ственно координаты (p', x') и (p'', x''), в классическом случае отличается от другого состояния, в котором вторая частица имеет координаты (p', x') и первая — координаты (p'', x''). Однако с квантовомеханической точки зрения оба эти состояния являются одним и тем же единственным состоянием. С неразличимостью частиц связано введение статистики Ферми и Бозе (см. § 15), а в пределе $h \to 0$ она приводит к появлению множителя $1/N_A!N_B! \ldots$ в формуле (1.20б). Например, выражение

$$\frac{1}{N!}\int\cdots\int\limits_{\mathscr{H}\leq E}\frac{dp_1\,dx_1\ldots dp_N\,dx_N}{h^{3N}}$$

приближенно определяет число состояний с энергией, меньшей E для системы, состоящей из N тождественных частиц. В этом выражении неразличимость тождественных частиц приводит к появлению множителя $N!$ в знаменателе, так как из-за нее $N!$ классических состояний [1]), возникающих при перестановке частиц, соответствующих данной фазовой точке $\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_N, \boldsymbol{x}_N$, должны быть тождественны друг другу (более строгое обсуждение приведено в гл. 2 в замечании к решению задачи 33).

З а м е ч а н и е. До введения принципа неразличимости тождественных частиц в квантовую механику появление множителя $N!$ в знаменателе было очень трудно объяснить. Тем не менее уже давно была установлена необходимость введения такого члена в знаменатель, чтобы энтропия, определяемая формулой (1.18), была экстенсивной величиной, как это следует из термодинамики.

§ 6. Нормальные системы в статистической термодинамике

Асимптотические выражения для числа состояний и плотности состояний макроскопической системы. Число состояний $\Omega_0(E)$ системы, состоящей из большого числа частиц, или системы с бесконечным числом частиц и макроскопически большим объемом обладает следующими свойствами.

1. Когда число частиц N (или объем V) велико, число состояний $\Omega_0(E)$ асимптотически приближается к величине

$$\Omega_0 \sim \exp\left\{N\varphi\left(\frac{E}{N}\right)\right\}, \quad \text{или} \quad \exp\left\{V\psi\left(\frac{E}{V}\right)\right\}, \tag{1.24а}$$

$$\Omega_0 \sim \exp\left\{N\varphi\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right)\right\}, \quad \text{или} \quad \exp\left\{V\psi\left(\frac{E}{V}, \frac{N}{V}\right)\right\}. \tag{1.24б}$$

[1]) Когда некоторые из состояний $(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{x}_1), (\boldsymbol{p}_2, \boldsymbol{x}_2) \ldots (\boldsymbol{p}_N, \boldsymbol{x}_N)$ совпадают друг с другом, число классических состояний, возникающих при перестановке частиц, меньше $N!$. Но вероятность такого совпадения пренебрежимо мала в пределе $h \to 0$.

Если считать E/N (или E/V) величиной порядка $O(1)$[1]), то φ также является величиной порядка $O(1)$ (это же справедливо и для ψ) и

$$\varphi > 0, \quad \varphi' > 0, \quad \varphi'' < 0. \tag{1.25}$$

2. Таким образом,

$$\begin{gathered} \Omega = \frac{d\Omega_0}{dE} = \varphi' e^{N\varphi} > 0, \\ \frac{d\Omega}{dE} = \left(\varphi'^2 + \frac{\varphi''}{N}\right) e^{N\varphi} \sim \varphi'^2 e^{N\varphi} > 0. \end{gathered} \tag{1.26}$$

Систему, число состояний которой обладает указанными свойствами, мы будем называть *нормальной в статистическо-термодинамическом смысле*. Когда N (или V) велико, то Ω_0 и Ω *очень быстро* увеличиваются с ростом энергии E. Мы не будем пытаться здесь дать строгое доказательство этих свойств. Если бы существовала система, не обладающая этими свойствами, то ее макроскопическое поведение было бы необычайно странным, совершенно отличным от обычных термодинамических систем (см. пример 4).

Энтропия нормальной системы. Используя формулы (1.24) — (1.26), получаем следующее выражение для статистической энтропии, определяемой соотношением (1.18):

1) $$S = k \ln \Omega(E)\, \delta E \approx k \ln \Omega_0(E) = kN\varphi. \tag{1.27}$$

Вводимая при этом ошибка имеет величину порядка $o(N)$ [или $o(V)$], т. е. пренебрежимо мала для макроскопической системы (для которой N, V или E достаточно велики).

2) Статистическая температура $T(E)$ вводится с помощью следующего определения:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \tag{1.28}$$

$$T(E) = \frac{1}{k\varphi'} > 0. \tag{1.29}$$

Позднее будет показано с помощью соотношений (1.24) и (1.25), что эта температура действительно совпадает с термодинамической температурой (см. § 9).

Величина отклонения энергии и определение энтропии. Согласно (1.24) — (1.26), функция $\Omega_0(E)$ положительна и монотонно увеличивается с ростом E. Следовательно, получаем

$$\Omega(E)\, \delta E < \Omega_0(E) < \Omega(E)\, E;$$

---

[1]) Обычно пишут: $y = O(x)$, если $\lim\limits_{x\to\infty} y/x = \text{const} \neq 0$, и $z = o(x)$, если $\lim\limits_{x\to\infty} z/x = 0$.

таким образом,

$$S = k \ln \Omega(E)\, \delta E < k \ln \Omega_0(E) < k \ln \Omega(E)\, E.$$

Используя опять (1.24) и (1.25) и учитывая, что $E = O(N)$, получаем

$$k\{\ln \Omega(E)\, E - \ln \Omega_0(E)\} = k \ln E \cdot \varphi' = O(\ln N) = o(N) \quad [\text{или} \quad o(V)]$$

и

$$k\{\ln \Omega(E)\, E - \ln \Omega(E)\, \delta E\} = k \ln \frac{E}{\delta E} = o(N)\,^{1)} \qquad [\text{или } o(V)].$$

Итак, мы видим, что соотношение (1.27) справедливо.

§ 7. Контакт между двумя системами

Возможны различные типы взаимодействий между двумя системами, находящимися в контакте. В феноменологической термодинамике эти взаимодействия идеализируются и рассматриваются как термодинамические контакты, т. е. как механический, тепловой или материальный контакт. Соответственно в статистической механике рассматривают перечисленные ниже типы контактов.

1. Механический контакт с источником работы. Если внешняя среда, окружающая систему, представляет собой просто источник, который оказывает силовое воздействие на рассматриваемую систему, то такое механическое (или электромагнитное) воздействие может быть представлено гамильтонианом $\mathscr{H}(q, p, x)$, в котором x — координата (например, положение поршня в сосуде с газом), описывающая взаимодействие между системой и внешней средой; эта координата рассматривается как переменная системы. Тогда величина

$$X = \frac{\partial \mathscr{H}(q, p, x)}{\partial x} \tag{1.30}$$

представляет силу, с которой система действует на внешнюю среду.

2. Тепловой контакт между двумя системами. Если две системы с гамильтонианами $\mathscr{H}_{\mathrm{I}}$ и $\mathscr{H}_{\mathrm{II}}$ находятся в контакте, причем гамильтониан взаимодействия равен $\mathscr{H}'$, то полный гамильтониан составной системы I+II записывается в виде

$$\mathscr{H}_{\mathrm{I+II}} = \mathscr{H}_{\mathrm{I}} + \mathscr{H}_{\mathrm{II}} + \mathscr{H}'. \tag{1.31}$$

---

[1]) Если предположить, что $\ln(E/\delta E) = O(N) = \alpha N$, то $\delta E = E \exp(-\alpha N)$. Тогда, согласно соотношению неопределенности (1.16), время наблюдения $t \sim h/\delta E = (h/E) \exp \alpha N$. Если $\alpha = O(1)$, то время t астрономически велико для макроскопической системы. Следовательно, для промежутка времени t, имеющего обычную величину, δE не может быть достаточно мало, и поэтому необходимо, чтобы выполнялось условие $\ln(E/\delta E) = o(N)$ [а именно $\alpha = o(1)$].