объединенная равновесная система с тем же модулем $\theta=\theta_1=\theta_2$. Если бы θ_1 было отлично от θ_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 θ_1 и θ_2 равны между собой, и нарушается, если $\theta_1\neq\theta_2$.

Именно поэтому величина θ 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 θ температурой системы.

Само собой разумеется, что если квазизамкнутая подсистема содержит недостаточно большое число частиц, то понятие ее температуры становится приближенным и в случае подсистемы, единичной 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 θ 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 θ 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 остальном свойства системы являются совершенно произвольными.

Распределение Гиббса, так же как и распределение Максвелла по энергиям, имеет максимум при некотором значении энергии. На первый взгляд существование этого максимума не очевидно: в распределении Гиббса фигурирует экспоненциально убывающий множитель $e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}$.

Нужно, однако, помнить, что число состояний с данной энергией $\Omega(\varepsilon_i)$ быстро растет с энергией системы. Чем больше частиц содержит система, тем больше состояний $\Omega(\varepsilon_i)$ отвечает данному значению интервала энергии ε_i, $\varepsilon_i+\delta\varepsilon_i$. Поэтому рост $\Omega(\varepsilon_i)$ с энергией происходит тем быстрее, чем больше частиц в системе. Как будет, например, показано в § 20, если подсистемой является газ, состоящий из N независимых одноатомных молекул, заключенный в сосуд с постоянной температурой (термостат), то $\Omega(\varepsilon)\sim\varepsilon^{\frac{3N}{2}}$.

Произведение двух функций, — быстро убывающей с энергией и быстро возрастающей, приводит к возникновению у распределения Гиббса резкого максимума. Этот максимум является тем более резким, чем круче растет $\Omega(\varepsilon_i)$, т. е. чем больше частиц в системе. На том же примере мы увидим, что если система является макроскопической, так что в ней содержится огромное число частиц, то степень размытости максимума совершенно ничтожна. Он является столь резким, что изобразить графически без искажения масштаба распределение Гиббса не представляется возможным. Это означает, что вероятность нахождения системы в состояниях с энергией, заметно отличающейся от энергии $\varepsilon_{н. в}=\varepsilon_{макс}$, отвечающей максимуму распределения Гиббса, ничтожно мала (рис. 41). Подавляюще бо́льшую часть времени наблюдения система проводит в состояниях с энергией, весьма близкой к последней. Состояние, отвечающее максимуму распределения Гиббса, является наиболее вероятным. Наиболее вероятное состояние будет вносить основную долю в среднее значение величин, характеризующих систему (например, энергию). Это следует из самого определения понятия среднего: в величину среднего каждое состояние вносит долю, пропорциональную своей вероятности.

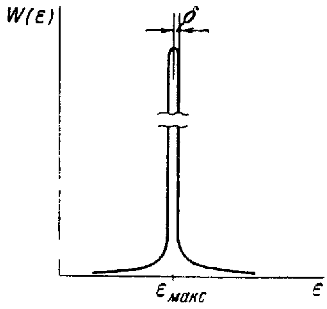

Рис 41

Поэтому в случае макроскопической системы функция состояний Z может быть представлена в следующем виде:

$$Z=\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}\Omega(\varepsilon_i)\approx e^{-\frac{\varepsilon_{н. в}}{\theta}}\Omega(\varepsilon_{н. в})\approx e^{-\frac{\bar\varepsilon}{\theta}}\Omega(\bar\varepsilon), \qquad (18,1)$$

где в сумме по состояниям оставлен только один, самый большой член, относящийся к наиболее вероятной энергии. При этом мы воспользовались приближенным равенством наиболее вероятной и средней энергий в макроскопической системе.

Аналогично для среднего значения любой величины L можно написать

$$\bar{L} = \sum L(\varepsilon_i)\, w(\varepsilon_i) \approx L(\varepsilon_{\text{н. в}}) \approx L(\bar{\varepsilon}), \tag{18.2}$$

т. е. состояние с $\varepsilon = \varepsilon_{\text{н. в}}$ осуществляется с вероятностью $w(\varepsilon_{\text{н. в}}) \approx 1$, а вероятность нахождения в остальных состояниях $\varepsilon \neq \varepsilon_{\text{н. в}}$ близка к нулю. Среднее значение всех величин будет близко к их наиболее вероятному значению. Это относится, в частности, и к энергии системы $\bar{\varepsilon} \approx \varepsilon_{\text{н. в}}$. Такой результат находится в полном согласии с общими выводами, сделанными в § 5 о свойствах систем, содержащих большое число частиц. Истинные значения всех величин близки к средним их значениям, последние же близки к наиболее вероятным.

Наличие у распределения Гиббса резкого максимума представляет конкретное проявление общих свойств систем с большим числом частиц, рассмотренных в § 3.

Системы, находящиеся в таком состоянии, в котором истинные значения характеризующих их величин близки к средним, называются системами, находящимися в состоянии статистического равновесия.

Мы видим, таким образом, что всякая макроскопическая квазизамкнутая система, описываемая распределением Гиббса, находится в течение большей части времени наблюдения в состоянии статистического равновесия.

§ 19. Переход к классической статистике

В большинстве случаев нам придется иметь дело с системами, у которых уровни энергии настолько сближаются между собой, что их можно считать непрерывно распределенными. Тогда совокупность дискретных значений уровней энергии $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$ $\ldots, \varepsilon_i, \ldots$ можно заменить непрерывной функцией ε Иными словами, от квантового описания системы мы перейдем к квазиклассическому в том смысле, как это было пояснено в § 1.

Из распределения Гиббса вытекает, что для замены ступенчатой функции $e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}$ плавной функцией $e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}$ необходимо, чтобы размеры ступенек, т. е. расстояния между уровнями $\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i$, были малы по сравнению со значением θ. Таким образом, переход к квазиклассической статистике должен наступать при прочих равных условиях в области высоких температур. К последнему утверждению мы будем неоднократно воз-