

задано в шестимерном пространстве, которое часто называют μ -пространством. Фазовое пространство N молекул газа называется Γ -пространством.

Распределение Максвелла. В состоянии теплового равновесия при высоких температурах функция распределения для разреженного газа имеет вид

$$f(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi m k T)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2m k T} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right\}, \quad (1.10)$$

где T — абсолютная температура, m — масса молекулы и k — постоянная Больцмана. Это распределение Максвелла может быть выведено различными методами. Наиболее общий вывод будет дан в § 15 [см. (1.100)].

§ 3. Принцип равной вероятности и микроканонический ансамбль

Если система, состоящая из большого числа частиц (или вообще система, имеющая большое число степеней свободы), в течение долгого времени изолирована от окружающей среды, то она в конце концов приходит в состояние теплового равновесия. В этом случае энергия системы постоянна, так что можно положить равной величине E с определенным отклонением в пределах δE . Этим задаются макроскопические условия. Совокупность $\mathfrak{M}(E, \delta E)$ микроскопических состояний, удовлетворяющих данным условиям¹⁾, образует в классическом случае подпространство в виде оболочки в фазовом пространстве, заключенное между двумя поверхностями постоянной энергии $\mathcal{H} = E$ и $\mathcal{H} = E + \delta E$, а в квантовомеханическом случае — совокупность квантовых состояний, собственные значения энергий которых лежат в интервале $E < E_l < E + \delta E$.

Принцип равной вероятности. В изолированной системе, находящейся в состоянии теплового равновесия, каждое микроскопическое состояние, принадлежащее совокупности $\mathfrak{M}(E, \delta E)$, реализуется с одной и той же вероятностью, а именно:

в классическом случае

$$f(P) = \text{const} = \left[\int_{E-\delta E/2 < \mathcal{H} < E+\delta E} d\Gamma \right]^{-1}, \quad P \in \mathfrak{M}(E, \delta E), \quad (1.11a)$$

в квантовомеханическом случае

$$f(l) = \text{const} = \left[\sum_{E < E_l < E + \delta E} 1 \right]^{-1}, \quad l \in \mathfrak{M}(E, \delta E). \quad (1.11b)$$

¹⁾ При других обстоятельствах макроскопические условия могут определяться другими интегралами движения, например полным импульсом поступательного движения, полным моментом количества движения системы. В таких случаях на совокупность \mathfrak{M} накладываются дополнительные ограничения.

Микроканонический ансамбль. Статистический ансамбль, определяемый принципом равной вероятности микроскопических состояний, или, более точно, распределением вероятности вида (1.11а) или (1.11б), называется микроканоническим ансамблем, а распределение — микроканоническим распределением. Таким образом, микроканонический ансамбль описывает изолированную систему, которая достигла состояния теплового равновесия.

Классический предел ($\delta E \rightarrow 0$). Основываясь на классическом рассмотрении, можно перейти к пределу $\delta E \rightarrow 0$ и вместо $\mathfrak{M}(E, \delta E)$ ввести совокупность $\sigma(E)$, заданную на поверхности постоянной энергии. Тогда вместо определений (1.6а) и (1.11а) получим

$$Pr(\Delta\sigma) = \int_{\Delta\sigma} f(P) d\sigma, \quad P \in \sigma(E), \quad (1.12a)$$

или

$$f(P) d\sigma = \frac{d\sigma / |\operatorname{grad} \mathcal{H}|}{\int_{\mathcal{H}=E} d\sigma / |\operatorname{grad} \mathcal{H}|}, \quad (1.12b)$$

где $d\sigma$ — элемент поверхности постоянной энергии и

$$|\operatorname{grad} \mathcal{H}| = \left[\sum_j \left\{ \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \right)^2 \right\} \right]^{1/2}.$$

Выражение (1.7а) принимает вид

$$\bar{A} = \frac{\int_{\mathcal{H}=E} (A(q, p) d\sigma / |\operatorname{grad} \mathcal{H}|)}{\int_{\mathcal{H}=E} (d\sigma / |\operatorname{grad} \mathcal{H}|)}. \quad (1.13)$$

Эргодическая теорема. В классической механике динамические состояния изолированной системы описываются как движение фазовой точки в фазовом пространстве, поэтому динамическая величина A представляется зависящей от времени величиной $A_t = A(P_t)$, которая изменяется со временем в соответствии с движением фазовой точки. Следовательно, наблюдаемое значение $A_{\text{наб}}$ величины A следует рассматривать как среднее по времени от A_t . Поскольку для системы в состоянии теплового равновесия величина $A_{\text{наб}}$ остается постоянной, усреднение может проводиться по достаточно большому промежутку времени. Таким образом, принцип равной вероятности можно сформулировать следующим образом:

$$A_{\text{наб}} = \text{Среднее по большому промежутку времени от } A_t = \\ = \text{Фазовое среднее (1.13) от } A(P). \quad (1.14)$$

Второе равенство в вышеприведенном уравнении, а именно

$$A_{\text{ср. по времени}} = A_{\text{фазовое среднее}}, \quad (1.15)$$

называется эргодической теоремой. Эта теорема неоднократно рассматривалась как математическая проблема. Существуют, однако, различные мнения по поводу ее физического смысла, т. е. по поводу того, действительно ли она дает должное обоснование принципа равной вероятности.

Конечное отклонение энергии δE . В квантовой механике неопределенность энергии системы связана с длительностью времени наблюдения t :

$$(\delta E)_{\text{из}} \sim \frac{\hbar}{t}; \quad (1.16)$$

здесь \hbar — постоянная Планка. Следовательно, необходимо выбрать $\delta E > (\delta E)_{\text{из}}$.

Величина δE может быть малой, но для системы, имеющей макроскопические размеры, в этом интервале может находиться большое число квантовых состояний, так что статистическое рассмотрение возможно. (Если система с достоверностью находится в определенном квантовом состоянии, то необходимость в статистическом описании отпадает.)

З а м е ч а н и е. Мы видим, что отклонение энергии δE должно быть конечным. Но неопределенность его значения может вызвать беспокойство у некоторых читателей. Можно показать, однако, что величина этого отклонения не влияет на термодинамические свойства макроскопических систем [см. § 6, соотношение (1.27)].

§ 4. Термодинамический вес макроскопического состояния и энтропия

Переменные, определяющие макроскопическое состояние. В качестве переменных, определяющих макроскопическое состояние рассматриваемой системы, можно выбрать энергию E (с отклонением δE), числа N_A, N_B, \dots частиц разного сорта, составляющих систему, объем сосуда V , в который заключена система, а также другие параметры x, \dots , определяющие внешние силы, например напряженность электрического поля, действующего на систему. Гамильтониан \mathcal{H} системы содержит переменные $N_A, N_B, \dots, V, x, \dots$

Термодинамический вес. В квантовой статистической механике полное число $W(E, \delta E, N, V, x)$ возможных квантовых состояний для заданной совокупности значений переменных E (δE), $N_A, N_B, \dots, V, x, \dots$ называется термодинамическим весом рассматриваемого макроскопического состояния системы. Итак,