

и назовем ее функцией состояний, поскольку все состояния системы вносят в нее свой вклад. В литературе она обычно именуется суммой по состояниям, или статистической суммой. Однако эта терминология кажется нам не совсем удачной. С введением функции состояний распределение Гиббса можно записать в виде

$$w_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\epsilon_i}{\theta}} \Omega(\epsilon_i). \quad (16,15)$$

Распределение Гиббса для какой-либо конкретной физической системы можно считать известным, если известны уровни энергии системы, т. е. возможные значения энергии  $\epsilon_i$ , и кратность вырождения состояний системы, т. е. числа различных состояний  $\Omega(\epsilon_i)$ , отвечающих данному значению энергии  $\epsilon_i$ . Для ряда систем, которые будут рассмотрены ниже, можно найти эти физические характеристики.

Замечательной особенностью распределения Гиббса является то, что в нем никак не фигурирует механизм взаимодействия подсистемы со средой.

При помощи распределения Гиббса можно вычислить среднее значение любой величины, зависящей от состояния системы. Если  $L(\epsilon_i)$  — значение некоторой физической величины для состояний, отвечающих энергии  $\epsilon_i$ , то по общим законам нахождения среднего значения можно написать

$$\bar{L} = \sum L(\epsilon_i) w_i = \frac{1}{Z} \sum L(\epsilon_i) e^{-\frac{\epsilon_i}{\theta}} \Omega(\epsilon_i) = \frac{\sum L(\epsilon_i) e^{-\frac{\epsilon_i}{\theta}} \Omega(\epsilon_i)}{\sum e^{-\frac{\epsilon_i}{\theta}} \Omega(\epsilon_i)}. \quad (16,16)$$

## § 17. Статическая температура

Рассмотрим прежде всего свойства введенного нами модуля распределения  $\theta$ . Из самого определения его следует, что он характеризует свойства всего собрания систем — термостата, а не выделенной нами подсистемы. Действительно, в формуле (16,9) фигурируют только величины, относящиеся ко всему собранию подсистем, — его энергия  $E$  и функция  $\sigma$ , значение  $\left(\frac{\partial E}{\partial \sigma}\right)$  которой берется при  $\epsilon_i=0$ , так что  $\sigma = \sigma(E)$ . Поэтому модуль  $\theta$  всегда относится к макроскопической системе и является функцией состояния этой системы. При изменении состояния, в частности, энергии всей системы, изменяется модуль распределения  $\theta$ . Поскольку функция  $\sigma$ , определенная по формуле (16,8) и представляющая логарифм числа состояний с данной энергией, является однозначной функцией состояния (энергии) системы,

$\theta$  также является однозначной функцией энергии или состояния системы.

Далее, модуль распределения  $\theta$  является величиной существенно положительной. Действительно, если энергия системы  $\epsilon_i$  может принимать любые как угодно большие значения, то вероятность состояния с данной энергией  $\epsilon_i$  должна уменьшаться с ростом энергии. Если бы это было не так, условие нормировки (16,12) не смогло бы выполняться.

Согласно сказанному,  $\theta$  может относиться только к макроскопической системе и является существенно положительной однозначной функцией ее состояния. Покажем, что модуль распределения является характеристикой состояния равновесия в системе. Для этого рассмотрим две подсистемы, принадлежащие к разным системам, имеющим модули распределения  $\theta_1$  и  $\theta_2$ . Каждую из подсистем будем считать находящейся в состоянии статистического равновесия, так что вероятности их состояний определяются формулой (16,11):

$$\omega_1 = A_1 e^{-\frac{\epsilon_1}{\theta_1}} \Omega_1,$$

$$\omega_2 = A_2 e^{-\frac{\epsilon_2}{\theta_2}} \Omega_2.$$

Предположим, что обе подсистемы приводятся в слабое взаимодействие, так что между ними может происходить обмен энергией. Обе взаимодействующие подсистемы можно считать одной объединенной подсистемой. Если последняя оказывается в состоянии статистического равновесия, то распределение вероятностей ее состояний также должно описываться законом вида

$$\omega = A e^{-\frac{\epsilon}{\theta}} \Omega. \quad (17,1)$$

С другой стороны, поскольку взаимодействие является слабым, энергией взаимодействия можно пренебречь и считать каждую из подсистем квазинезависимой. Тогда для нахождения распределения вероятностей сложной системы можно воспользоваться теоремой умножения и написать

$$\omega = \omega_1 \omega_2 = A_1 A_2 e^{-\frac{\epsilon_1}{\theta_1}} e^{-\frac{\epsilon_2}{\theta_2}} \Omega_1 \Omega_2. \quad (17,2)$$

Для того чтобы распределение (17,2) тождественно совпадало с (17,1), необходимо, чтобы

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta.$$

Таким образом, если привести во взаимодействие две равновесные подсистемы с равными модулями  $\theta_1 = \theta_2$ , то получится

объединенная равновесная система с тем же модулем  $\theta = \theta_1 = \theta_2$ . Если бы  $\theta_1$  было отличным от  $\theta_2$ , то при установлении взаимодействия возникла бы система с распределением вероятностей, выражаемым формулой (17,2). Это распределение не является распределением Гиббса для системы с энергией  $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ . Поэтому образовавшаяся при  $\theta_1 \neq \theta_2$  система не будет находиться в состоянии равновесия. Равновесное состояние не нарушается при установлении взаимодействия между подсистемами, если их модули  $\theta_1$  и  $\theta_2$  равны между собой, и нарушается, если  $\theta_1 \neq \theta_2$ .

Именно поэтому величина  $\theta$  получила название статистической температуры. В том случае, когда подсистема содержит настолько большое число частиц, что ее можно считать макроскопической, можно также говорить о ее собственной статистической температуре. Температура ее определяется из условия равновесия подсистемы и термостата и, следовательно, равна температуре последнего. Для краткости можно поэтому называть  $\theta$  температурой системы.

Само собой разумеется, что если квазизамкнутая подсистема содержит недостаточно большое число частиц, то понятие ее температуры становится приближенным и в случае подсистемы, сдвигичной молекулы идеального газа, вообще теряет смысл.

Значение статистической температуры определяется по формуле (16,9) и зависит от энергии системы. Найти вид этой зависимости в общем случае невозможно, так как она определяется конкретными свойствами системы. На практике, однако, интересуются не зависимостью  $\theta$  от  $E$ , а обратной зависимостью энергии от температуры  $E = E(\theta)$ . В дальнейшем мы увидим, что энергия является монотонной функцией температуры. Конкретный вид зависимости энергии от температуры  $\theta$  будет нами найден для некоторых простейших систем (газ, идеальный кристалл и т. д.).

## § 18. Свойства распределения Гиббса и статистическое равновесие

Распределение Гиббса характеризует распределение вероятностей различных состояний квазизамкнутой системы. Условием применимости распределения Гиббса служит выполнение следующих требований:

- 1) наличие некоторой макроскопической системы, составляющей окружение рассматриваемой системы (термостат);
- 2) наличие слабого взаимодействия между системой и термостатом.

В остальных свойства системы являются совершенно произвольными.