ограничения на процессы, утверждая невозможность процессов, приводящих к достижению абсолютного нуля температуры.

Классическая термодинамика возникла в 1-ой половине XIX века после изобретения паровой машины. На первых порах ее основной целью было исследование законов превращения тепла в работу. Ю.Р. Майер, Д.П. Джоуль, Г.Л. Гельмгольц сформулировали *1-ое начало термодинамики*, что, по своей сути, есть обобщение закона сохранения энергии на тепловые процессы:

$$\Delta Q = \Delta U + A, \quad dQ = dU + \delta A. \quad (1.1.7)$$

Суть этого соотношения состоит в следующем: количество передаваемой газу теплоты ΔQ идет на увеличение внутренней энергии газа ΔU и совершаемую им работу A . Внутренняя энергия газа представляет собой сумму кинетических и потенциальных энергий молекул газа, то есть является функцией температуры T и параметров взаимодействия между молекулами.

Элементарная работа, совершаемая газом при изменении объема, определяется, как

$$\delta A = PdV. \quad (1.1.8)$$

где P – давление газа, dV – приращение объема.

Закон сохранения и превращения энергии закрыл проблему создания вечного двигателя первого рода. Вечный двигатель первого рода – это воображаемая непрерывно действующая машина, которая, будучи раз запущенной, совершала бы работу без получения энергии извне. Поэтому его создание неосуществимо в силу первого начала.

В случае, когда в газе можно пренебречь взаимодействием между молекулами или иначе, потенциальная энергия молекул пренебрежимо мала по сравнению с кинетической энергией, мы имеем дело с *идеальным газом*. Для идеального газа было установлено уравнение равновесного состояния, которое связывало основные характеристики системы молекул:

$$PV = \nu RT, \quad (1.1.9)$$

где ν – число молей, определяемое из (1.1.5), T – температура газа, R – газовая постоянная. О единицах всех величин, входящих в (1.1.9), будем говорить позже (см Глава 3). Это *уравнение состояния идеального газа* было первоначально получено с помощью экспериментальных газовых законов, определяющих соотношения между параметрами в элементарных процессах: *изотермическом, изобарическом и изохорическом* процессах.

Например, воздух при атмосферном давлении и комнатной температуре с большой точностью описывается данной моделью. В случае экстремальных температур или *давлений* требуется применение более точной модели, например, модели *газа Ван-дер-Ваальса*, в котором учитывается притяжение между молекулами на относительно больших расстояниях и отталкивание на малых.

Однако вопрос, что такое P , T – не является простым вопросом, поскольку их определение происходит через макропроцессы в газах, но как они связаны с микросостояниями и микропроцессами на уровне молекул – в рамках термодинамики это остается неясным.

В середине XIX века Н. Карно, Р.Ю. Клаузиус, У. Томсон установили *второе начало термодинамики*: невозможность самопроизвольного превращения тепла в работу или, иначе, невозможность осуществления вечного двигателя второго рода. Вечный двигатель второго рода – это воображаемая тепловая машина, которая в результате кругового процесса (цикла) полностью преобразует теплоту, получаемую от какого-либо одного «неисчерпаемого» источника (океана, атмосферы и т.п.), в работу. Действие вечного двигателя второго рода не противоречит закону сохранения и превращения энергии, но нарушает второе начало термодинамики.

К концу XIX века термодинамика была дополнена микроскопической картиной хаотического теплового движения атомов и молекул. Основы молекулярной теории были заложены в работах Д.К. Максвелла, Л. Больцмана и Д.У. Гиббса.

Термодинамика достигла больших успехов в описании состояний макроскопических систем и процессов в них. Она широко используется по настоящее время в конкретных вычислениях тепловых явлений в газах, жидкостях и твердых телах.

Однако с точки зрения современной физики законы термодинамики могут быть получены исходя из рассмотрения микроскопического строения вещества, поведения молекул и атомов. Из-за большого количества частиц при этом используются аппарат статистической физики, а для математического описания теплового движения атомов или молекул в статистической физике пользуются представлениями теории вероятностей. Выявленные закономерности называются статистическими. Общий характер статистических закономерностей не существенно зависит от классического или квантового описания движения отдельной молекулы.

В дальнейшем изложении курса мы придем к термодинамическим законам, рассматривая статистические закономерности поведения систем большого числа молекул.

Примечание 1. Список имен упомянутых в этом параграфе физиков, внесших огромный вклад в развитие физики XVIII-XX века:

Роберт Броун - британский ботаник, 1773-1858 ;

Альберт Эйнштейн - немецкий физик-теоретик, 1879-1955, Нобелевская премия 1921г. за объяснение законов фотоэффекта;

Мариан Смолуховский, польский физик, 1872-1917;

Жан Батист Перрен, французский физик, 1870-1942;

Даниил Бернулли, математик и физик, Базель, Петербург, 1700-1782;

Михаил Васильевич Ломоносов, русский ученый в области естественных наук, 1711-1765, Петербург;

Рудольф Юлиус Эммануэль Клаузиус, немецкий физик-теоретик, 1822-1888;

Джеймс Клерк Максвелл, великий английский физик, 1831-1879;

Людвиг Больцман, австрийский физик - теоретик, 1844-1906;

Амедео Авогадро, итальянский физик и химик, 1776–1856;

Юлиус Роберт Майер, немецкий врач, 1814-1878;

Джеймс Прескотт Джоуль, английский физик, 1818-1889;

Герман Людвиг Фердинанд Гельмгольц, немецкий физик-естествоиспытатель, 1821-1894;

Никола Леонард Сади Карно, французский физик и инженер, 1796-1832;

Уильям Томсон - лорд Кельвин, английский физик, 1824-1907;

Джозайя Уиллард Гиббс, американский физик-теоретик, 1839-1903.

1.2. Элементы теории вероятностей.

1.2.1. Случайные события.

Случайные события – обычное явление в жизни. Примеры случайных событий: выпадение «орла» или «решки» при бросании монеты, выпадение

числа при бросании кубика (кости), падение метеорита на землю, выигрыш в лотерею и так далее. Как часто могут происходить те или иные случайные события определяются математической величиной – *вероятностью*.

Рассмотрим пример появления случайной величины – выпадение числа при бросании игрового кубика. Вероятность выпадения какого-либо числа i равна:

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}. \quad (1.2.1)$$

где N_i – число выпадений числа i , N – полное число бросаний. Очевидно, что в силу равноправия всех граней кубика и, следовательно, равной вероятности выпадения каждой грани, имеем, что вероятности выпадения каждого числа равны: $P(1) = P(2) = \dots = P(6) = \frac{1}{6}$. Сумма вероятностей всех возможных событий равна единице – это *нормировка полной вероятности на единицу*:

$$\sum_i P_i = \sum_i \frac{N_i}{N} = 1 \quad (1.2.2)$$

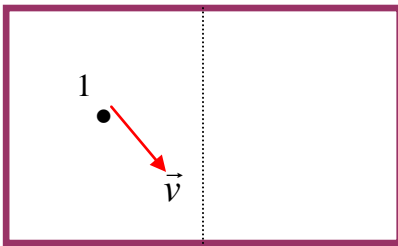


Рис. 2.1.

В качестве случайных событий могут быть рассмотрены также координаты и скорости отдельных частиц. Рассмотрим объем, в котором находится 1 молекула (рис.2.1), движущаяся с некоторой скоростью, и мысленно разобьем его на две части. Зададимся вопросом – где находится молекула? Измеряем ее положение много раз – N раз – через определенные промежутки времени (эти промежутки времени между измерениями обычно больше, чем среднее время пробега молекулы от стенки к стенке). Пусть при этом получаем, что из всех этих измерений частица N_l раз находится в левой половине объема. Тогда вероятность можно определить, как отношение “положительного” (частица в левой половине) результата к полному числу испытаний при достаточно большом их числе. Это *частотное определение вероятности*:

$$P(\text{левая } V/2) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_l}{N} \quad (1.2.3)$$

Для молекулы в сосуде объемом V можно рассмотреть вероятность того, что частица попадает в элемент объема ΔV . Для этого в течение длительного периода τ будем измерять положение частицы через промежутки времени Δt .

Тогда полное число измерений равно $N = \frac{\tau}{\Delta t}$. Пусть за время τ частица проводит внутри выбранного малого объема ΔV время t_i , тогда число “положительных” измерений будет равно:

$$N_i = \frac{t_i}{\Delta t}.$$

Вероятность того, что частица находится в объеме ΔV , определяется:

$$P = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_i}{\tau} \quad (1.2.4)$$

Если время наблюдения достаточно велико, то время пребывания частицы внутри выделенного объема ΔV пропорционально его величине: $t_i \sim \Delta V$, тогда вероятность обнаружить частицу внутри ΔV равна:

$$P = \frac{\Delta V}{V} \quad (1.2.5)$$

Как поступать, когда случайная величина имеет непрерывное распределение – как например, координата частицы x ? Если эта величина принимает дискретный ряд значений x_α ($\alpha = 1, 2, 3, \dots$), то вероятность того, что молекула находится в точке с координатой x_α , определяется также как (1.2.4):

$$P_\alpha = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_\alpha}{N} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_\alpha}{\tau}$$

где N_α – число измерений, при которых найдено значение x_α , N – полное число измерений, t_α – время, которое частица проводит в состоянии с координатой x_α .

Однако если учитывать непрерывное распределение координат, то тогда бессмысленно говорить о вероятности нахождения частицы точно в точке с координатой x , так как одна точка имеет размерность “нуль” и в ней частица находится бесконечно малое время (множество событий не счетное). Правильно в этом случае находить вероятность того, что частица находится в малом интервале координат от x до $x + dx$. Время t_x , которое частица проводит в интервале координат ($x \div x + dx$) пропорционально малому интервалу dx , и тогда вероятность попадания в этот интервал может быть записана:

$$dP_x = \rho(x)dx \quad (1.2.6)$$

Здесь $\rho(x)$ – коэффициент пропорциональности, дающий вероятность того, что частица лежит в интервале единичной длины в окрестности координаты x . Величина $\rho(x)$ имеет название *плотности вероятности* или *функции распределения вероятности*.

Рассмотрим частицу в объеме V , тогда вероятность того, что она находится в некоторой части большого объема ΔV , определяется:

$$P(\Delta V) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta N}{N}. \quad (1.2.7)$$

где ΔN – число измерений, определяющих положение частицы в объеме ΔV . При этом плотность вероятности запишется

$$\rho(x, y, z) = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \Delta V \rightarrow 0}} \frac{\Delta N}{\Delta V \cdot N} = \lim \frac{P(\Delta V)}{\Delta V}. \quad (1.2.8)$$

Или можно записать плотность вероятности по-другому:

$$\rho(x, y, z) = \frac{dP}{dV} \quad (1.2.9)$$

как отношение вероятности нахождения в объеме dV к величине этого малого объема.

Если у нас производится N измерений, то число измерений dN , дающих попадание частицы в бесконечно малый объем dV (под N будем понимать число частиц в объеме, которые ведут себя независимо друг от друга, если другой случай не оговаривается особо), равно:

$$dN = NdP = N \cdot \rho(x, y, z) dV = N \cdot \rho(x, y, z) dx dy dz, \quad (1.2.10)$$

а в конечный объем V_1 определяется через интеграл по этому объему:

$$N(V_1) = N \int_{V_1} \rho(x, y, z) dx dy dz \quad (1.2.11)$$

Тогда и вероятность попасть частице в конечный объем V_1 равна:

$$P(V_1) = \frac{N(V_1)}{N} = \int_{V_1} \rho(x, y, z) dx dy dz \quad (1.2.12)$$

При этом выполняется условие нормировки вероятности:

$$\int_V dP = \int_V \rho(x, y, z) dx dy dz = 1 \quad (1.2.13)$$

Последнее условие означает, что частица наверняка существует и с достоверностью, равной единице, находится внутри объема V .

1.2.2. Основные теоремы теории вероятностей.

а). Теорема сложения вероятностей.

Пусть имеем дискретный набор случайных величин, характеризующих состояние системы. Если система находится в состоянии со значением α , то она не может одновременно находиться в состоянии β . Тогда имеем дело с *взаимоисключающими событиями*: система находится либо в α , либо в β . Пусть времена нахождения системы в этих состояниях равны t_α и t_β соответственно. Если нас устраивают обе ситуации, то есть когда система может находиться в состояниях со значением α или β , то вероятность системе «попасть» в состояния α или β равна сумме этих времен:

$$P_{\alpha+\beta} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_{\alpha} + t_{\beta}}{\tau} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_{\alpha}}{\tau} + \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_{\beta}}{\tau} = P_{\alpha} + P_{\beta} \quad (1.2.14)$$

Это и есть *теорема сложения вероятностей для двух взаимоисключающих событий*.

Примеры таких событий:

- а) бросаем кубик – хотим получить 5 или 6, то есть и то, и другое устраивает; тогда вероятность такого результата есть сумма вероятности выпадения одного и другого числа, иначе говоря $2/6 = 1/3$.
- б) молекула внутри объема, состоящего из двух кусочков – $\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2$, тогда вероятность попадания молекулы в объем ΔV равна сумме вероятностей для частицы быть в одном и втором объемах.

Исходя из этой теоремы, формируется *условие нормировки вероятностей*:

$$P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum_i P_i = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_1}{\tau} + \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_2}{\tau} + \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_3}{\tau} + \dots = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} (t_1 + t_2 + t_3 + \dots) = 1 \quad (1.2.15)$$

так как сумма по всем возможным состояниям в (1.2.15), или по всем временам $\sum_i t_i = \tau$, дает единицу. Таким образом, если устраивает любое состояние (любой исход дела), то вероятность получения результата равна 1.

Для непрерывного распределения случайной величины x условие нормировки записывается:

$$\int dP = \int \rho(x) dx = 1, \quad (1.2.16)$$

где интеграл берётся по всему диапазону изменения координаты x . Равенство вероятности события единице говорит о достоверности этого события.

б). Теорема умножения вероятностей.

Рассмотрим 2 независимые физические системы, состояния которых характеризуются наборами величин L и M . Системы называются *статистически независимыми*, если вероятность P_{α} того, что система 1 находится в состоянии α со значением L_{α} , никак не зависит от вероятности P_{β} того, что система 2 находится в состоянии β со значением M_{β} .

Найдем вероятность того, что 1-ая система находится в состоянии α , а вторая – в состоянии β :

$$P_{\alpha\beta} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_{\alpha\beta}}{N}, \quad (1.2.17)$$

где N – полное число измерений, $N_{\alpha\beta}$ – число измерений, когда в результате получаем одновременно L_{α} и M_{β} для каждой системы соответственно.

Нетрудно получить число измерений, когда в системе 1 получено значение L_α :

$$N_\alpha = P_\alpha \cdot N. \quad (1.2.18)$$

Из этого числа существует только доля этих измерений, в которых у системы 2 получаем значение M_β , поэтому их число, как нетрудно видеть, равно:

$$N_{\alpha\beta} = P_\beta \cdot N_\alpha. \quad (1.2.19)$$

Тогда подставляя (1.2.18) и (1.2.19) в (1.2.17), получаем *теорему умножения вероятностей для статистически независимых систем*:

$$P_{\alpha\beta} = P_\alpha \cdot P_\beta \quad (1.2.20)$$

Примеры:

- 1) Бросаем 2 кубика (либо один кубик бросаем 2 раза), интересуемся вероятностью выпадения у первого кубика числа “6”, а у второго – “5”, тогда имеем: $P_{6,5} = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$. Если нам безразлично, у какого кубика происходит выпадение этих чисел, то надо умножить на 2: $P_{6,5} = \frac{2}{36}$.
- 2) Рассмотрим невзаимодействующие (независимые) 2 молекулы в объеме V , тогда вероятность для обеих молекул оказаться в объеме ΔV равна:

$$P_2 = \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2.$$

Нетрудно этот результат обобщить на любое количество независимых молекул, оказавшихся в объеме ΔV .

1.2.3. Среднее значение случайных величин.

Когда имеем дело со случайными величинами, то одной из важнейших характеристик их распределения является среднее значение величины. Определим *среднее значение случайных величин* или *математическое ожидание* следующим образом. Пусть некоторая физическая величина L имеет дискретный ряд значений: L_1, L_2, L_3, \dots с соответствующими вероятностями: P_1, P_2, P_3, \dots их появления, где P_α как и ранее определяется через частоту появления положительного результата $P_\alpha = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_\alpha}{N}$. Часто удобно знать не все наборы значений и их вероятности, а средние значения физической величины: $\langle L \rangle$. Среднее значение определяется (подобно нахождению координат центра масс распределенного по объему тела):

$$\langle L \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1 L_1 + N_2 L_2 + \dots}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_\alpha N_\alpha L_\alpha}{N} = \sum_\alpha P_\alpha L_\alpha$$

$$\langle L \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} L_{\alpha} \quad (1.2.21)$$

Среднее значение любой функции, зависящей от случайной величины L , определяется аналогично:

$$\langle f(L) \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} f(L_{\alpha}) \quad (1.2.22)$$

Для случайных непрерывных величин (например, координаты x) среднее значение определяется интегралами:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int x dP_x = \int x \rho(x) dx \\ \langle f(x) \rangle &= \int f(x) \rho(x) dx \end{aligned} \quad (1.2.23)$$

где интегрирование проводится по всем возможным значениям x .

Рассмотрим некоторые свойства средних значений.

- 1) Если C постоянная, то среднее значение от произведения постоянной величины на функцию равно:

$$\langle C\varphi(L) \rangle = C \sum_{\alpha} \varphi(L_{\alpha}) P_{\alpha} = C \langle \varphi(L) \rangle \quad (1.2.24)$$

- 2) Пусть имеем две различные функции от случайной величины L : $f(L)$ и $\varphi(L)$. Тогда среднее значение от суммы равно сумме их средних значений

$$\langle f(L) + \varphi(L) \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} (f(L) + \varphi(L)) = \sum_{\alpha} P_{\alpha} f(L_{\alpha}) + \sum_{\alpha} P_{\alpha} \varphi(L_{\alpha}) = \langle f(L) \rangle + \langle \varphi(L) \rangle \quad (1.2.25)$$

- 3) Если $f(L)$ функция случайной величины L , а $\varphi(M)$ функция другой случайной величины M , тогда для среднего значения произведения этих функций имеем:

$$\langle f(L)\varphi(M) \rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta} f(L_{\alpha}) \varphi(M_{\beta}) \quad (1.2.26)$$

где $P_{\alpha\beta}$ – вероятность события, в котором при измерении получаем одновременное появление величин L_{α} и M_{β} .

Если переменные L и M описывают 2 статистически независимые системы, то вероятности в соответствии с (1.2.20) перемножаются $P_{\alpha\beta} = P_{\alpha} \cdot P_{\beta}$. Тогда получаем, что среднее значение функций этих переменных равно произведению их средних значений:

$$\langle f(L)\varphi(M) \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} f(L_{\alpha}) \sum_{\beta} P_{\beta} \varphi(M_{\beta}) = \langle f(L) \rangle \langle \varphi(M) \rangle \quad (1.2.27)$$

1.2.4. Флуктуации.

Флуктуация – отклонение случайной величины от среднего значения. Флуктуация является характеристикой рассматриваемой системы, определяющей как часто состояние системы и ее параметры отклоняются от своих средних значений.

$$\Delta L = L - \langle L \rangle \quad (1.2.28)$$

Поскольку отклонения случайной величины от среднего значения могут быть различными при разных измерениях, то удобнее характеризовать их тоже средней величиной. Но тогда определение среднего значения (1.2.28) не годится для этого, поскольку среднее значение от него равно 0:

$$\langle \Delta L \rangle = \langle (L - \langle L \rangle) \rangle = \langle L \rangle - \langle L \rangle = 0 \quad (1.2.29)$$

Поэтому в качестве меры отклонения берут не само отклонение ΔL , а квадрат флуктуации $(\Delta L)^2$:

$$(\Delta L)^2 = (L - \langle L \rangle)^2$$

и тогда рассматривают *среднюю квадратичную флуктуацию* величины L :

$$\langle (\Delta L)^2 \rangle = \langle (L - \langle L \rangle)^2 \rangle \quad (1.2.30)$$

Преобразуем (1.2.30), раскрыв скобки:

$$\langle (\Delta L)^2 \rangle = \langle (L - \langle L \rangle)^2 \rangle = \langle (L^2 - 2L\langle L \rangle + \langle L \rangle^2) \rangle = \langle L^2 \rangle - 2\langle L \rangle^2 + \langle L \rangle^2 = \langle L^2 \rangle - \langle L \rangle^2 \quad (1.2.31)$$

Часто характеризуют флуктуации так называемой *дисперсией*, определяемой как квадратный корень из средней квадратичной флуктуации:

$$\sigma = \sqrt{\langle (\Delta L)^2 \rangle} \quad (1.2.32)$$

Другой важнейшей характеристикой распределения случайной величины является *относительная квадратичная флуктуация*, которая определяется отношением дисперсии к самому среднему значению:

$$\eta = \frac{\sqrt{\langle (\Delta L)^2 \rangle}}{\langle L \rangle} \quad (1.2.33)$$

Относительная квадратичная флуктуация показывает ширину распределения вероятности относительно его среднего значения. Когда η мала, то величина L с хорошей точностью может считаться равной ее среднему значению.

Пример. Сосчитаем среднее значение результата выпадения на кубике $\langle L \rangle$ и его дисперсию. По формуле (1.2.21) определяем среднее значение:

$$\langle L \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} L_{\alpha} = \frac{1}{6} \cdot 1 + \frac{1}{6} \cdot 2 + \frac{1}{6} \cdot 3 + \frac{1}{6} \cdot 4 + \frac{1}{6} \cdot 5 + \frac{1}{6} \cdot 6 = \frac{1}{6} \cdot (1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6) = \frac{21}{6} = 3.5$$

Для определения дисперсии считаем сначала среднее значение квадрата:

$$\langle L^2 \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} L_{\alpha}^2 = \frac{1}{6} \cdot (1 + 4 + 9 + 16 + 25 + 36) = \frac{91}{6}$$

Дисперсию находим по формуле (1.2.32):

$$\sigma = \sqrt{\langle (\Delta L)^2 \rangle} = \sqrt{\langle L^2 \rangle - \langle L \rangle^2} = \sqrt{\frac{91}{6} - \frac{21^2}{6^2}} = \frac{1}{6} \sqrt{546 - 441} = \frac{1}{6} \sqrt{105} = 1.708$$

Относительная квадратичная флуктуация равна:

$$\eta = \frac{1.708}{3.5} = 0.488$$

Для кубика относительная квадратичная флуктуация довольно велика, поскольку набор случайных величин определяется только 6-ю значениями. С ростом набора случайных величин относительная квадратичная флуктуация, как будет видно ниже, будет резко уменьшаться по величине.

1.3. Распределение молекул газа в сосуде.

1.3.1. Распределение молекул между двумя половинками сосуда.

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

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

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

2). Размещаем две молекулы по половинкам сосуда. Эти размещения двух молекул рассматриваем как 2 независимые друг от друга события. Всего получаем 4 варианта размещения, представленные на рис. 3.1. Вероятность, как первой, так и второй молекулы оказаться в какой-либо половине сосуда равна $1/2$. В силу независимости события, т.е. размещения 2-х молекул по

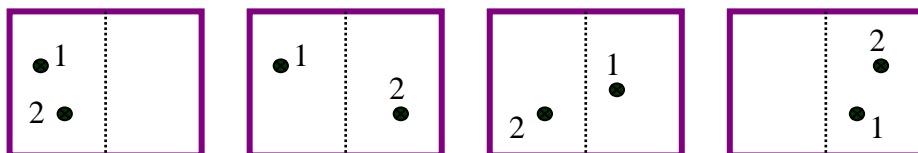


Рис. 3.1.

половинкам сосуда, вероятность каждого такого состояния равна $1/4$.

3). Пусть имеем 4 молекулы. Переномеруем эти частицы: 1, 2, 3, 4, считая, что это возможно сделать. Введем следующие понятия:

- а) “*макросостояние*” – состояние, в котором известно, сколько частиц в левой половине и сколько в правой половине (без уточнения их номеров, полагая неразличимость частиц);
- б) “*микросостояние*” – состояние, в котором известно, какие именно частицы находятся в левой и правой половинах (частицы с определенными номерами).

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

В нижеследующей таблице представлены все возможные микросостояния с “пронумерованными” частицами и соответствующие макросостояния, учитывающие неразличимость частиц. Всего в сосуде получаем 5 возможных макросостояний. Макросостояние определяется одним или несколькими возможными микросостояниями, если учесть перестановки «номерных» частиц из разных половин сосуда.

№	Макросостояние – число частиц в половинах		Микросостояние – нумерованные частицы в половинах		Статистический вес 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

Вероятность каждого макросостояния определяется произведением вероятности микросостояния на число таких перестановок (статистический

вес - определение см ниже). Полная вероятность равна, как и следует из нормировки, единице:

$$1/16 + 1/4 + 3/8 + 1/4 + 1/16 = 1.$$

Из таблицы также видно, что наиболее вероятное макросостояние – это симметричное (однородное) распределение молекул, а именно состояние (3) в таблице.

4). Пусть в общем случае имеем N молекул в сосуде. Учитывая неразличимость частиц, будем искать вероятность следующего макросостояния: слева – n частиц, справа – $(N-n)$ частиц. Вначале для определенности выберем одно из микросостояний, а именно со следующими номерами частиц:

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

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 происходят перестановки внутри каждой половины.

Введем определение: **статистический вес** – это число способов, которым реализуется данное макросостояние из различных микросостояний.

Сосчитаем статистический вес (статвес) в нашем случае (см также таблицу для 4-х частиц). Полное число перестановок всех частиц между собой 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

$$\left(\frac{1}{2}\right)^N = \frac{1}{2^N} \quad (1.3.3).$$

Итак, вероятность выбранного макросостояния (n молекул в левой половине, а $(N-n)$ молекул в правой) равна:

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

Поскольку вероятность каждого микросостояния одинакова, то *вероятность макросостояния определяется статистическим весом* C_N^n . Рассматривая C_N^n как функцию n , видно, что минимальные значения статвес принимает при

значении n равно нулю и равным N . *Максимальная вероятность* определяется максимумом статистического веса, который достигается при n равно $N/2$. Таким образом, состояние с равномерным распределением частиц в сосуде имеет максимальную вероятность.

Вероятность макросостояния при больших N является очень острой функцией числа частиц в половине сосуда n , она быстро уменьшается при отклонении n от значения $N/2$.

Рассмотрим следующий пример. Пусть в сосуде имеем $N = 24$ молекулы. Вероятность того, что все молекулы соберутся в одной половине сосуда, легко вычисляется: статистический вес такого состояния равен $C_N^N = 1$, а вероятность равна

$$P_{\text{все в } 1/2} = 1 \cdot \frac{1}{2^{24}} = \frac{1}{16777216} \approx 10^{-8}.$$

Таким образом, вероятность собраться всем молекулам в одной половине крайне мала уже при 24 молекулах.

1.3.2. Распределение молекул в случае произвольных объемов.

Пусть имеем N молекул в объеме V . Выделим меньший объем V_1 в объеме V (рис.3.2). 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 (при условии равной вероятности молекуле быть в любой точке объема). Вероятность, что две частицы находятся в объеме V_1 , равна $(V_1/V)^2$. Вероятность того, что n частиц в

$$V_1: - (V_1/V)^n.$$

Остальные $(N - n)$ молекул должны находиться в оставшемся объеме $(V - V_1)$, т.е. нужно учесть вероятность того, что они попали в этот объем (а не куда попало), которая равна:

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

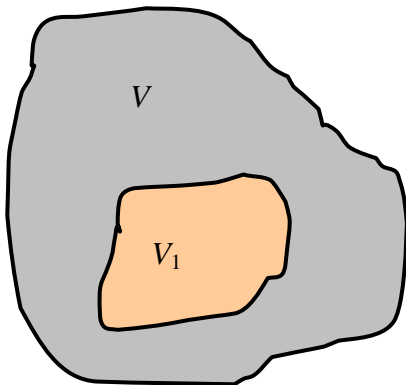


Рис. 3.2.

Итак, полная вероятность такого “микросостояния” (учтем, что 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, когда в объеме V_1 находится n частиц, а в оставшемся объеме $(V - V_1)$ находится $(N - n)$ молекул, записывается:

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

Удобно ввести следующие обозначения:

$$p \equiv \frac{V_1}{V} \quad \text{и} \quad q \equiv 1 - \frac{V_1}{V}, \quad (1.3.8)$$

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 распределения произошло от сходства выражения (1.3.9) со слагаемыми, входящими в алгебраический бином Ньютона:

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

где коэффициенты C_N^n определяют число сочетаний из N по n и поэтому равны статвесам (1.3.6).

1.3.3. Свойства биномиального распределения.

1). Нормировка распределения выполняется. В самом деле, вследствие (1.3.8) имеем $p + q = 1$, и полная вероятность нормирована на единицу:

$$P = \sum_{n=0}^N P_{n \in V_1} = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1 \quad (1.3.11)$$

2). Рассмотрим вопрос, для какого макросостояния получаем максимальную вероятность. Ясно, что вероятность состояния с очень малыми n или $(N - n)$ при фиксированных V_1 и V очень мала, так как при этом или $(1 - V_1/V)^{N-n} \rightarrow 0$, или $(V_1/V)^n \rightarrow 0$ соответственно. То есть максимум вероятности достигается в промежутке между $n = 0$ и $n = N$.

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

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

Поскольку $N/V = n_0$ – средняя концентрация молекул в объеме, то наиболее вероятное состояние осуществляется тогда, когда число молекул в объеме V_1 равно

$$n = n_{max} = n_0 V_1, \quad (1.3.13)$$

то есть когда осуществляется **равномерное заполнение** (или **равномерное распределение**) молекул по всему объему. Такое состояние называется **стационарным** или **равновесным**.

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

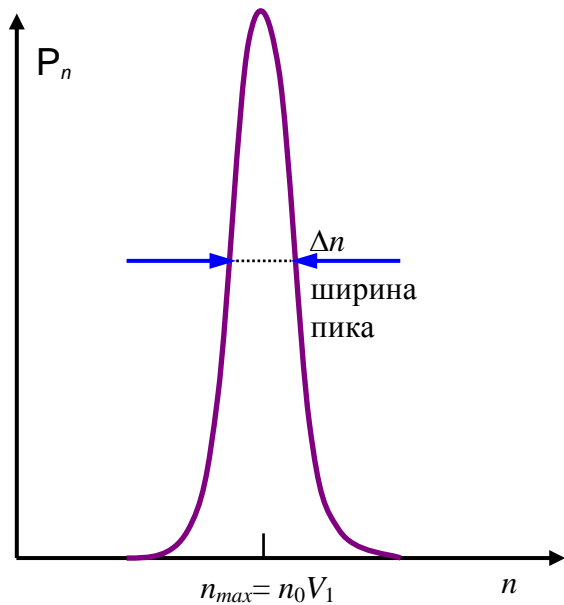


Рис. 3.3.

Схематически картина распределения вероятности P_n при достаточно больших значениях числа частиц N и n выглядит как показано на рисунке 3.3 (дискретные точки соединены сплошной линией) в виде острого максимума в окрестности $n_{вер}$ с очень маленькой шириной Δn , определяемой на половине высоты кривой. С хорошей точностью условие нормировки может быть записано

$$\Delta n \cdot (P_n)_{max} \approx 1 \quad (1.3.14)$$

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

$$\begin{aligned} dP = P_{n+1} - P_n &= \frac{N!}{(n+1)!(N-n-1)!} p^{n+1} q^{N-n-1} - \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = \\ &= \frac{N!}{n!(N-n-1)!} p^n q^{N-n-1} \left(\frac{p}{n+1} - \frac{q}{N-n} \right) = 0 \end{aligned} \quad (1.3.15)$$

Из равенства нулю выражения в скобках имеем:

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

Так как $N \gg 1$ и $n \gg 1$, получаем что

$$n_{max} = n_{вер} = pN = \frac{V_1}{V} N \quad (1.3.16)$$

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

$$\frac{dP_n}{dn} = 0. \quad (1.3.17)$$

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

$$n! = \left(\frac{n}{e} \right)^n. \quad (1.3.18)$$

Применяя (1.3.18), преобразуем статистический вес:

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

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

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{n}{N} \right)^N = e^{-n}. \quad (1.3.19)$$

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 $dP_n/dn = 0$, 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, взяв производную:

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

и учитывая $\ln \frac{NeP}{nq} - 1 = 0$, $\frac{NeP}{nq} = e$, получаем окончательно

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

Что и требовалось доказать.

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:

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

Потенцируем и получаем формулу Стирлинга:

$$n! = \exp(n \ln n - n + 1) = e \left(\frac{n}{e}\right)^n \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n.$$

1.4. Флуктуации числа молекул в объеме.

1.4.1. Среднее значение.

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

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

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

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

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P_n = \sum_{n=0}^N n \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (1.4.1)$$

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

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

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

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

Интересно отметить, что среднее значение числа молекул $\langle n \rangle$ в объеме V_1 совпадает с наиболее вероятным значением n , т.е. соответствует равномерному заполнению всего сосуда. Итак, окончательно получаем

$$\langle n \rangle = \frac{V_1}{V} N \quad (1.4.4)$$

В частном случае, когда $V_1 = V/2$, получаем, как и ранее $\langle n \rangle = N/2$.

1.4.2. Относительная квадратичная флуктуация.

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

$$\begin{aligned} \langle n^2 \rangle &= \sum_{n=0}^N n^2 P_n = \sum_{n=0}^N n^2 \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} \left[p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \right] = \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} \left(p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N \right) = p \frac{\partial}{\partial p} (Np(p+q)^{N-1}) = pN(N-1)p(p+q)^{N-2} + Np(p+q)^{N-1} = \\ &= N^2 p^2 + Np(1-p) = N^2 p^2 + Npq \end{aligned}$$

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

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

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

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

и тогда для относительной квадратичной флуктуации получаем:

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

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

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

Чтобы понять физическое содержание полученного выражения (1.4.8), исследуем его. Подставим в относительную квадратичную флуктуацию выражения для p и q из (1.3.8) и рассмотрим предельные случаи:

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

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

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

$$\eta = \frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} \approx \frac{1}{\sqrt{NV_1/V}} = \frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}} \quad (1.4.10)$$

Итак, уменьшаем область рассмотрения, и относительная флуктуация при этом возрастает обратно пропорционально корню из среднего числа частиц в этом малом объеме.

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

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

Рассмотрим несколько конкретных примеров.

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

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

Видно, что в этом случае флуктуации числа частиц весьма заметны.

б) Рассмотрим нормальные условия и объем $V_1 = 1 \text{ мм}^3 = 10^{-3} \text{ см}^3$, при этом средняя концентрация молекул $\langle n \rangle = 2.7 \cdot 10^{16} \text{ частиц/мм}^3$. При $V_1 \ll V$ согласно (1.4.11) получаем очень малую величину относительной квадратичной флуктуации

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

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

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

1.5. Статистическое распределение. Квазизамкнутость.

1.5.1. Статистическое распределение.

Рассмотрим систему с огромным числом частиц как реальное макроскопическое тело. При этом о такой системе говорят, как о системе с большим числом *степеней свободы*.

Определение: *числом степеней свободы механической системы называется количество независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы*.

Положение материальной точки (частица, молекула) задается тремя координатами (x, y, z или r, θ, φ), следовательно, она имеет три степени свободы. Для сложных систем, состоящих из большого числа частиц, различают *поступательные*, *вращательные* и *колебательные* степени свободы. Здесь пока ограничимся поведением системы материальных точек как целого объекта, не рассматривая внутреннюю структуру молекул, входящих в систему. Подробнее к степеням свободы отдельных молекул мы еще вернемся в курсе далее.

Предположим, что система замкнутая, т.е. она не взаимодействует ни с какими другими телами. Тогда состояние системы можно характеризовать энергией E , причем $E = const$. Но энергии отдельных кусочков системы - подсистем - могут не оставаться постоянными.

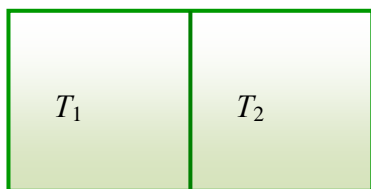


Рис. 5.1.

Опыт показывает, что, если система состоит из двух макрокусков с разной температурой T_1 и T_2 (рис.5.1), то температуры этих кусков выравниваются (даже в пренебрежении диффузией или перемешиванием в газах). Что же происходит со временем? Подсистемы обмениваются внутренней энергией, которую можно записать как сумму:

$$E_{\text{внутр}} = E_{\text{кин}}^{\text{внутр}} + U^{\text{внутр}}, \quad (1.5.1)$$

где $E_{\text{кин}}^{\text{внутр}}$ – поступательная и вращательная кинетические энергии молекул (атомов), $U^{\text{внутр}}$ – колебательная энергия молекул. Напомним, что внутренняя энергия является частью полной энергии системы:

$$E_{\text{полная}} = \frac{MV^2}{2} + \frac{I\omega^2}{2} + U_{\text{внешн}} + E_{\text{внутр}}, \quad (1.5.2)$$

где первые два слагаемых – кинетическая энергия поступательного и вращательного движений системы как целого (M – масса системы, I – момент инерции системы относительно центра масс). Третье слагаемое – потенциальная энергия системы во внешнем поле.

Обмен подсистемами внутренней энергией называем *тепловым взаимодействием*, иначе *теплообменом*.

Итак, рассматриваем *замкнутую макросистему* с большим числом степеней свободы (частиц). Выделим из этой системы некоторую подсистему, весьма малую по сравнению со всей системой, но тоже имеющей большое число частиц (т.е. с большим числом степеней свободы).

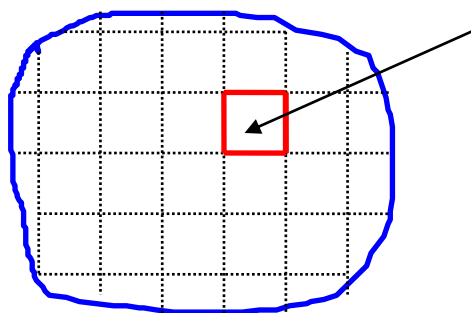


Рис. 5.2.

Подсистема является тоже макросистемой, но она уже *не является замкнутой*, она испытывает всевозможные внешние взаимодействия со стороны остальных частей системы (см рис. 5.2).

Благодаря огромному числу степеней свободы этой подсистемы и остальных частей эти взаимодействия будут иметь весьма сложный и запутанный характер. Поэтому состояние рассматриваемой части системы будет меняться со временем также весьма сложным и запутанным образом. Точное решение проблемы о поведении такой системы является невыполнимой задачей.

Другой подход в описании поведения такой подсистемы – статистический. Он состоит в том, чтобы рассматривать *различные состояния подсистемы как случайные величины*, которые появляются в соответствии со своей вероятностью подобно тому, как мы рассматривали в §1.3 некоторое количество частиц, находящихся в объеме V_1 . Вероятности нахождения подсистемы в разных состояниях также различны, поэтому рассматривая состояния как случайные величины необходимо определить значения этих вероятностей.

Вероятность состояния выделенной подсистемы определим через время пребывания подсистемы в этом состоянии. Рассмотрим достаточно долгий промежуток времени τ , за который в силу сложности и запутанности внешних воздействий со стороны других частей системы выделенная нами подсистема пройдет через *все возможные состояния*. Вводя вероятность

каждого состояния $\Delta t_i/\tau$, где Δt_i – время нахождения в i -ом состоянии, мы получим некоторое распределение вероятностей, которое назовем *статистическим распределением*.

Напомним важнейшие свойства статистических распределений, а именно статистическое распределение малой подсистемы *не зависит*:

- 1) от начального состояния какой-либо другой малой части той же системы, так как влияние этого начального состояния будет в течение времени τ вытеснено влиянием остальных обширных частей макросистемы;
- 2) от начального состояния самой подсистемы, поскольку данная подсистема с течением времени проходит через все возможные состояния и каждое из них может быть выбрано в качестве начального.

Эти свойства макросистем и дают возможность находить функцию распределения, не решая уравнения механики для этой системы с учетом начальных условий. Если задача решена, и статистическое распределение малой макроскопической подсистемы найдено, тогда можно вычислить вероятности различных значений любых физических величин, зависящих от состояния рассматриваемой подсистемы.

Из предыдущего параграфа §1.4. мы выяснили, что относительные флуктуации быстро падают с увеличением числа частиц в подсистеме, то есть в течение достаточно большого промежутка времени физические величины подсистемы мало отклоняются от средних значений. Поэтому *статистические предсказания для физических величин приобретают практически определенный, а не вероятный характер*.

1.5.2. Квазизамкнутость.

Выделенная подсистема незамкнута, она подвергается непрерывному воздействию со стороны прочих частей системы, именно благодаря этому и будет иметь место статистическое распределение. Однако энергия ее взаимодействия с другими частями для достаточно большой макросистемы (с большим числом частиц) будет меньше энергии, содержащейся внутри подсистемы.

В самом деле, обмен внутренней энергией (тепловое взаимодействие) происходит через ограничивающую подсистему поверхность. Это означает, что во взаимодействии с окружающими частями участвуют преимущественно те частицы выделенной подсистемы, которые находятся вблизи поверхности, или, иначе говоря, обмен внутренней энергией – это *поверхностный эффект*.

Наряду с этими взаимодействиями существуют взаимодействия отдельных частиц выделенной подсистемы друг с другом, которые являются

уже *объемным эффектом*. Для сравнения объемных и поверхностных эффектов можно провести следующие довольно простые размерные оценки.

Объемные эффекты и объемная энергия $E_{об}$ подсистемы пропорциональны $\sim N$ – числу частиц в подсистеме, и следовательно пропорциональны объему $\sim L^3$ (здесь L – размер объема).

Поверхностная энергия $E_{пов}$ подсистемы пропорциональна площади поверхности $\sim L^2$ (размер поверхности), и, следовательно, $\sim N^{2/3}$ (так как на один линейный размер L приходится $N^{1/3}$ частиц).

Взяв отношение энергий, получаем оценку:

$$\frac{E_{пов}}{E_{об}} \sim \frac{1}{L} \sim \frac{1}{N^{1/3}} \ll 1, \text{ если } N \text{ велико.} \quad (1.5.3)$$

С увеличением числа частиц в подсистеме объемные эффекты растут значительно быстрее, чем поверхностные. И при выборе достаточно большой подсистемы ее взаимодействие с окружающими частями будет весьма слабым по сравнению с внутренними взаимодействиями. Это остается справедливым и в том случае, когда взаимодействие между частицами пренебрежимо мало (например при рассмотрении идеального газа).

Такие подсистемы трактуются как *квазизамкнутые системы*, то есть как системы, которые, по крайней мере, в течение малых промежутков времени Δt ведут себя приблизительно так же, как и замкнутые системы.

Таким образом, в течение достаточно малого промежутка времени всякая макроскопическая система, являющаяся малой частью замкнутой макроскопической системы, ведет себя приблизительно как замкнутая система, т.е. является *квазизамкнутой*.

При этом является очень важным, что практически все величины, представляющие физический интерес, становятся *аддитивными*. В частности, энергия, или иначе полная энергия системы, представима в виде суммы

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_n = \sum_i \varepsilon_i \quad (1.5.4)$$

где ε_i – энергия квазизамкнутой подсистемы. Это равенство приблизительное, но точность его выполнения тем больше, чем больше частиц в системе и в рассматриваемых подсистемах.

1.5.3. Статистическое равновесие.

Рассматриваемая замкнутая макросистема находится в *состоянии статистического равновесия*, если для каждой ее части, также являющейся самой по себе макросистемой, все физические величины с большой относительной точностью равны своим средним значениям.

Сделаем сейчас некоторые утверждения, к которым мы еще вернемся позднее.

- 1). Если система наблюдается в течение достаточно большого промежутка времени, то подавляющую часть этого промежутка она проводит в состоянии статистического равновесия. При этом флуктуации энергии макроскопической подсистем малы.
- 2). Если в какой-то начальный момент времени система не находилась в состоянии статистического равновесия (например, искусственно была выведена из него внешними воздействиями, а потом снова стала замкнутой), то в дальнейшем она обязательно перейдет в состояние статистического равновесия. Промежуток времени перехода в статистическое равновесие есть *время релаксации*. Это время тем больше, чем больше выделенная подсистема.

Переходные процессы изучает *кинетика*, которые мы не рассматриваем в настоящем курсе. *Статистика* изучает системы, находящиеся в статистическом равновесии.

Важнейший результат этого рассмотрения: *подсистему, входящую в замкнутую систему, и ее энергию можно рассматривать и описывать статистически*. Это и есть вероятностное описание тепловых процессов.

1.6. Фазовое пространство. Функция распределения.

1.6.1. Фазовое пространство и вероятность.

Рассмотрим идеальный газ. Это газ, в котором отсутствует взаимодействие между молекулами. Полная энергия идеального газа есть сумма кинетических энергий отдельных молекул:

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_i + \dots, \quad (1.6.1)$$

где $E_i = mv_i^2/2 = p_i^2/2m$, m - масса молекулы, v_i и p_i - скорость и импульс молекулы.

Поскольку молекулы не взаимодействуют, *то каждая молекула может быть рассмотрена как квазизамкнутая подсистема*. Энергия молекулы может рассматриваться как *случайная величина*. Обмен энергиями происходит при редких столкновениях молекул. Все молекулы обладают разными энергиями и разными скоростями, даже в положении равновесия. Опыт Штерна и другие последующие эксперименты получили распределение молекул по скоростям и подтвердили, что скорости молекул различные. Поэтому скорость молекул тоже может рассматриваться как случайная величина.

Подсистему, т.е. 1 молекулу, будем характеризовать координатами и импульсами (или скоростями): x, y, z, p_x, p_y, p_z . Таким образом, 6 величин задают положение частицы и ее состояние.

Для удобства описания изменения состояния молекул вводят понятие *фазового пространства* как пространства координат и импульсов (скоростей).

Для подсистемы, состоящей из одной молекулы, имеем 6-ти мерное пространство (рис. 6.1). Это чисто математическое понятие. Различные

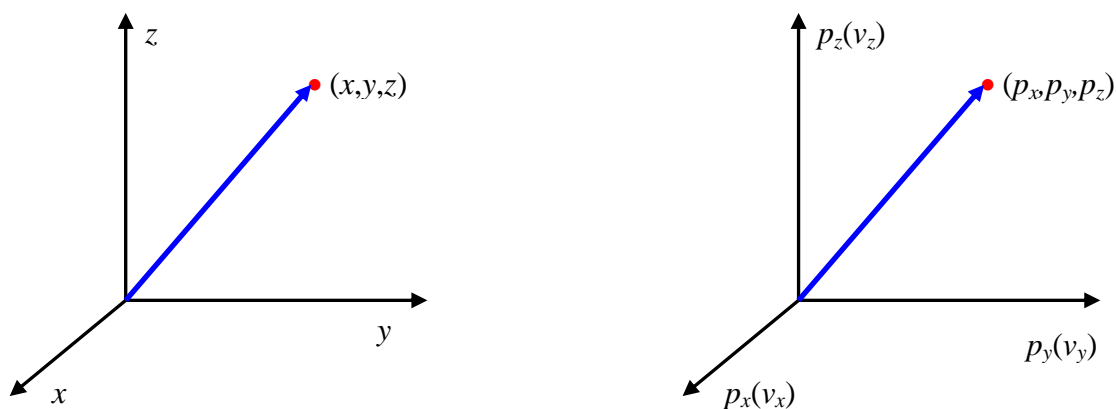


Рис. 6.1.

состояния частицы можно изображать точками этого фазового пространства. С течением времени состояние частицы будет меняться, и тогда, соединяя все положения точек в различные моменты времени, получим *фазовую линию или траекторию* в этом пространстве.

Если система состоит из 2-х молекул, то их состояние задается $6+6 = 12$ величинами, т.е. имеем 12-ти мерное фазовое пространство для такой подсистемы.

Рассмотрим фазовое пространство в общем случае. Пусть рассматриваемая макросистема имеет n степеней свободы, то есть положение точек этой системы в пространстве характеризуется n координатами, которые обозначим за q_i ($i=1,2,3,\dots,n$). Тогда полное состояние системы определяется n координатами q_i и n скоростями $\dot{q}_i = v_i$ (или импульсами p_i). Введем фазовое пространство системы с числом измерений $2n$. С течением времени состояние системы меняется и в фазовом пространстве, и эти изменения со временем описываются фазовой линией.

Каждая система имеет свое фазовое пространство. Вероятность реализации различных состояний системы есть функция от координат и импульсов той системы. Координаты и импульсы в этом пространстве меняются непрерывным образом, а для непрерывных значений необходимо задавать элемент объема фазового пространства $d\Gamma$ как произведение координатной и импульсной частей объема:

$$d\Gamma = d\Gamma_q \cdot d\Gamma_p \quad (1.6.2)$$

Это малая область фазового пространства, куда может «попасть» система (поскольку точка не имеет измерения). Для одной частицы элемент объема фазового пространства можно записать более подробно в следующем виде:

$$d\Gamma = d\Gamma_q \cdot d\Gamma_p = dx dy dz \cdot dp_x dp_y dp_z. \quad (1.6.3)$$

Для N частиц одноатомного газа имеем следующий элемент объема:

$$d\Gamma = d\Gamma_q \cdot d\Gamma_p = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dp_{2x} dp_{2y} dp_{2z} \dots dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz}. \quad (1.6.4)$$

Далее рассмотрим вероятность попадания системы в элемент этого фазового объема.

Сначала рассмотрим идеальный газ.

Напомним, что в силу равновероятности нахождения частицы в любой точке пространства (что справедливо, если нет внешнего поля) вероятность нахождения частицы в некотором геометрическом объеме ΔV известна:

$$P \sim \frac{\Delta V}{V} \in,$$

где $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ – **координатный** «кусоч» фазового пространства (рис. 6.2), а V – весь пространственный объем. Если вероятность попадания частицы в различные элементы объема неодинакова, то необходимо найти функцию распределения или плотность вероятности.

Напомним также, что можно следить за состоянием только одной частицы в течение длительного времени и определять время жизни Δt_i в каждом i -ом состоянии или элементе объема. И таким образом получать

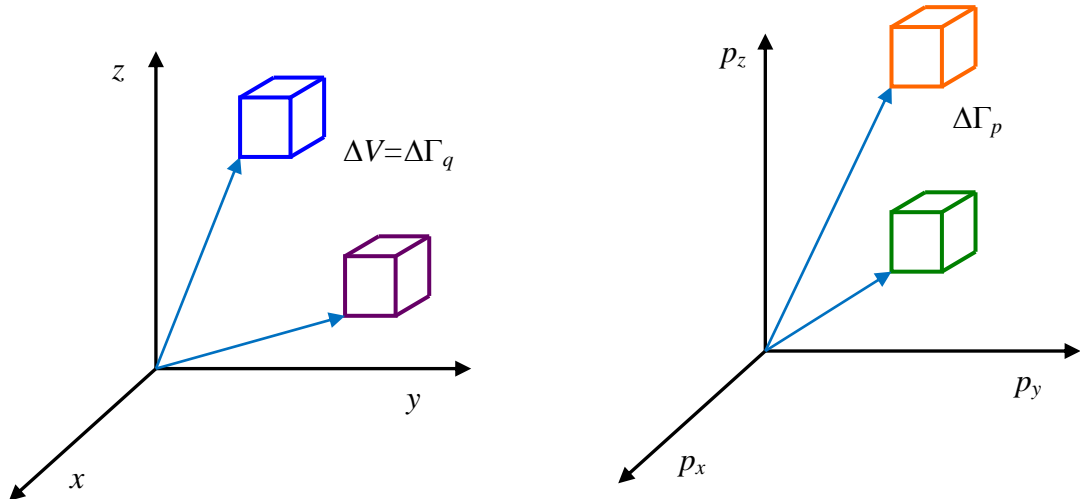


Рис. 6.2.

функцию распределения вероятностей. Можно поступить иначе, а именно, следить сразу за всем коллективом частиц и рассматривать, сколько частиц попало в данный элемент фазового объема в данный момент времени. Как упоминалось выше, оба способа дают эквивалентное распределение вероятностей.

Итак, для координатной части вероятность попадания одной частицы в элемент объема пропорциональна объему: $dP \sim dxdydz$. Если вероятность попадания в различные объемы пространства неодинакова, то тогда для вероятности можно записать

$$dP = \rho(x, y, z) dxdydz = \rho(x, y, z) d\Gamma_q,$$

где $\rho(x, y, z)$ – плотность вероятности попадания в объем $dxdydz$.

Для пространства импульсов также можно ввести элемент объема $\Delta\Gamma_p$, где $d\Gamma_p = dp_x dp_y dp_z$ (см рис. 6.2), и вероятность попадания частицы в этот малый элемент объема будет также пропорциональна его величине:

$$dP = \rho(p_x, p_y, p_z) d\Gamma_p,$$

где $\rho(p_x, p_y, p_z)$ – плотность вероятности найти частицу газа с импульсом p и его проекциями (p_x, p_y, p_z) . Однако при определении вероятности для частицы (системы) попасть в этот элемент объема необходимо помнить, что энергия системы ограничена и постоянна:

$$E = const = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \quad (1.6.5)$$

Это вносит ограничение на элементы объема импульсов, в которых может находиться система.

Теперь рассмотрим общий случай системы с n степенями свободы.

Запишем в пространстве $2n$ измерений элемент фазового объема $d\Gamma = d\Gamma_q \cdot d\Gamma_p$, и тогда вероятность частицы попасть в этот элемент фазового объема можно записать:

$$dP = \rho(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) d\Gamma, \quad (1.6.6)$$

где $\rho(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) = \rho(q, p) = \rho$ – *функция распределения* или *плотность вероятности* для системы иметь координаты и импульсы (скорости) в малой окрестности данного элемента объема $d\Gamma$. Такая запись для вероятности попасть в элемент фазового пространства $d\Gamma$ справедлива вообще для *любой квазизамкнутой системы*.

Таким образом, *наша задача состоит в нахождении этой функции распределения* $\rho(q, p)$ – плотности вероятности. Ее знание позволит определить средние значения всех физических величин системы большого числа частиц.

1.6.2. Свойства функции распределения.

Рассмотрим основные свойства функции распределения.

1) Выполняется условие нормировки:

$$\int_{\Gamma} \rho(p, q) d\Gamma = \int_{\Gamma} \rho(p, q) d\Gamma_q d\Gamma_p = 1, \quad (1.6.7)$$

где интегрирование ведется по всему фазовому объему.

2) Средние значения физических величин определяются следующим образом. Если имеем некоторую физическую величину $L(p, q) = L(x_1, y_1, z_1, \dots, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots)$, являющуюся функцией координат и импульсов, то среднее значение этой величины определяется обычной формулой теории вероятностей:

$$\langle L \rangle = \int_{\Gamma} L(p, q) \rho(p, q) d\Gamma \quad (1.6.8)$$

3) Свойство стационарности функции распределения. Рассматриваем подсистему в течение большого промежутка времени, который разобьем на большое число маленьких промежутков с моментами времени между ними t_1, t_2, t_3, \dots . В эти моменты времени подсистема в фазовом пространстве изображается точкой. Совокупность этих точек распределяется в фазовом пространстве так, что их количество в каждой единице объема этого пространства (т.е. их плотность) будет пропорционально значению функции распределения $\rho(q, p)$.

Можно с функцией распределения поступить иначе: ввести в рассмотрение совокупность одинаковых подсистем, причем взять столько подсистем, сколько выбранных моментов времени t_1, t_2, t_3, \dots . Пусть каждая из подсистем находится в данный момент времени в одном из тех состояний, в которых находилась наша одна подсистема в один из выбранных моментов времени (t_1, t_2, t_3, \dots). Иначе говоря, вместо того, чтобы рассматривать состояние одной и той же подсистемы в разные моменты времени, можно рассматривать совокупность одинаковых подсистем, находящихся одновременно в разных состояниях, фазовые точки которых распределены в фазовом пространстве в соответствии с функцией распределения $\rho(q, p)$.

Через момент времени Δt состояния всех одновременно рассматриваемых подсистем изменяется согласно уравнениям механики. Новые состояния подсистем (они совпадают с состояниями исходной подсистемы в последующие моменты времени $t_1 + \Delta t, t_2 + \Delta t, \dots$) изобразятся в фазовом пространстве точками, которые с тем же правом, что и предыдущие, будут распределены с плотностью $\sim \rho(q, p)$. Т.е. обе совокупности точек изображаются **одной и той же функцией распределения**. Это свойство квазизамкнутых систем – *свойство стационарности статистического распределения*.

Примечание 1. *Эргодическая гипотеза* в статистической физике — предположение о том, что средние по времени значения *физических величин*, характеризующих систему, равны их средним статистическим значениям; служит обоснованием статистической физики. В

физике, в частности и в термодинамике, эргодическая гипотеза говорит, что за длительные периоды времени время, проведенное частицей в некоторой области фазового пространства микросостояний с той же самой энергией, пропорционально объему этой области, то есть, что все доступные микросостояния равновероятны за длительный период времени.

Физические системы, для которых справедлива Эргодическая гипотеза, называются эргодическими. Точнее, в классической статистической механике равновесных систем Эргодическая гипотеза есть предположение о том, что средние по времени от функций, зависящих от координат и импульсов всех частиц системы (фазовых переменных), взятые по траектории движения системы как точки в *фазовом пространстве*, равны средним статистическим по равномерному распределению фазовых точек в тонком (в пределе бесконечно тонком) слое энергии вблизи поверхности постоянной энергии.

В статистической физике доказывается теорема Лиувилля (*J. Liouville, 1838, французский физик*) о неизменности объема фазового пространства.

Теорема Лиувилля: всякий объем фазового пространства при своем движении соответственно изменению состояния системы остается по величине неизменным.

Таким образом, объем фазового пространства постоянен $\int_{\Gamma} d\Gamma = const$, если интегрирование относится к той движущейся области фазового пространства, которую занимают точки первоначально выбранной области. Другими словами, если в начальный момент времени фазовые точки q_i, p_i непрерывно заполняли некоторую область Γ в фазовом пространстве, а с течением времени перешли в другую область Γ_t этого пространства, то, согласно теореме Лиувилля, соответствующие фазовые объемы ($2n$ -мерные интегралы, где n число степеней свободы системы) равны между собой:

$$\int_{\Gamma} dq dp = \int_{\Gamma_t} dq dp = \int_{\Gamma} d\Gamma = const \quad (1.6.9)$$

Таким образом, движение точек, изображающих состояния системы в фазовом пространстве, подобно движению несжимаемой жидкости. Это означает, что плотности точек в этих объемах одинаковы, а они пропорциональны $\rho(q, p)$. Тогда приходим к заключению: $\rho(q, p)$ – *функция распределения постоянна вдоль фазовых линий, соответствующих движению* (изменению состояния) рассматриваемой системы.

Свойство стационарности функции распределения можно записать в виде:

$$\frac{\partial \rho(q, p)}{\partial t} = 0 \quad (1.6.10)$$

Чтобы функция распределения $\rho(q, p)$ была постоянной во времени в разрешенной области фазового пространства, она должна зависеть от такой комбинации переменных p_x, p_y, p_z , которая не зависит от t , т.е. от интегралов движения. Говорят, $\rho(q, p)$ – функция распределения, являясь функцией механических инвариантов, сама есть *интеграл движения*. Такие инварианты (или интегралы движения) хорошо известны в механике для замкнутых систем. Это – *энергия, импульс* (3 компоненты), *момент импульса* (3 компоненты). Импульс и момент импульса связаны с движением тела или газа как целого, а именно с поступательным и вращательным движением. Поэтому, рассматривая газ в системе отсчета, где сосуд с газом покоится, то

импульс и момент импульса системы как целого можно исключить из рассмотрения.

Таким образом, для идеального газа и вообще любой квазизамкнутой системы функция распределения $\rho(q, p)$, описывающая статистическое состояние системы, *зависит только от ее энергии*.

$$\rho(q, p) = \rho(E(q, p)) \quad (1.6.11)$$

В общем случае E – это полная энергия квазизамкнутой системы, включающая поступательную, вращательную и колебательные энергии, а также потенциальную энергию.

Для подсистемы, состоящей из одной молекулы, можно записать:

$$\rho(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \rho(E(x, y, z, p_x, p_y, p_z)). \quad (1.6.12)$$

Для идеального газа полная энергия одной одноатомной молекулы равна только ее кинетической энергии поступательного движения:

$$E(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}.$$

Основной вывод всего этого рассмотрения: *энергия в статистике приобретает исключительную роль.*

1.7. Функция распределения по энергиям.

1.7.1. Идеальный газ.

Учитывая определяющую роль энергии в функции распределения по состояниям, естественно перейти от вероятности попадания молекулы в малый объем фазового пространства $d\Gamma = d\Gamma_q d\Gamma_p = d\Gamma_r d\Gamma_p$ (т.е. иметь определенные координаты и импульсы) к вероятности для молекулы иметь энергию E .

Для идеального газа, не находящегося во внешнем потенциальном поле, нет необходимости рассматривать пространственную часть объема фазового пространства $d\Gamma_r$, так как энергия, и соответственно функция распределения, не зависит от координат для невзаимодействующих молекул.

Для идеального газа удобно рассмотреть в качестве подсистемы одну молекулу. Итак, ищем вероятность для молекулы находиться в состоянии с энергией в интервале от E до $(E+dE)$. Энергия молекулы равна

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{mv^2}{2},$$

то есть определенная кинетическая энергия соответствует определенному значению скорости или импульса. В пространстве скоростей v , или импульсов p (по модулю), область, соответствующая диапазону энергии ($E \div$

$E + dE$), имеет вид тонкого шарового слоя, радиусом $p = \sqrt{2mE}$ и толщиной dp или dE (рис. 7.1)

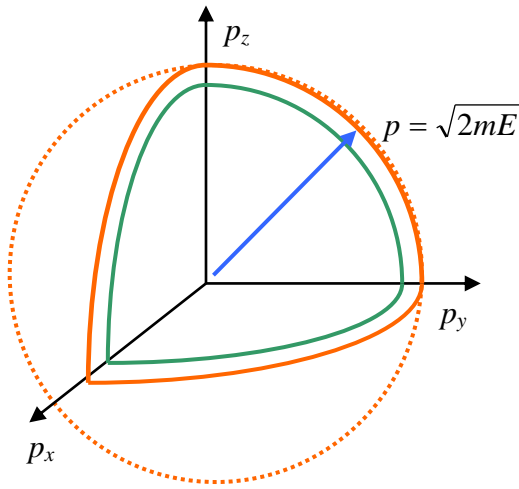


Рис. 7.1.

Вероятность того, что энергия молекулы находится в диапазоне $(E \div E + dE)$, равна по теореме о сложении вероятностей интегралу (сумме вероятностей):

$$dP(E) = \int_{p \div p+dp} \rho(E(p_x, p_y, p_z)) dp_x dp_y dp_z, \quad (1.7.1)$$

где интегрирование ведется по всем проекциям шарового слоя от p до $p + dp$. Так как шаровой слой очень тонкий по энергии (или по модулю импульса), то функцию $\rho(E)$ внутри области интегрирования можно считать постоянной, так как E практически не

меняется. Вынесем плотность вероятности $\rho(E)$ за знак интеграла:

$$dP(E) = \rho(E) \cdot \int_{p \div p+dp} d\Gamma_p = \rho(E) \cdot d\Gamma_E \quad (1.7.2)$$

Здесь ввели обозначение:

$$d\Gamma_E = \int_{p \div p+dp} d\Gamma_p \quad (1.7.3)$$

где $d\Gamma_E$ – объем тонкого шарового слоя радиуса p . Сосчитаем его. Объем шара радиуса p в импульсном пространстве равен:

$$\Gamma_{\text{шар}} = \frac{4}{3} \pi p^3 = \frac{4}{3} \pi (2mE)^{3/2} \quad (1.7.4)$$

Объем тонкого шарового слоя толщиной dp равен (рис. 7.1):

$$d\Gamma_E = d\Gamma_{\text{шар}} = 4\pi p^2 dp. \quad (1.7.5)$$

Учитывая, что для идеального газа $p = \sqrt{2mE}$, запишем этот объем шарового слоя (1.7.5) через энергию:

$$d\Gamma_E = \frac{d\Gamma_{\text{шар}}}{dE} dE = 4\pi p^2 \frac{dp}{dE} dE \quad (1.7.6)$$

Вычисляя производную dp/dE , получаем

$$p^2 \frac{dp}{dE} = m\sqrt{2mE}.$$

Итак, вероятность того, что молекулы идеального газа имеют энергию в интервале от E до $E + dE$, равна:

$$dP(E) = 4\pi m^{3/2} \sqrt{2E} \rho(E) \cdot dE = \rho_E(E) dE \quad (1.7.7)$$

Функция распределения молекул по их энергиям, следовательно, определяется соотношением:

$$\rho_E(E) = 4\pi m^{3/2} \rho(E) \sqrt{2E} \quad (1.7.8)$$

Важно отличать друг от друга две функции распределения $\rho(E)$ и $\rho_E(E)$:

- 1) Функция распределения $\rho(E) = \rho(E(p_x, p_y, p_z)) = \rho(E(p))$ для идеального газа есть плотность вероятности обнаружить частицу с определенной энергией и определенным импульсом p , лежащим в единице «объема пространства импульсов» (см «элементарный кубик импульсов» на рис. 6.2). В общем случае системы с большим числом степеней свободы функция распределения $\rho(E) = \rho(E(q, p))$ представляет собой плотность вероятности обнаружить систему в единице фазового объема с определенными координатами q и p . Это есть *микрораспределение* – $\rho(E) = \rho(E(q, p))$.
- 2) Функция распределения $\rho_E(E)$ для идеального газа представляет собой плотность вероятности обнаружить систему в состоянии с определенной энергией *при всех возможных импульсах*, соответствующих этой энергии, т.е. попадающих в шаровой слой в пространстве импульсов. В случае системы с большим числом степеней свободы $\rho_E(E)$ – это плотность вероятности обнаружить систему в состоянии с определенной энергией при всех координатах q и импульсах p , соответствующих этой энергии (попадающих в условный «шаровой слой» в многомерном фазовом пространстве), иначе, $\rho_E(E)$ есть *макрораспределение*.

Примечание 1. Если функция микрораспределения $\rho(E) = \rho(E(q, p))$ определена в пространстве скоростей $\rho(E) = \rho(E(q, v))$ (то есть $E = mv^2/2$), а не импульсов, то вероятность для молекул идеального газа иметь энергию в интервале от E до $E + dE$ равна:

$$dP(E) = 4\pi m^{-3/2} \sqrt{2E} \rho(E) \cdot dE = \rho_E(E) dE \quad (1.7.9)$$

1.7.2. Зависимость $\rho(E)$ от энергии.

Используя общие вероятностные соображения, можно найти зависимость функции распределения $\rho(E)$ – т.е. микрораспределения – от энергии. Выделим в газе квазизамкнутую подсистему, состоящую из двух не взаимодействующих молекул. Энергия подсистемы – аддитивная величина:

$$E = E_1 + E_2. \quad (1.7.10)$$

Функция распределения подсистемы по теореме умножения вероятностей для статистически независимых событий равна произведению функций распределения

$$dP = \rho(E)d\Gamma_{p1}d\Gamma_{p2} = \rho(E_1)\rho(E_2)d\Gamma_{p1}d\Gamma_{p2}$$

$$\rho(E) = \rho(E_1) \cdot \rho(E_2) \quad (1.7.11)$$

Таким образом, функция распределения – **не аддитивная величина**. Однако нам всегда удобнее работать с аддитивными величинами в квазизамкнутой системе. Поэтому вместо (1.7.11) удобнее рассматривать логарифм распределения, который есть аддитивная величина от энергии:

$$\ln \rho(E) = \ln \rho(E_1) + \ln \rho(E_2). \quad (1.7.12)$$

При сложении энергий (1.7.10) складываются и логарифмы функций распределения (1.7.12). Однако такое одновременное выполнение аддитивных соотношений (1.7.10) и (1.7.12) можно совместить только тогда, когда $\ln \rho(E)$ является линейной функцией энергии E :

$$\ln \rho(E) = \alpha + \beta E, \quad (1.7.13)$$

где α и β неизвестные пока постоянные. Тогда общий вид функции распределения можно представить в следующем виде:

$$\rho(E) = \text{const} \cdot e^{\beta E}. \quad (1.7.14)$$

Получаем важный вывод о зависимости функции распределения от энергии. В дальнейшем мы проведем общий вывод функции распределения и получим значение коэффициента β .

1.7.3. Произвольная квазизамкнутая подсистема.

До сих пор рассматривали идеальный газ. Однако все эти рассуждения могут быть применены к произвольному макроскопическому телу (неидеальные газы, жидкость, твердое тело). Разбивая систему на квазизамкнутые подсистемы, записываем полную энергию подсистемы как сумму энергий частиц (молекул):

$$E = \sum_i E_i, \quad (1.7.15)$$

где в энергию E_i входит не только кинетическая, но и потенциальная энергии частиц. При этом энергия подсистемы есть функция координат (в отличие от идеального газа) и импульсов $E = E(q, p)$, где q – совокупность координат: $q = x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots$, а p – совокупность соответствующих импульсов: $p = p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, p_{2x}, p_{2y}, p_{2z}, \dots$. Вероятность подсистемы попасть в элемент объема $d\Gamma$ многомерного фазового пространства определяется:

$$dP(q, p) = \rho(q, p)d\Gamma \quad (1.7.16)$$

Здесь $d\Gamma = d\Gamma_q d\Gamma_p = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \dots dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dp_{2x} \dots = d^{2n}\Gamma$ – дифференциал $2n$ порядка (или $6N$ порядка), где n число степеней свободы (N число одноатомных молекул в квазизамкнутой системе). Из стационарности функции распределения $\rho(q, p)$ следует, что она зависит лишь от интегралов движения, а именно энергии:

$$\rho(E(q, p)) = \rho(E(x_1, y_1, z_1, \dots, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots)) \quad (1.7.17)$$

Перейдем от *микрораспределения* $\rho(q, p)$ к *макрораспределению* $\rho_E(E)$. Для этого, как и ранее для одной молекулы идеального газа, найдем вероятность состояния системы с энергией от E до $E + dE$. Приравняв энергию постоянной величине

$$E = E(q, p) = \text{const},$$

мы определяем поверхность постоянной энергии в многомерном фазовом пространстве. Тогда значениям энергии от E до $E + dE$ отвечает условный “шаровой” слой в многомерном фазовом пространстве p и q , которому соответствует многочисленное множество значений q и p :

$$dP(E) = \int_{E \div E+dE} \rho(E(x_1, y_1, z_1, \dots, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots)) d^{2n}\Gamma = \rho(E) \cdot \int_{E \div E+dE} d^{2n}\Gamma = \rho(E) d\Gamma_E \quad (1.7.18)$$

Здесь введен объем многомерного “шарового” слоя

$$d\Gamma_E = \int_{E \div E+dE} d^{2n}\Gamma$$

в котором интеграл берется по $(2n-1)$ переменной (или по $6N-1$ переменным одноатомного газа), поэтому $d\Gamma_E$ – дифференциал первого порядка. Поскольку рассматривается тонкий “шаровой” слой, то можно считать $\rho(E(q, p))$ постоянной внутри этого слоя и вынести за знак интеграла.

Как и ранее для идеального газа запишем дифференциал $d\Gamma_E$ через энергию dE и вводим функцию макрораспределения подсистемы по энергиям:

$$d\Gamma_E = \frac{\partial \Gamma_E}{\partial E} dE \quad (1.7.19)$$

$$dP(E) = \rho(E) \frac{\partial \Gamma_E}{\partial E} dE = \rho_E(E) dE \quad (1.7.20)$$

Итак, *функция распределения подсистемы по энергиям* выражается через произведение функции микрораспределения и плотности фазового пространства, относящейся к единице энергии:

$$\rho_E(E) = \rho(E) \frac{\partial \Gamma_E}{\partial E}. \quad (1.7.21)$$

При этом выполняется следующее условие нормировки:

$$\int dP(E) = \int_{\text{все } E} \rho_E(E) dE = \int_{\text{все } E} \rho(E) \frac{\partial \Gamma_E}{\partial E} dE = 1. \quad (1.7.22)$$

Еще раз следует напомнить, что $\rho(E) = \rho(E(q, p))$ – это плотность вероятности иметь энергию от E до $E + dE$, но только в единице фазового объема $dP/d^{2n}\Gamma$, а $\rho_E(E)$ – плотность вероятности иметь энергию от E до $E + dE$ во всем фазовом пространстве dP/dE .

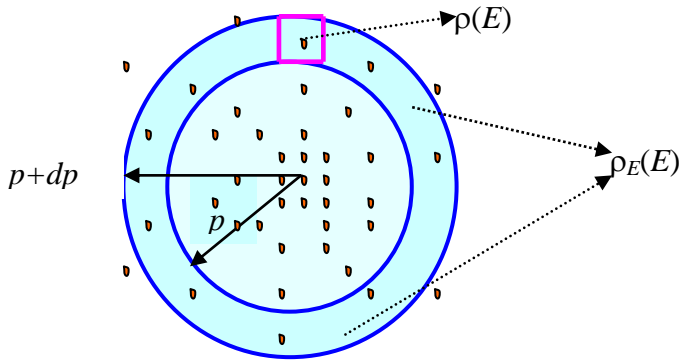


Рис. 7.2.

Поясним их различие на примере со стрельбой по мишени (см рис. 7.2). Например, определяем вероятность попадания в “восьмерку” при стрельбе по мишени. При этом обычно каждый выстрел и попадание в мишень определяют по “часам циферблата”. Так квадратик на рис. 7.2 определяет попадание в “восьмерку на 12 часов”. Итак, функция $\rho(E) = \rho(E(q, p))$ дает вероятность попасть, например, в “восьмерку” в определенном направлении, т.е. в единицу площадки около восьмерки (квадратик на рис. 7.2). Такая же вероятность была бы для попадания в “восьмерку на 3 часа”, на “5 часов” и т.д.

В то же время функция $\rho_E(E)$ – макрораспределение – это вероятность вообще попасть в восьмерку при любых “часах”, то есть в любое место внутри кольца. Для ее получения мы должны просуммировать вероятности попадания на все возможные “часы”.

1.8. Энтропия.

1.8.1. Флуктуации аддитивных величин.

Итак, было выяснено, что статистическое поведение и свойства замкнутой (квазизамкнутой) системы определяются *аддитивными интегралами движения*. Важное свойство аддитивных величин: их относительные квадратичные флуктуации в состоянии равновесия малы $\sim 1/\sqrt{N}$, где N – число маленьких подсистем (или число частиц). Покажем это.

Выделим какую-нибудь квазизамкнутую подсистему и разобьем ее на множество более мелких, квазизамкнутых *одинаковых* подсистем, используя при этом свойство, что каждая из них слабо взаимодействует со своим

окружением (рис. 8.1). Пусть число таких подсистем N . Тогда энергия выделенной подсистемы равна сумме энергий ε_i более мелких подсистем:

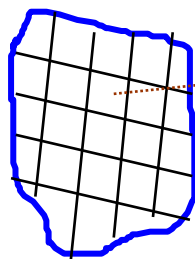


Рис. 8.1.

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (1.8.1).$$

Для оценки средней энергии подсистемы можно считать, что средние энергии малых подсистем одинаковы $\langle \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon_i \rangle$, поскольку мы разбивали выделенную подсистему на мелкие одинаковые подсистемы. Тогда средняя энергия выделенной подсистемы равна:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varepsilon_i \rangle = N \cdot \langle \varepsilon \rangle \quad (1.8.2).$$

Сосчитаем среднюю квадратичную флуктуацию, воспользовавшись соотношениями (1.8.1) и (1.8.2). Сначала для простоты сосчитаем ее для 2-х малых подсистем ($N=2$)

$$\begin{aligned} \langle (\Delta E)^2 \rangle &= \langle (\Delta \varepsilon_1 + \Delta \varepsilon_2)^2 \rangle = \langle [(\Delta \varepsilon_1)^2 + 2\Delta \varepsilon_1 \Delta \varepsilon_2 + (\Delta \varepsilon_2)^2] \rangle = \\ &= \langle (\Delta \varepsilon_1)^2 \rangle + \langle (\Delta \varepsilon_2)^2 \rangle + 2\langle \Delta \varepsilon_1 \Delta \varepsilon_2 \rangle \end{aligned} \quad (1.8.3)$$

В силу квазинеzáвисимости малых подсистем среднее от произведения равно произведению средних величин и в силу того, что $\langle \Delta \varepsilon_i \rangle = 0$, получаем

$$\langle \Delta \varepsilon_1 \Delta \varepsilon_2 \rangle = \langle \Delta \varepsilon_1 \rangle \langle \Delta \varepsilon_2 \rangle = 0.$$

Поэтому для средней квадратичной флуктуации энергии 2-х квазинеzáвисимых подсистем имеем:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle (\Delta \varepsilon_1)^2 \rangle + \langle (\Delta \varepsilon_2)^2 \rangle. \quad (1.8.4)$$

Аналогично для N малых подсистем, пользуясь соотношениями (1.8.1) и (1.8.2), получаем соотношение для квадратичной флуктуации

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_i - N \langle \varepsilon \rangle \right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \Delta \varepsilon_i \right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\Delta \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta \varepsilon_i)^2 \rangle \quad (1.8.5)$$

Здесь при выводе этой формулы мы воспользовались тем, что средние отклонения от средних значений энергий равны нулю: $\langle \Delta \varepsilon_i \rangle = 0$.

Воспользуемся еще раз тем, что малые подсистемы примерно одинаковы, тогда флуктуации в них в среднем также имеют одинаковые величины:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta \varepsilon_i)^2 \rangle \approx N \langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle \quad (1.8.6)$$

Тогда для относительной квадратичной флуктуации получаем:

$$\eta = \frac{\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{N\langle(\Delta \varepsilon)^2\rangle}}{N\langle \varepsilon \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sqrt{\langle(\Delta \varepsilon)^2\rangle}}{\langle \varepsilon \rangle} \quad (1.8.7).$$

Как видно из этого соотношения, при больших значениях N относительные флуктуации энергии ничтожно малы. То есть, как и для распределения молекул по объему (см (1.4.7) - (1.4.9)), квазизамкнутая система живет подавляющую часть времени в состоянии с энергией близкой к средней энергии. Иначе, энергия равновесной подсистемы E практически постоянна во времени и равна своему среднему значению: $E = \langle E \rangle$.

Это означает, что функция макрораспределения $\rho_E(E)$ имеет резкий пик при энергии $E = \langle E \rangle$ и при отклонения от этого значения быстро спадает.

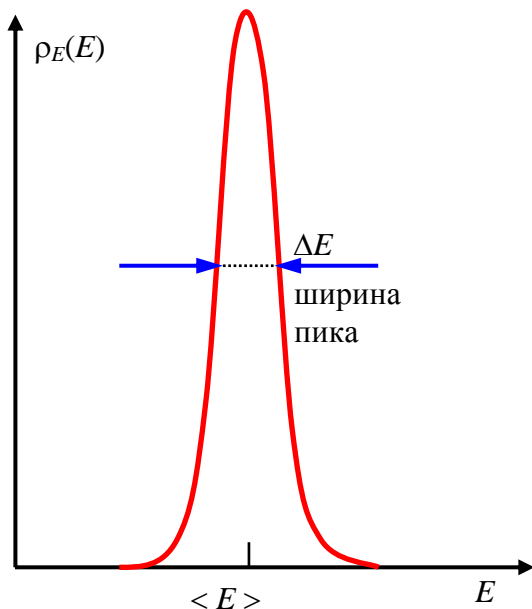


Рис. 8.2.

Качественная зависимость $\rho_E(E)$ от энергии изображена на рисунке 8.2. Заметную величину $\rho_E(E)$ имеет только при ничтожно малых отклонениях E от среднего значения $E = \langle E \rangle$, в то же время при заметных отклонениях E от среднего значения $\langle E \rangle$ имеем $\rho_E \approx 0$.

Отсюда следует вывод, что любая квазизамкнутая система почти все время проводит в очень небольшой части фазового пространства, соответствующей энергии E вблизи среднего значения $\langle E \rangle$. Эту область можно оценить, исходя из того, что площадь под кривой равна единице (вычисляем как площадь треугольника):

$$\rho_E(\langle E \rangle) \cdot \Delta E \approx 1, \quad (1.8.8)$$

где $\rho_E(\langle E \rangle)$ – значение в максимуме (высота области), а ΔE – ширина этой области, определяемая на полувысоте максимума функции распределения.

Важно так же отметить, что, хотя в этом пункте мы рассматривали энергию и ее флуктуации, полученные результаты относятся к любым аддитивным величинам, которые характеризуют системы с большим числом степеней свободы.

1.8.2. Статистический вес.

По порядку величины тот интервал энергий, в котором допустимы малые отклонения энергии подсистемы от своего среднего значения, т.е. ΔE в (1.8.8), совпадает со средней квадратичной флуктуацией $\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}$. Поэтому

для оценки разрешенной части фазового пространства, в которой рассматриваемая подсистема проводит подавляющую часть времени, можно в распределении по энергиям поставить среднее значение энергии:

$$\rho_E(\langle E \rangle) = \rho(\langle E \rangle) \frac{\int d\Gamma}{dE} = \rho(\langle E \rangle) \frac{d\Gamma_E}{dE}. \quad (1.8.9)$$

Далее подставляя (1.8.9) в (1.8.8), последнее равенство можно записать в виде:

$$\rho(\langle E \rangle) \frac{d\Gamma_E}{dE} \Delta E \equiv \rho(\langle E \rangle) \cdot \Delta\Gamma_E \approx 1 \quad (1.8.10)$$

Опять вернулись к фазовому объему “шарового” слоя $\Delta\Gamma_E$. Однако сейчас в (1.8.10) имеем дело с более толстым шаровым слоем $\Delta\Gamma_E$, толщина которого соответствует разбросу энергий ΔE (напомним, что ранее в (1.7.3) шаровой слой соответствовал бесконечно тонкому слою с разбросом энергий dE). Здесь $\Delta\Gamma_E$ – та разрешенная часть фазового пространства, в которой рассматриваемая подсистема со средней энергией $\langle E \rangle$ проводит подавляющую часть времени.

Объем $\Delta\Gamma_E$ несет информацию о полном числе микроскопических состояний подсистемы, которые реализуют макроскопическое состояние равновесной подсистемы с энергией $\langle E \rangle$.

Ранее в §1.3 было введено понятие статистического веса как число микросостояний реализующих данное макросостояние. При статистическом описании тепловых свойств тел *роль статистического веса играет фазовый объем $\Delta\Gamma_E$* . Этот объем тем больше, чем больше число микроскопических реализаций макроскопического состояния подсистемы с энергией $\langle E \rangle$. Однако, статистический вес, как он вводится по определению, есть величина безразмерная, а фазовый объем $\Delta\Gamma_E$ – размерная величина. Поэтому определим статистический вес макроскопического состояния $\Delta\Omega(\langle E \rangle)$ как величину, пропорциональную фазовому объему $\Delta\Gamma_E$:

$$\Delta\Omega(\langle E \rangle) = \alpha \Delta\Gamma_E \quad (1.8.11)$$

где ввели α – размерный коэффициент пропорциональности.

Если подсистему со средней энергией $\langle E \rangle$ разбить на подсистемы меньшего размера (рис. 8.1), то состояние каждой малой подсистемы будет определяться ее средней энергией $\langle \varepsilon_i \rangle$. Эта средняя энергия является аддитивным вкладом в среднюю энергию $\langle E \rangle$ большой подсистемы. Для каждого макросостояния «маленькой» подсистемы с энергией в интервале от $\langle \varepsilon_i \rangle$ до $\langle \varepsilon_i \rangle + \Delta\varepsilon_i$ можно определить его статистический вес $\Delta\Omega_i(\langle \varepsilon_i \rangle)$. Так как

«маленькие» подсистемы статистически независимы (квазинезависимы), то энергия рассматриваемой подсистемы равна сумме энергий малых подсистем

$$\langle E \rangle = \sum_i \langle \varepsilon_i \rangle.$$

Тогда статистический вес всей подсистемы по теореме об умножении вероятностей (статвес – мультипликативная величина) равен произведению статистических весов малых подсистем:

$$\Delta\Omega(\langle E \rangle) = \Delta\Omega_1(\langle \varepsilon_1 \rangle) \cdot \Delta\Omega_2(\langle \varepsilon_2 \rangle) \cdot \dots \cdot \Delta\Omega_i(\langle \varepsilon_i \rangle) \cdot \dots \quad (1.8.12)$$

Итак, *статвес подсистемы равен произведению статистических весов малых подсистем* (справедливо считая, что для одинаковых малых подсистем вероятности микросостояний одинаковы).

1.8.3. Энтропия.

Ранее в пункте 1.8.1 было показано, что аддитивные величины обладают малыми относительными флуктуациями. Поэтому удобнее характеризовать макроскопическое состояние подсистемы аддитивными величинами. Такую характеристику можно ввести, если вместо мультипликативной величины – статистического веса подсистемы (1.8.12) – рассматривать его логарифм $\ln \Delta\Omega(\langle E \rangle)$. Логарифм статистического веса подсистемы называется *энтропией подсистемы*, которая определяется соотношением:

$$S(\langle E \rangle) = \ln \Delta\Omega(\langle E \rangle) \quad (1.8.13)$$

Энтропия, аддитивная величина, дает информацию, как и статвес, о полном числе микросостояний подсистемы, которые реализуют данное макросостояние подсистемы – равновесное состояние подсистемы с энергией $\langle E \rangle$.

Подставляя статистический вес из (1.8.11), получаем для энтропии выражение через фазовый объем $\Delta\Gamma_E$, в котором подавляющую часть времени находится подсистема:

$$S(\langle E \rangle) = \ln(\alpha \Delta\Gamma_E). \quad (1.8.14)$$

Из-за размерности $\Delta\Gamma_E$ в энтропию входит постоянная $N \ln \alpha$, где N число частей подсистемы, т.е. произвольная постоянная. Поэтому *энтропия определяется с точностью до произвольной постоянной*.

Термин *энтропия* был введен Клаузиусом, на греческом языке он означает “превращение”. Итак: *энтропия, как и фазовый объем $\Delta\Gamma_E$, характеризует число микроскопических реализаций макросостояния подсистемы*. Число микроскопических реализаций растет с увеличением степени беспорядка в подсистеме. Поэтому говорят, что *энтропия является мерой степени беспорядка в подсистеме*.

Для малой i -ой подсистемы фазовый объем может быть выражен через энтропию:

$$\Delta\Gamma_i(\langle\varepsilon\rangle) = \frac{1}{\alpha} \exp[S_i(\langle\varepsilon\rangle)] \quad (1.8.15).$$

Значит, вероятность нахождения подсистемы в макроскопическом состоянии с энергией из интервала $\Delta\varepsilon_i$ вблизи $\langle\varepsilon_i\rangle$ пропорциональна

$$\Delta P_i \sim \exp[S_i(\langle\varepsilon_i\rangle)] \quad (1.8.16).$$

Энтропия большой подсистемы, статистический вес которой равен произведению статвесов малых подсистем:

$$\Delta\Omega(\langle E\rangle) = \Delta\Omega_1(\langle\varepsilon_1\rangle) \cdot \Delta\Omega_2(\langle\varepsilon_2\rangle) \cdot \dots, \quad (1.8.17)$$

может быть найдена через сумму энтропий малых подсистем:

$$\ln \Delta\Omega(\langle E\rangle) = \ln \Delta\Omega_1(\langle\varepsilon_1\rangle) + \ln \Delta\Omega_2(\langle\varepsilon_2\rangle) + \dots \quad (1.8.18)$$

$$S(\langle E\rangle) = S_1(\langle\varepsilon_1\rangle) + S_2(\langle\varepsilon_2\rangle) + \dots \quad (1.8.19)$$

Итак, энтропия квазизамкнутого равновесного тела равна сумме энтропии его малых равновесных частей. Из настоящего рассмотрения получаем важный вывод: энтропия – *аддитивная величина*. Ранее в пункте 1.8.1 показали, что флуктуации аддитивных величин малы для достаточно большой подсистемы: они пропорциональны $\sim 1/N^{1/2}$, где N – число малых равновесных подсистем, составляющих большую подсистему. Следовательно, флуктуации энтропии подсистемы, состоящей из большого числа малых подсистем, также малы $\sim 1/N^{1/2}$.

Из свойства аддитивности (1.8.19) следует, что энтропия помимо энергии зависит от объема тела V , но не зависит от формы тела, т.к. изменение формы тела – это только перестановка его частей, соответствующая перестановке слагаемых в сумме энтропий отдельных малых подсистем. Таким образом, *энтропия есть функция двух переменных: энергии и объема*:

$$S = S(E, V), \quad (1.8.20)$$

т.е. макроскопическое состояние определяется всего двумя параметрами: энергией тела E и его объемом V . Небольшое изменение макроскопического состояния тела сопровождается малым изменением энтропии dS , которое состоит из двух вкладов:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV, \quad (1.8.21)$$

где первое слагаемое – приращение энтропии за счет изменения энергии тела, второе – за счет изменения объема тела.

1.9. Закон возрастания энтропии. Обратимые и необратимые процессы.

1.9.1. Возрастание энтропии – второе начало термодинамики.

Всякая неравновесная замкнутая система стремится к равновесию, поскольку равновесное состояние является наиболее вероятным, а достигнув его, практически все время находится в этом состоянии, поскольку отклонения (флуктуации) от положения равновесия малы. В рамках равновесной термодинамики можно сделать ряд выводов об общих закономерностях, приводящих к равновесию неравновесную систему.

Рассмотрим в какой-то момент времени *неравновесную замкнутую систему*, которая обладает полной энергией E . Разобьем эту систему на подсистемы – квазизамкнутые макроскопические подсистемы с энергиями E_i . При этом энергия замкнутой системы равна сумме энергий подсистем:

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_i + \dots = const \quad (1.9.1)$$

Маленькие подсистемы достигают равновесия быстрее, чем большие. Поэтому возможна ситуация, когда каждая из малых подсистем достигла своего равновесия, но между подсистемами равновесия еще нет. Большая замкнутая система при этом еще не равновесна.

Макроскопическое состояние каждой квазизамкнутой равновесной подсистемы описывается вероятностью ΔP_{E_i} и выражается через энтропию подсистемы $S_i(\langle E_i \rangle)$ (см соотношения (1.8.15-16) предыдущего параграфа). Данное состояние неравновесной замкнутой системы определяется вероятностью

$$\Delta P_E(E_1, E_2, \dots) = \Delta P_E(E_k),$$

где E_k определяет некоторый набор энергий подсистем. Тогда вероятность неравновесной замкнутой системы иметь некоторый набор энергий подсистем равна произведению всех ΔP_{E_i} :

$$\Delta P_E(E_k) \sim \Delta P_{E_1} \cdot \Delta P_{E_2} \cdot \dots \cdot \Delta P_{E_i} \cdot \dots \quad (1.9.2)$$

Выражая вероятности с помощью (1.8.16), имеем:

$$\Delta P_E(E_k) \sim \exp[S_1(\langle E_1 \rangle) + S_2(\langle E_2 \rangle) + \dots + S_i(\langle E_i \rangle) + \dots] \quad (1.9.3)$$

Здесь $\exp[S_i(\langle E_i \rangle)]$ – быстро меняющаяся функция энергии $\langle E_i \rangle$, а все остальные опущенные предэкспоненциальные множители меняются слабо с энергией и на фоне резкой экспоненциальной зависимости их можно считать постоянными.

В процессе установления равновесия между подсистемами, который приводит замкнутую систему в равновесие, меняются средние энергии подсистем. Поэтому здесь средние энергии подсистем $\langle E_i \rangle$ рассматриваем как переменные энергии, по которым устанавливается равновесие между

подсистемами. Наиболее вероятное равновесное состояние системы достигается при максимальном значении суммы энтропии подсистем, стоящих в экспоненте. Если сумма энтропии растет, то соответствующая вероятность ΔP_E растет очень быстро.

В рамках классической термодинамики нельзя получить информацию о скорости достижения равновесия, т.е. нельзя найти время релаксации. Однако можно установить *общее направление процессов, которое приводит к росту вероятности*. Процессы, связанные с уменьшением энтропии, маловероятны, т.к. ΔP_E резко убывает (по экспоненциальному закону).

Итак, вывод: *если замкнутая макроскопическая система находится в неравновесном состоянии, то наиболее вероятным следствием для нее будет монотонное возрастание энтропии.*

Закон возрастания энтропии для замкнутых систем – это второе начало термодинамики:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad (1.9.4)$$

Второе начало было введено сначала Клаузиусом, а затем вероятностное толкование закона возрастания энтропии было дано Больцманом (1870). Больцман писал: “...всегда имеются флуктуационные состояния, соответствующие уменьшению энтропии, и поэтому чрезвычайно маловероятные. Вероятность их настолько мала, что для макроскопических тел эти флуктуации не наблюдаются”.

Во всех имеющихся в природе замкнутых системах энтропия никогда самопроизвольно не убывает, она увеличивается или остается постоянной $dS/dt \geq 0$. Закон возрастания энтропии (1.9.4) устанавливает определенное направление течения процессов в природе.

1.9.2. Обратимые и необратимые процессы.

В связи с законом возрастания энтропии все процессы, протекающие в макроскопических телах можно разделить на две группы.

1) **Процессы, сопровождающиеся возрастанием энтропии замкнутой неравновесной системы, называются необратимыми.** Для таких процессов (см рис. 9.1) получаем закон возрастания энтропии

$$dS/dt > 0$$

Обратные к ним процессы оказываются практически невозможными, т.к. в них энтропия уменьшается и вероятность становится ничтожно малой.

В качестве примера необратимого процесса можно привести передачу теплоты от более горячего тела более холодному и соответствующее выравнивание температур двух тел. Обратный процесс практически

невозможен. Так же необратимыми являются любые процессы в телах, сопровождающиеся потерями энергии на теплообмен с окружающей средой, процессы с трением, или процессы с выделением Джоулева тепла при прохождении электрического тока через сопротивление.

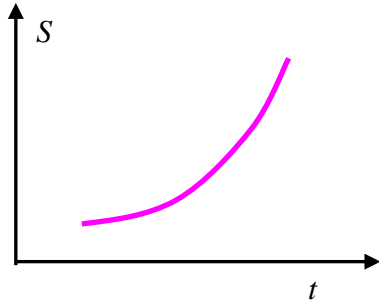


Рис. 9.1.

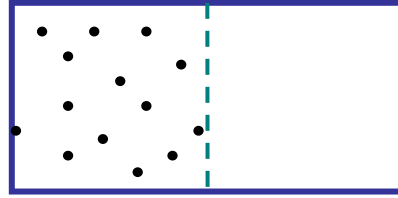


Рис. 9.2.

Другим примером необратимого процесса является расширение газа в пустоту. На рис. 9.2 изображен сосуд с газом, сосредоточенным в одной половине сосуда. В другой половине, отделенной от первой перегородкой, — вакуум. Убрав перегородку, газ распространится на весь объем. За счет увеличения объема увеличится число микроскопических состояний, реализующих любое из макроскопических состояний газа, т.е. энтропия возрастет. Самопроизвольный обратный процесс, при котором все молекулы газа соберутся в 1/2 сосуда, практически невозможен, т.к. ему соответствует упорядоченное движение молекул газа в одну сторону, уменьшение степени беспорядка, что ведет к уменьшению энтропии.

Итак, все процессы в телах, сопровождающиеся увеличением энтропии являются необратимыми процессами.

2) **Процессы, в которых энтропия замкнутой системы остается постоянной во времени, называются обратимыми.**

$$\frac{dS}{dt} = 0 \quad (1.9.5)$$

Квазистатические процессы — медленные во времени, для которых в каждый момент времени система находится в равновесном состоянии, а поскольку в равновесии энтропия максимальна, то она и не меняется в процессе. Поэтому возможен квазистатический процесс, текущий в обратном направлении.

Отметим, что квазистатические процессы - это идеализированное представление о процессе, поскольку в природе реальных квазистатических процессов нет: всегда имеются потери на трение или другие необратимые процессы. Однако в зависимости от проведенного с телом процесса, в течение которого тело остается примерно в равновесном состоянии, понятие о квазистатическом процессе весьма важно с точки зрения понимания физики. В таких условиях состояние тел описывается малым числом тех же

параметров (P , V , T), которые описывают и равновесное состояние, что является важным для проведения соответствующих расчетов.

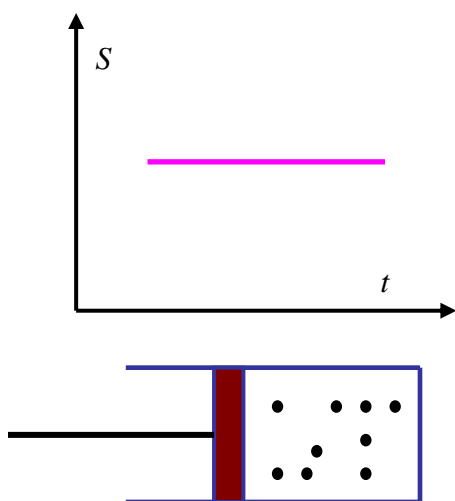


Рис. 9.3.

В качестве примера квазистатического процесса можно привести медленное передвижение поршня в цилиндре с газом (рис. 9.3). В каждый момент времени в системе устанавливается равновесие, в котором энтропия максимальна и не меняется $S = const$. Важное условие квазистатичности состоит в том, что можно вернуть систему в исходное состояние, проходя ту же последовательность равновесных состояний в обратном порядке.

Часто многие процессы, происходящие с рассматриваемым телом и окружающей среды, приближенно можно рассматривать как квазистатические процессы в замкнутой системе. В таком квазистатическом процессе равновесными оказываются и тело, и окружающая среда, а энтропия всей замкнутой системы равна сумме энтропий:

$$S = S_{\text{тело}} + S_{\text{среда}}.$$

В ходе квазистатического процесса энтропия тела может убывать, но при этом энтропия среды должна возрасти так, чтобы суммарная энтропия S была постоянна:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_{\text{тела}}}{dt} + \frac{dS_{\text{среда}}}{dt} = 0 \quad (1.9.6)$$

Квазистатический процесс можно реализовать и в теплоизолированном теле, в котором изменение состояния тела происходит под действием внешних механических сил, которые суммарную энтропию не меняют. Такие процессы называются *адиабатическими*. Для адиабатических процессов $S_{\text{тела}} = const$ или $dS_{\text{тела}}/dt = 0$. Нет теплообмена, нет изменения энтропии. Реализация на практике адиабатического процесса трудна, т.к. он должен быть достаточно медленным, чтобы выполнялась квазистатичность (чтобы в системе успевало устанавливаться равновесие), а с другой стороны – достаточно быстрым, чтобы не было теплообмена.

В дальнейшем (Глава 3) мы рассмотрим часто встречающиеся квазистатические процессы, такие как изохорный, изобарный и изотермический процессы. А также объединяющий все эти процессы – политропический процесс. Как и все квазистатические процессы их можно графически изобразить непрерывными линиями, показывающими непрерывное изменение параметров системы (P , V , T).

1.10. Температура.

1.10.1. Условие теплового равновесия.

Термодинамика занимается изучением тепловых свойств макроскопических тел, находящихся в состоянии равновесия. Состояние равновесия макротела не зависит от начального микроскопического распределения координат и скоростей составляющих тело частиц. Именно это свойство позволяет описать равновесное состояние тела небольшим числом параметров: средней энергией тела $\langle E \rangle$, энтропией тела $S(\langle E \rangle)$. Эти *параметры являются функциями состояния тела*, независимыми от того, каким путем пришло тело в данное состояние.

Выясним условие теплового равновесия. Если между телами имеется тепловой контакт, то между ними возможен обмен внутренней энергией, который продолжается до достижения состояния полного теплового равновесия. Рассматриваем замкнутую систему: “*тело + среда*”, т.е. 2

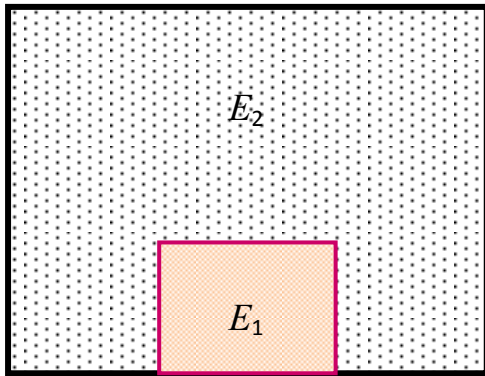


Рис. 10.1.

подсистемы с энергиями E_1 и E_2 , соответственно (рис. 10.1), которые находятся в тепловом контакте при условии, что *объемы тел остаются неизменными*. При этом полная энергия не меняется

$$E = E_1 + E_2 = \text{const},$$

поскольку это замкнутая система. Энтропия системы (поскольку везде будет идти речь о равновесных состояниях, то знак “среднее значение” $\langle \rangle$ опустим) равна сумме энтропий тела и среды:

$$S(E) = S_1(E_1) + S_2(E_2).$$

Энтропия системы, в принципе, является функцией только одной переменной, например E_1 , т. к. $E_2 = E - E_1$. В состоянии равновесия выполняется условие максимума энтропии:

$$\frac{dS(E_1)}{dE_1} = 0 \quad (1.10.1)$$

$$\frac{dS_1(E_1)}{dE_1} + \frac{dS_2(E_2)}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = 0 \quad (1.10.2)$$

Так как полная энергия замкнутой системы постоянна, то $dE = 0 = dE_1 + dE_2$ и далее, учитывая $dE_1 = -dE_2$, получаем следующее условие для равновесного состояния:

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2} \quad (1.10.3)$$

Итак, производная от энтропии по энергии одинакова для обоих находящихся в тепловом равновесии тел. Величина dE/dS , характеризующая тепловое равновесие тел, называется *температурой* T :

$$T = \frac{dE}{dS} \quad (1.10.4)$$

Значит, условие теплового равновесия двух тел (1.10.3) записывается через равенство температур:

$$T_1 = T_2. \quad (1.10.5)$$

Здесь предполагалось, что объемы подсистем не меняются. С другой стороны энтропия также зависит не только от энергии, но и от объема систем. Температура характеризует тепловое равновесие тел при неизменном объеме, поэтому более общее определение температуры имеет вид:

$$T \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \quad (1.10.6)$$

Итак, температура определяется средней энергией и энтропией подсистемы, которые являются внутренними характеристиками тела. Поэтому температура тоже внутренний параметр тела, независимый от предыстории. Таким образом, температура – *функция состояния равновесного тела*.

Из закона возрастания энтропии температура всегда больше или равна нулю $T \geq 0$. Отрицательное значение температуры $T = dE/dS < 0$ означало бы, что возрастание энтропии сопровождается уменьшением энергии тела. При этом оказывается невозможным устойчивое равновесие тела, т.к. энергия пропорциональна объему и, приближаясь к равновесию, происходил бы распад всех тел на более мелкие части.

1.10.2. Приближение к состоянию равновесия.

Рассмотрим характер приближения к тепловому равновесию системы 2-х тел, находящихся при разных температурах: $T_2 > T_1$. Приближаясь к равновесию, по закону возрастания энтропии всей системы имеем (пусть пока объемы тел не меняются) положительную производную энтропии по времени:

$$\frac{dS}{dt} > 0 \quad (1.10.7)$$

Учтем, что энтропия системы $S = S_1 + S_2$ и полная энергия $E = E_1 + E_2$ аддитивны, при этом $dE_1 = -dE_2$:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} = \left(\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0$$

Выражая производные по энергии через температуры (1.10.6), получаем:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \frac{dE_1}{dt} > 0 \quad (1.10.8)$$

Тогда при $T_2 > T_1$ имеем, что $dE_1/dt > 0$, т.е. энергия 1-го тела растет со временем, а энергия второго, следовательно, уменьшается $dE_2/dt < 0$.

Таким образом, получив соотношение (1.10.8), установили наличие потока внутренней энергии от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой. Такая передача внутренней энергии (тепла) от тела, более нагретого к телу, менее нагретому является *необратимым процессом*.

Примечание 1.

В связи с законом возрастания энтропии и установлении равновесия у физиков возникали определенные трудности. Еще в XIX веке Клаузиус применил закон возрастания энтропии к Вселенной как целому. Если бы система была замкнутой, то Вселенная за время своего существования (10^{10} лет) давно бы пришла в состояние полного статистического равновесия. Наступила бы “тепловая” смерть Вселенной.

Однако на Земле нет равновесия. Земля не является замкнутой системой, и применять прямо к ней закон возрастания энтропии нельзя! Земля – открытая система, с ее поверхности уходят атомы и молекулы, излучение, а на нее падают космические объекты и излучение Солнца и других звезд.

Выделим систему “Земля-Солнце”, в которой поддерживается постоянный перепад температуры и давления. Температура на Земле $T_3 = 300$ К, а температура Солнца – $T_C = 6000$ К. Эта система неравновесная, поскольку $T_3 \neq T_C$, но стационарная. В стационарных условиях Земля должна получить от Солнца и отдать в космическое пространство одно и то же количество тепла dQ за малый промежуток времени. Поток энтропии от Солнца к Земле равен:

$$dS_c = \frac{dQ}{T_c},$$

поток от Земли равен аналогично:

$$dS_3 = \frac{dQ}{T_3}$$

Полный поток энтропии:

$$dS = \frac{dQ}{T_c} - \frac{dQ}{T_3} = -dQ \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_c} \right) < 0$$

Поток энтропии отрицателен. Идущие на Земле процессы приводят к возрастанию энтропии и, следовательно, беспорядок на Земле увеличивается. Но поступающий от Солнца на Землю поток отрицательной энтропии понижает энтропию на Земле и обеспечивает стационарные условия, необходимые для поддержания жизни на Земле. С наличием потока отрицательной энтропии – “*негэнтропии*”, от Солнца к Земле связано не только поддержание, но и возникновение жизни на Земле. Уменьшение энтропии на Земле за счет негэнтропии создает возможность появления самопроизвольных упорядоченных структур – живых организмов.

Вообще исследование открытых систем – новая область физики, чаще всего **нелинейной** физики. Иногда можно встретить название этой области исследований – **синергетика**. Нелинейная физика в настоящее время привлекает пристальное внимание физиков и биофизиков, поскольку во многих процессах в открытых системах энтропия увеличивается, причем пути развития этих систем неоднозначны.

1.10.3. Шкалы температур.

Согласно соотношению $S(\langle E \rangle) = \ln \Delta \Omega(\langle E \rangle)$ энтропия безразмерна. Поэтому абсолютная температура имеет размерность энергии:

$$[T] = \frac{[E]}{[S]} = [E] \quad (1.10.9)$$

и измеряется в единицах энергии: **Джоуль** в СИ, **Эрг** в СГС, иногда в **эВ** и других внесистемных единицах энергии. Однако исторически сложилось, что наряду с естественными энергетическими единицами в физике широко используются искусственно построенные шкалы температур.

Шкалы температур – это некоторое правило, которое позволяет каждой температуре сопоставить определенное число. Чтобы построить шкалу, выбирают некоторую температурную точку эталонного тела (например, точку плавления или кипения, или тому подобное для определенного вещества). Эта точка служит **реперной** точкой шкалы, а затем определяют температуру любого другого тела по отношению к выбранному эталону. Температура реперной точки должна измеряться с высокой точностью и должна отличаться высокой воспроизводимостью. Относительно реперной точки определяется "градус" – единицы шкалы термометра.

В **шкале Кельвина** реперной точкой является тройная точка воды. Тройная точка – точка, определяющая равновесие трех фаз: пара, воды-жидкости и льда, которая на опыте воспроизводится с хорошей точностью (см рис. 10.2). Единица шкалы – градус – «Кельвин» (К). В этой шкале температура тройной точки воды равна 273,16 К при давлении 4.58 мм рт. столба. Соответственно абсолютный нуль (0°К) лежит на 273.16 К ниже температуры тройной точки воды. Отсюда 1 Кельвин определяется

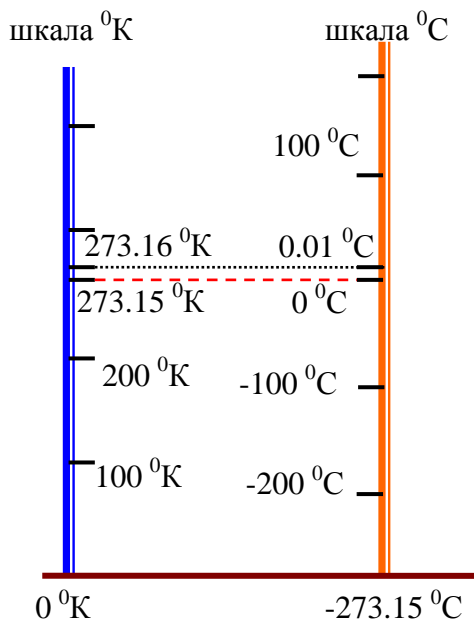


Рис. 10.2.

$$1K = \frac{T_{\text{тройная точка}}}{273,16} \quad (1.10.10)$$

Абсолютный нуль по классической физике может быть определен как такая

температура, при которой в теле прекращается тепловое движение и остается только движение частиц, связанное с нулевой энергией. Согласно представлениям квантовой физики – существуют нулевые колебания, которым соответствует нулевая энергия.

Шкала Цельсия имеет две реперные точки (рис. 10.2): точка плавления льда (0°C) и точка кипения воды, при этом весь интервал между этими точками поделен на 100 градусов (градусы Цельсия $t^{\circ}\text{C}$).

Соотношение между шкалами определяется:

$$T[\text{K}] = t\left[{}^{\circ}\text{C}\right] + 273.15^{\circ}\text{C} \quad (1.10.11)$$

Единицы шкал Цельсия и Кельвина совпадают.

В ряде стран для измерения температуры используется *Шкала Фаренгейта*, которая также имеет две реперные точки: точка плавления льда принята за 32°F и точка кипения воды принята за 212°F , так что весь этот диапазон составляет 180°F . Формула для перевода в шкалу Цельсия имеет вид:

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9}(t^{\circ}\text{F} - 32) \quad (1.10.12)$$

Энергетические единицы температуры являются наиболее естественными, вытекающими из современных представлений о теплоте. Они отличаются от градусов Кельвина и Цельсия размерностью. Переводным коэффициентом является постоянная Больцмана k :

$$T(\text{энергет.един.}) = kT(\text{Кельвин}) \quad (1.10.13)$$

$$k = 1.38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{эрг}}{\text{К}} = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} = 8.63 \cdot 10^{-5} \frac{\text{эВ}}{\text{К}}$$

Чтобы при такой замене постоянная k не появилась в термодинамических соотношениях, удобно использовать произвол в определении энтропии и одновременно с заменой энергетических единиц на Кельвины произвести замену $S \Rightarrow \frac{S}{k}$. При этом по-новому определенная энтропия S имеет размерность k

$$S = k \ln \Delta\Omega. \quad (1.10.14)$$

В дальнейшем при рассмотрении термодинамических процессов, когда температура будет измеряться в градусах, обычно будем использовать определение энтропии в виде (1.10.14).

1.10.4. Методы измерения температур.

При измерении температур пользуются эталонным телом малой массы, чтобы не повлиять на исследуемое тело. Эталонное тело – *термометр*.

Температурную зависимость имеют разные характеристики тел, которые и используют при измерении температуры при определенной градуировке:

- а) тепловое расширение тел;
- б) изменение давления (при постоянном объеме);
- в) электрическое сопротивление металлов или полупроводников;

и тому подобное. При построении термометра стараются рассматривать такую область температур, где имеется линейная зависимость измеряемой величины Z :

$$T = aZ \quad (1.10.15)$$

где a – постоянная необходимой размерности. Если измеряем две разные температуры, измеренные одним и тем же термометром, то можно записать их отношение:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Z_1}{Z_2}$$

Затем выбирают одну реперную точку, например, тройную точку, и фиксируют температуру в этом состоянии тела. В этой точке все термометры пусть дают одинаковую температуру – T_{mp} (273.16 °K). При других температурах показания термометров можно относить к температуре тройной точки:

$$\frac{T}{T_{mp}} = \frac{Z}{Z_{mp}}$$

И тогда новая температура равна:

$$T = T_{mp} \frac{Z}{Z_{mp}} = 273.16 \frac{Z}{Z_{mp}} [^\circ K] \quad (1.10.16)$$

Для термометра, в котором используется тепловое расширение ртути или спирта в стеклянной трубке, величина Z – высота столба жидкости (для газа с постоянным объемом $V=const$ имеем Z – давление и т.д.). Термометры, термопары – устройства, которые меняют электродвижущую силу (ЭДС), если 2 спая находятся при разных температурах (платино-иридиевые спаи).

Существуют трудности при измерении очень низких температур и очень высоких T . Высокие температуры измеряют по интенсивности и спектру излучения тел. При измерении низких температур возникают другие проблемы: медленное установление равновесия, давление газа мало, сопротивление перестает зависеть от температуры. Часто при этом используют магнитную восприимчивость (определяют ее по изменению самоиндукции обмотки, намотанной на образец) и ее изменение при изменении температуры.