того, что

$$\sum w_i = \sum \lim_{T\to\infty} \frac{t_i}{T} = \lim_{T\to\infty} \frac{\sum t_i}{T} = 1, \tag{2,10}$$

поскольку, по определению, $T = \sum t_i$.

Если величины, характеризующие состояния системы, изменяются непрерывно, то вместо условия (2,10) можно написать

$$\int dw = \int \rho(L)\,dL = 1. \tag{2,11}$$

В дальнейшем мы всегда будем считать все вероятности нормированными так, чтобы сумма всех вероятностей была равна единице. В этом случае будем говорить о вероятности, нормированной на единицу. В тех случаях, когда первоначально распределение вероятности задано ненормированиым, мы всегда будем его нормировать на единицу.

§ 3. Средние значения и флуктуации

Теперь необходимо дать определение понятия статистического среднего значения некоторой величины, зависящей от состояния системы. Понятие статистического среднего будет играть основную роль во всем дальнейшем изложении. Статистическое среднее является естественным обобщением привычного нам понятия среднего арифметического.

Пусть у нас имеется ряд значений некоторой величины, например, скорости какого-либо тела. Под арифметическим средним мы понимаем отношение суммы всех этих значений к полному их числу, т. е. сумму вида $\frac{\sum L_i N_i}{N}$, где L_i — значение величины L, N_i — число измерений, приводящих к этому значению, N — полное число измерений.

Статистическим средним величины L, которое мы будем обозначать через $\bar{L}$, называется предел отношения

$$\bar{L} = \lim_{N\to\infty} \frac{\sum L_i N_i}{N}.$$

Поскольку $N_i = \frac{t_i}{\Delta t}$ и $N = \frac{T}{\Delta t}$, можно написать

$$\bar{L} = \lim_{T\to\infty} \frac{\sum L_i t_i}{T} = \sum L_i w_{L_i}, \tag{3,1}$$

где t_i — время, в течение которого система находится в i-м состоянии, когда величина L имеет значение L_i, T — полное время наблюдения и w_{L_i} — вероятиость того, что величина L имеет значение L_i. Суммирование ведется по всем состояниям системы. Формула (3,1) является определением статистического среднего. В дальнейшем для краткости будем опускать слово «статистическое» и говорить просто «среднее значение».

В случае систем, состояния которых изменяются непрерывно, так что вместо вероятности w_i мы должны писать dw, формула (3,1) должна быть переписана в виде

$$\bar{L} = \int L\,dw = \int L\rho(L)\,dL, \tag{3,2}$$

где интегрирование ведется по всем возможным состояниям системы.

При вычислении средних значений будем пользоваться следующей простой теоремой: если имеются две величины L и M, являющиеся функциями состояния, то среднее значение их суммы $(\overline{L+M})$ равно сумме средних $\bar{L}+\bar{M}$. Для доказательства заметим, что, по определению

$$\overline{(L+M)} = \sum (L_i + M_i)\,w_i = \sum L_i w_i + \sum M_i w_i = \bar{L} + \bar{M}.$$

Предположим, что нам известно распределение вероятностей w_{L_i} того, что величина L принимает значение L_i. Тогда с помощью формулы (3,1) мы можем найти среднее значение этой величины $\bar{L}$.

Так, например, зная распределение вероятностей для различных значений энергии системы, можно вычислить среднее значение энергии этой системы. Возникает естественный вопрос, в какой мере задание среднего значения характеризует реальное значение этой величины. В приведенном примере можно спросить, в какой мере указание средней энергии может характеризовать фактическую энергию системы. Ясно, что если отклонения величины от своего среднего значения достаточно малы, то всегда можно без большой погрешности заменить истинное значение величины ее средним значением.

Для того чтобы дать точный количественный ответ, необходимо ввести некоторую величину, которая характеризовала бы отклонение истинных значений величины L от ее среднего значения $\bar{L}$.

На первый взгляд может показаться, что в качестве такого критерия можно выбрать разность $L - \bar{L}$. Однако это не совсем так. Отклонения величины от своего среднего значения могут быть велики, но, тем не менее, будут играть незначительную роль, если они происходят достаточно редко. Если, например, заметные отклонения энергии от ее среднего значения происходят так редко, что время, протекающее между двумя последовательными отклонениями, очень велико по сравнению с временем наблюдения, то такие отклонения вообще не будут проявляться в течение времени наблюдения. Если же отклонения от среднего не очень велики, но происходят часто, то в этом случае указание только среднего значения $\bar{L}$ недостаточно характеризует истинное значение величины L. Можно было бы попытаться в качестве критерия выбрать среднее значение разности $L-\bar{L}$, т. е. $\overline{L-\bar{L}}$. Однако эта величина в точности равна нулю:

$$\Delta L=\overline{L-\bar{L}}=\bar{L}-\bar{L}=0.$$

(Заметим, что вторичное усреднение $\bar{L}$ проводить не нужно, поскольку среднее $\bar{L}$ есть некоторая постоянная величина. Но среднее значение постоянной величины равно, очевидно, самой величине.)

Равенство нулю величины $\overline{L-\bar{L}}$ выражает собой тот факт, что отклонения L от $\bar{L}$ в обе стороны, в сторону бóльших и в сторону меньших значений, происходят одинаково часто. Для того чтобы отклонения от $\bar{L}$ в обе стороны не погашались, а складывались, нужно выбрать в качестве критерия не среднюю разность $\overline{\Delta L}=\overline{L-\bar{L}}$, а средний квадрат разности $\overline{(\Delta L)^2}$. При этом значения $\overline{(\Delta L)^2}$ будут тем больше, чем больше отклонения L от $\bar{L}$, независимо от знака отклонения, и чем чаще эти отклонения происходят. Величина $\overline{(\Delta L)^2}=\overline{(L-\bar{L})^2}$ носит название квадратичной флуктуации. Квадратичная флуктуация является существенно положительной величиной. Она принимает наименьшее возможное значение, нуль, только в том случае, когда L все время точно равна своему среднему значению $\bar{L}$. Всякое отклонение от среднего вносит свой вклад в значение $\overline{(\Delta L)^2}$.

Из определения $\overline{(\Delta L)^2}$ имеем

$$\overline{(\Delta L)^2}=\overline{(L-\bar{L})^2}=\overline{L^2-2L\bar{L}+(\bar{L})^2}=\overline{L^2}-2\bar{L}\bar{L}+(\bar{L})^2=\overline{L^2}-(\bar{L})^2. \tag{3,3}$$

Ясно, что для малости абсолютной флуктуации необходимо, чтобы большие отклонения L от $\bar{L}$ были мало вероятны, т. е. происходили достаточно редко. Таким образом, величина $\overline{(\Delta L)^2}$ может характеризовать отклонение L от своего среднего значения Если $\overline{(\Delta L)^2}$ мала, то значение величины L все время близко к своему среднему значению. При этом среднее значение $\bar{L}$ может достаточно точно характеризовать значение L. Относительную погрешность, которую мы совершим, заменив L ее средним значением $\bar{L}$, можно оценить по значению величины $\delta_L = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta L)^2}}}{\bar{L}}$, носящей название относительной флуктуации.

Если $\delta_L \ll 1$, то это означает, что величина L в среднем настолько близка к $\bar{L}$, что замена L на $\bar{L}$ не вносит сколько-нибудь значительной ошибки.

Мы докажем сейчас теорему, имеющую основное значение для всего дальнейшего изложения. Эта теорема гласит:

Если имеется система, состоящая из N независимых частей, то относительная флуктуация любой аддитивной функции[1]) состояния L обратно пропорциональна корню из числа частей N, т. е.

$$\delta_L = \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{3,4}$$

Для доказательства этой теоремы вычислим величину δ_L. По определению аддитивной величины, $L = \sum_{k=1}^{N} L^{(k)}$, где $L^{(k)}$ — значение величины L для k-й независимой части системы (во избежание недоразумений индекс, характеризующий номер системы, мы пишем вверху), и суммирование ведется по всем независимым частям, входящим в систему.

Из закона сложения вероятностей следует

$$\bar{L} = \sum_{k=1}^{N} \overline{L^{(k)}}. \tag{3,5}$$

Вычислим теперь квадратичную флуктуацию величины L, т. е. величину

$$\overline{(\Delta L)^2} = \overline{\left[\Delta \sum_{k=1}^{N} L^{(k)}\right]^2}.$$

Для простоты предположим сначала, что система состоит только из двух независимых частей. Тогда имеем

$$\overline{[\Delta(L_1 + L_2)]^2} = \overline{(\Delta L_1)^2} + \overline{2\Delta L_1 \cdot \Delta L_2} + \overline{(\Delta L_2)^2}.$$

Поскольку L_1 и L_2 — независимые величины, среднее от произведения $(\Delta L_1) \cdot (\Delta L_2)$ равно произведению средних:

$$\overline{(\Delta L_1)(\Delta L_2)} = \overline{(\Delta L_1)} \cdot \overline{(\Delta L_2)^2}.$$

[1]) Аддитивной функцией называют функцию, обладающую тем свойством, что значение этой функции для сложной системы равно сумме ее значений для всех независимых частей.

Но $\overline{(\Delta L_1)} = \overline{(\Delta L_2)} = 0$, так что

$$\overline{[\Delta(L_1 + L_2)]^2} = \overline{(\Delta L_1)^2} + \overline{(\Delta L_2)^2},$$

т. е. квадратичная флуктуация системы из двух независимых величин равна сумме квадратичных флуктуаций этих величин. Обобщая это на случай N независимых частей, входящих в систему, можно написать

$$\overline{\left[\Delta\left(\sum_{k=1}^{N} L^{(k)}\right)\right]^2} = \sum \overline{(\Delta L^{(k)})^2}. \tag{3,6}$$

Число слагаемых в сумме (3,6) равно числу независимых частей в системе, т. е. N. Будем считать, что флуктуации в различных независимых частях системы по порядку величины близки друг к другу (поскольку все части ее равноправны между собой). Тогда значение суммы, написанной в правой части формулы (3,6), будет пропорционально числу слагаемых, т. е. величине N, так что

$$\overline{\left[\Delta\left(\sum_{k=1}^{N} L^{(k)}\right)\right]^2} \sim N. \tag{3,7}$$

Среднее значение $\bar{L}$ также пропорционально числу слагаемых в сумме формулы (3,6), т. е. пропорционально N. Поэтому относительная флуктуация величины L равна

$$\delta_L = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta L)^2}}}{\bar{L}} = \frac{\sqrt{\overline{[\Delta(\sum L^{(k)})]^2}}}{\sum \overline{L^{(k)}}} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{3,8}$$

Таким образом, теорема доказана.

Как уже было указано во введении, задачей статистической физики является изучение свойств макроскопических систем, состоящих из огромного числа частиц атомов или молекул. Мы увидим в дальнейшем, что методы изучения свойств таких систем основаны на применении статистических законов. Применение этих законов позволяет находить средние значения различных величин, характеризующих состояние системы. Из приведенной нами теоремы следует, что относительные флуктуации всех физических величин, значение которых для всей системы равно сумме значений их для всех частиц, обратно пропорциональны корню из числа частиц. Поскольку число частиц в макроскопической системе выражается обычно огромными числами (порядка $6 \cdot 10^{23}$), относительная флуктуация любой аддитивной величины практически оказывается равной нулю. Это означает, что все аддитивные величины имеют значения, весьма близкие к средним. Поэтому замена истинных величин их средними значениями может быть произведена с большой точностью. Средние значения различных величин, вычисленные на основе законов статистической физики, с очень большой степенью точности совпадают с их истинными значениями. Это означает, что вероятностные предсказания приобретают практически совершенно достоверный характер.

Представим себе, например, что мы хотим найти давление, оказываемое молем газа, находящимся в сосуде, на стенки последнего. С помощью положений статистической физики оказывается возможным вычислить среднее давление газа $\bar{p}$.

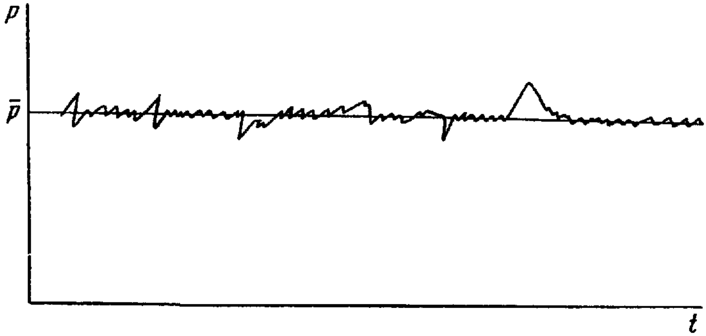

Рис. 34.

Истинное давление p, испытываемое стенкой, отнюдь не равно среднему давлению. В зависимости от сложных законов движения молекул в газе оно будет принимать разнообразные, быстро изменяющиеся во времени значения (рис. 34), могущие быть и больше и меньше среднего давления. Тем не менее, теорема о флуктуациях показывает, что относительная ошибка, которую мы совершим, заменяя истинное, меняющееся во времени давление его средним значением (изображенным на рис. 34 горизонтальной линией), будет порядка $\delta_p \sim \frac{1}{\sqrt{6 \cdot 10^{23}}}$, т. е. ошибка составляет $\sim 10^{-12}\%$.

Очевидно, что такая ошибка лежит далеко за пределами точности измерений лучших манометров и практически не имеет никакого значения. Поэтому мы можем пользоваться средним значением давления, совершенно не опасаясь допустить какую-либо погрешность. То же относится и к другим функциям состояния системы. Примеры этих функций будут даны в дальнейшем.