

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

$$\bar{L} = \sum L(\epsilon_i) \omega(\epsilon_i) \approx L(\epsilon_{п.в.}) \approx L(\bar{\epsilon}), \quad (18.2)$$

т. е. состояние с $\epsilon = \epsilon_{п.в.}$ осуществляется с вероятностью $\omega(\epsilon_{п.в.}) \approx 1$, а вероятность нахождения в остальных состояниях $\epsilon \neq \epsilon_{п.в.}$ близка к нулю. Среднее значение всех величин будет близко к их наиболее вероятному значению. Это относится, в частности, и к энергии системы $\bar{\epsilon} \approx \epsilon_{п.в.}$ 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 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_1, \dots$ 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 $e^{-\frac{\epsilon_i}{\theta}}$ плавной функцией $e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}$ необходимо, чтобы размеры ступенек, т. е. расстояния между уровнями $\Delta\epsilon_i = \epsilon_{i+1} - \epsilon_i$, 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-

вращаться в дальнейшем. Применение классического способа рассмотрения является очень важным и часто встречается на практике, поскольку у всякой макроскопической системы в обычных условиях энергетический спектр является почти непрерывным.

Статистическая физика систем, подчиняющихся классической механике, называется классической статистикой.

В классическом приближении мы должны заменить дискретный набор вероятностей различных состояний непрерывным распределением. Состояние системы из N частиц, имеющей $3N$ степеней свободы, в квазиклассическом приближении определяется значением координат q_1, q_2, \dots, q_{3N} и p_1, p_2, \dots, p_{3N} . Энергия системы $\varepsilon(p, q)$ выражается как непрерывная функция всех координат и импульсов. Поскольку энергия в классическом приближении может считаться непрерывной функцией, распределение вероятностей различных состояний системы также выражается непрерывной функцией. Именно, в классическом приближении можно указать вероятность $d\omega$ того, что система обладает энергией, лежащей между $\varepsilon(p, q)$ и $\varepsilon(p, q) + d\varepsilon(p, q)$. Согласно (1,26) энергии, лежащей в этом интервале, отвечает число состояний $d\Omega$, равное $d\Omega = \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{h^{3N}}$, где N — число частиц в подсистеме.

В классическом приближении распределение Гиббса можно написать в виде

$$d\omega = \frac{e^{-\frac{\varepsilon(p, q)}{\theta}}}{Z} \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{h^{3N}}. \quad (19,1)$$

При этом функция состояний системы, согласно (16,14), может быть написана в виде

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{\varepsilon(p, q)}{\theta}} \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \quad (19,2)$$

Отличие (19,2) от (16,14) состоит в том, что вместо суммирования в классической формуле для Z производится интегрирование. Часто Z именуют статистическим интегралом. Интегрирование в (19,2) ведется по всему фазовому пространству, доступному для системы, т. е. по всем дозволенным значениям координат и импульсов. Какие именно значения координат и импульсов являются дозволенными, зависит от конкретных свойств системы и условий, в которых она находится.

Подставляя (19,2) в (19,1), имеем

$$d\omega = \frac{e^{-\frac{\varepsilon(p, q)}{\theta}} \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} d\varepsilon}{\int e^{-\frac{\varepsilon(p, q)}{\theta}} \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} d\varepsilon} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon(p, q)}{\theta}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{\varepsilon(p, q)}{\theta}} d\Gamma}. \quad (19,3)$$

При такой записи ясно, что постоянная Планка выпадает из классического распределения Гиббса $d\omega$, как это и следовало ожидать. Часто классическое распределение Гиббса представляют в виде

$$d\omega = \rho(p, q) d\Gamma, \quad (19,4)$$

где $\rho(p, q)$ — нормированная плотность вероятности:

$$\rho(p, q) d\Gamma = \frac{e^{-\frac{\varepsilon(p, q)}{\theta}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{\varepsilon(p, q)}{\theta}} d\Gamma}; \quad \int \rho(p, q) d\Gamma = 1. \quad (19,5)$$

При этом $d\omega$ представляет вероятность данного состояния системы, т. е. вероятность того, что изобразительная точка системы находится в элементе фазового пространства.

Иными словами, $d\omega$ представляет вероятность того, что система находится в состоянии, в котором ее импульсы и координаты заключены в интервалах $p_1, p_1 + dp_1; \dots p_{3N}, p_{3N} + dp_{3N}; q_1, q_1 + dq_1; \dots q_{3N}, q_{3N} + dq_{3N}$.

Рассмотрим, в частности, случай, когда квазизамкнутой подсистемой является отдельная молекула в идеальном газе. При этом энергия подсистемы $\varepsilon(p, q)$ представляет энергию этой молекулы. Наша подсистема при $N=1$ будет иметь три степени свободы. Соответственно ее фазовое пространство будет шестимерным. Элемент фазового объема $d\Gamma$ будет иметь вид

$$d\Gamma = dp_x dp_y dp_z dx dy dz$$

или в сферических координатах для импульсов, заменяя для краткости $dx dy dz$ элементом объема dV :

$$d\Gamma = p^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi dV.$$

Если внешнее поле сил отсутствует, то энергия молекулы сводится к ее кинетической энергии,

$$\varepsilon(p, q) = \frac{p^2}{2m},$$

и не зависит от направления ее движения (углов θ и φ) и положения в сосуде. Поэтому энергии, лежащей в интервале между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$, отвечает число состояний, равное

$$d\Omega = \frac{p^2 dp \int dV}{d\varepsilon h^3} \int \sin \theta d\theta d\varphi d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 \frac{dp}{d\varepsilon} d\varepsilon.$$

Вычисление $\frac{dp}{d\varepsilon}$ дает

$$d\Omega = \frac{4\pi V m^{3/2} \sqrt{2\varepsilon}}{h^3} d\varepsilon.$$

Таким образом, распределение Гиббса для одной молекулы имеет вид

$$dw = \frac{4\pi V m^{3/2}}{z h^3} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \sqrt{2\varepsilon} d\varepsilon, \quad (19,6)$$

где z — функция состояний отдельной молекулы. Сравнение (19,6) с распределением Максвелла по энергиям (9,5) убеждает нас в их совпадении, если только отождествить статистическую температуру θ с величиной kT . Подчеркнем, что абсолютная температура, фигурирующая в распределении Максвелла, относится не к отдельной молекуле (подсистеме), но ко всему газу (термостату). В § 26 мы покажем, что эта связь между θ и T имеет общий характер. На первый взгляд может показаться, что постоянная нормирования в распределении Максвелла отличается от постоянной нормирования в (19,3). В частности, она не содержит постоянной Планка h . В действительности, однако, это не так. Чтобы убедиться в этом, напишем явное выражение для z :

$$\begin{aligned} z &= \int e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \frac{d\Gamma}{h^3} = \frac{4\pi V m^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \sqrt{2\varepsilon} d\varepsilon = \\ &= \frac{4\pi V m^{3/2}}{h^3} \sqrt{\frac{\pi\theta^3}{2}} = \left(\frac{2\pi m\theta}{h^2}\right)^{3/2} V. \end{aligned} \quad (19,7)$$

Поэтому

$$dw = \frac{2}{\sqrt{\pi\theta^3}} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (19,8)$$

Таким образом, постоянная Планка исчезает из распределения, и константы в (19,8) и (9,5) совпадают.

Как мы подчеркивали в предыдущем параграфе, распределение Гиббса имеет весьма резкий максимум при некотором значении энергии. Это утверждение на первый взгляд противоречит пологому максимуму распределения Максвелла. Нужно,

однако, иметь в виду, что резкий максимум в распределении Гиббса возникает в результате конкуренции экспоненциально убывающего множителя $\exp\left\{-\frac{\varepsilon}{\theta}\right\}$ и растущего множителя

$\Omega(\varepsilon)$. Последний растет как $\varepsilon^{\frac{3N}{2}}$ или как $\varepsilon^{3/2}$ в случае $N=1$. Поэтому при $N \gg 1$ функция $\frac{dw}{d\varepsilon}$ меняется быстро и возникает резкий максимум, а при $N=1$ она растет сравнительно медленно и максимум у распределения оказывается пологим.

Если квазиклассическая подсистема содержит очень большое число частиц, то интеграл по состояниям, фигурирующий в формуле (19,2), имеет весьма резкий максимум при значении энергии $\varepsilon_{\text{макс}} \approx \varepsilon$, т. е. в области состояний, отвечающих статистическому равновесию системы.

В этом случае аналогично (18,1) можно написать:

$$Z \approx e^{-\frac{\varepsilon_{\text{н. в}}}{\theta}} \frac{\Delta\Gamma}{h^{3N}} = e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \frac{\Delta\Gamma}{h^{3N}}, \quad (19,9)$$

где $\Delta\Gamma$ — объем той области фазового пространства, которая соответствует состоянию статистического равновесия, т. е. $\varepsilon \approx \varepsilon_{\text{н. в}}$. Очевидно, что число состояний, отвечающих статистическому равновесию системы, равно

$$\Omega(\varepsilon_{\text{н. в}}) = \frac{\Delta\Gamma}{h^{3N}}. \quad (19,10)$$

§ 20. Одноатомный газ как целое

Описанные в § 18 и 19 свойства распределения Гиббса можно яснее всего разобрать на конкретном примере.

Представим себе, что мы захотели бы весь газ в целом, помещенный в сосуд объема V , рассматривать как одну-единственную квазизамкнутую систему. Если стенки сосуда являются непроницаемыми для молекул, но могут обмениваться энергией с газовыми молекулами, то стенки сосуда и тела, окружающие сосуд с газом, образуют термостат. Весь сосуд с газом можно характеризовать определенной температурой θ , равной температуре окружающих тел. Можно считать, что размеры последних и их энергия весьма велики по сравнению с энергией газа.

Мы видим, что все условия применимости распределения Гиббса к газу как целому налицо, и для всего газа как целого можно написать это распределение. Будем считать газ одноатомным и предполагать, что внешнее поле сил отсутствует. Тогда энергия газа равна сумме кинетических энергий всех