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 $\varepsilon_{\text{макс}} \approx \bar{\varepsilon}$, т. е. в области состояний, отвечающих статистическому равновесию системы.

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

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

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

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

§ 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 входящих в него частиц. Последняя дается классическим выражением и изменяется непрерывно. Пусть в газе содержатся N молекул с массой m. Состояние системы полностью характеризуется заданием координат и импульсов всех молекул $q_1, q_2, \ldots, q_{3N}$; $p_1, p_2, \ldots, p_{3N}$. Фазовое пространство системы имеет $6N$ измерений. Элемент фазового пространства $d\Gamma$ равен произведению дифференциалов всех импульсов и координат

$$d\Gamma = dp_1 \ldots dp_{3N}\, dq_1 \ldots dq_{3N}. \tag{20,1}$$

Энергия системы зависит только от импульсов молекул и может быть написана в виде

$$\varepsilon(p, q) = \frac{1}{2m}\left(p_1^2 + p_2^2 + \ldots + p_{3N}^2\right). \tag{20,2}$$

Для написания распределения Гиббса нужно найти выражение для числа состояний, отвечающих энергии системы, лежащей между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$. По общей формуле (1,26′) имеем

$$d\Omega = \frac{1}{h^{3N}} \frac{\partial\Gamma}{\partial\varepsilon}\, d\varepsilon. \tag{20,3}$$

Распределение Гиббса для газа как целого имеет вид

$$dw = \frac{1}{h^{3N}Z} \exp\left[-\frac{p_1^2 + p_2^2 + \ldots + p_{3N}^2}{2m\theta}\right] \frac{\partial\Gamma}{\partial\varepsilon}\, d\varepsilon. \tag{20,4}$$

Найдем величину $\frac{\partial\Gamma}{\partial\varepsilon}$. Объем части фазового пространства, в котором энергия газа не превышает ε, равен, по определению,

$$\Gamma = \int dp_1 \ldots dp_{3N} dq_1 \ldots dq_{3N}. \tag{20,5}$$

В формуле (20,5) пределы интегрирования определяются так, чтобы выполнялось условие

$$\frac{p_1^2 + p_2^2 + \ldots + p_{3N}^2}{2m} \leqslant \varepsilon(p, q). \tag{20,6}$$

Последнее условие не включает координаты молекул, по которым можно интегрировать непосредственно. Это дает

$$\Gamma = V^N \int dp_1 \ldots dp_{3N}, \tag{20,7}$$

где $V = \int dq_1\, dq_2\, dq_3$ — объем всего газа.

Формула (20,6) определяет с геометрической точки зрения в пространстве $3N$ измерений шар, радиус которого равен $R = \sqrt{2m\varepsilon}$. Тогда интеграл в (20,7) представляет объем этого шара. Зависимость объема шара $3N$ измерений от его радиуса можно найти из соображений размерности. Именно, он должен быть пропорционален радиусу в степени, равной числу измерений. В трехмерном пространстве он пропорционален R^3, в $3N$-мерном — R^{3N}. Поэтому (20,7) можно написать в виде

$$\Gamma = \text{const} \cdot V^N R^{3N} = \text{const}\, V^N \varepsilon^{\frac{3N}{2}}. \tag{20,8}$$

Дифференцируя (20,8), имеем

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} = \text{const} \cdot V^N \varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}. \tag{20,9}$$

Значение постоянной в (20,9) не представляет особого интереса, поскольку она будет сокращаться с такой же постоянной, возникающей при вычислении Z. Поэтому окончательно из (20,4) и (20,9) имеем

$$dw = \frac{\text{const}}{h^{3N} Z} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \varepsilon^{\frac{3N}{2}-1} V^N \, d\varepsilon. \tag{20,10}$$

Функция распределения Гиббса для системы с большим числом частиц N имеет весьма резкий максимум, поскольку множитель $\varepsilon^{\frac{3N}{2}-1} \approx \varepsilon^{\frac{3N}{2}}$ весьма быстро возрастает с ростом ε, а множитель $\varepsilon^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}$, напротив, резко убывает. Найдем положение, ширину и высоту этого максимума.

Максимум выражения (20,10) достигается в точке, определяемой условием

$$\frac{d}{d\varepsilon}\left(e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}\right) = -\frac{e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}}{\theta} + \left(\frac{3N}{2}-1\right) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \varepsilon^{\frac{3N}{2}-2} = 0. \tag{20,11}$$

Отсюда находим, что условие максимума гласит:

$$-\frac{\varepsilon_{\text{макс}}}{\theta} + \left(\frac{3N}{2}-1\right) = 0$$

или

$$\varepsilon_{\text{макс}} = \varepsilon_{\text{н. в}} = \left(\frac{3N}{2}-1\right)\theta,$$

где $\varepsilon_{\text{макс}}$ — энергия в максимуме. Поскольку число частиц N очень велико, единицей можно пренебречь по сравнению с величиной $\frac{3N}{2}$, и тогда

$$\varepsilon_{\text{макс}} = \varepsilon_{\text{н. в}} \approx \frac{3N\theta}{2}. \tag{20,12}$$

Нетрудно показать, что величина $\frac{3N\theta}{2}$ представляет среднюю энергию всего газа. По определению,

$$\bar{\varepsilon} = \int \varepsilon\, dw = \frac{\text{const}}{h^{3N}Z} \cdot V^N \int e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \varepsilon^{\left(\frac{3N}{2}-1\right)} \varepsilon\, d\varepsilon \approx$$

$$\approx \frac{\frac{\text{const} \cdot V^N}{h^{3N}} \int\limits_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \varepsilon^{\frac{3N}{2}}\, d\varepsilon}{\frac{\text{const} \cdot V^N}{h^{3N}} \int\limits_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}\, d\varepsilon} =$$

$$= \frac{\partial}{\partial\left(-\frac{1}{\theta}\right)} \ln \int\limits_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}\, d\varepsilon. \qquad (20,13)$$

Интеграл, входящий в (20,13), вычислен в приложении IV. Вычисление его приводит нас к соотношению

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3N\theta}{2}. \qquad (20,14)$$

Сравнивая выражения (20,12) и (20,14), мы видим, что наиболее вероятная энергия лежит весьма близко к средней. Если N достаточно велико, то эти энергии можно отождествить друг с другом с большой степенью точности. Таким образом, подавляюще большую часть времени подсистема (идеальный газ) находится в состоянии, в котором ее энергия равна средней энергии $\bar{\varepsilon}$. Этим свойством не обладает подсистема, содержащая мало частиц; например, у одной молекулы различие между средней и наиболее вероятной энергией сравнительно велико.

Для того чтобы представить себе, насколько резким является максимум в распределении Гиббса, т. е. как часто подсистема может попадать в состояния с энергией, отличной от наиболее вероятной $\varepsilon_{\text{макс}}$, найдем вид функции распределения вблизи максимума. Вблизи максимума, когда разность $\varepsilon - \varepsilon_{\text{макс}}$ мала, функцию распределения можно разложить в ряд по степеням $\varepsilon - \varepsilon_{\text{макс}}$ и ограничиться первыми членами разложения. Если обозначить через f функцию распределения (отвлекаясь от несущественной константы), то

$$f = e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \varepsilon^{\frac{3N}{2}-1} = e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}+\left(\frac{3N}{2}-1\right)\ln \varepsilon} = e^{\varphi(\varepsilon)},$$

где

$$\varphi(\varepsilon) = -\frac{\varepsilon}{\theta} + \left(\frac{3N}{2} - 1\right)\ln \varepsilon.$$

Поскольку в точке $\varepsilon=\varepsilon_{\text{макс}}$ функция распределения f, а стало быть, и функция φ, имеют максимум, для $\varphi(\varepsilon)$ можно вблизи этого максимума написать разложение

$$\varphi(\varepsilon) \approx \varphi(\varepsilon_{\text{макс}}) + \left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_{\text{макс}}} (\varepsilon-\varepsilon_{\text{макс}}) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_{\text{макс}}} (\varepsilon-\varepsilon_{\text{макс}})^2 + \ldots \approx \varphi(\varepsilon_{\text{макс}}) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_{\text{макс}}} (\varepsilon-\varepsilon_{\text{макс}})^2.$$

Нетрудно показать, что

$$\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_{\text{макс}}} = -\left(\frac{3N}{2}-1\right)\frac{1}{\varepsilon_{\text{макс}}^2}$$

и, следовательно,

$$f \approx e^{\varphi(\varepsilon_{\text{макс}})} e^{-\left(\frac{3N}{2}-1\right)\frac{(\varepsilon-\varepsilon_{\text{макс}})^2}{2\varepsilon_{\text{макс}}^2}} = e^{-\frac{\varepsilon_{\text{макс}}}{\theta}} \varepsilon_{\text{макс}}^{\left(\frac{3N}{2}-1\right)} e^{-\left(\frac{3N}{2}-1\right)\frac{(\varepsilon-\varepsilon_{\text{макс}})^2}{2\varepsilon_{\text{макс}}^2}}.$$

Таким образом, распределение вероятностей вблизи точки максимума имеет вид

$$dw = \text{const}\,\frac{1}{h^{3N}Z} e^{-\frac{\varepsilon_{\text{макс}}}{\theta}} \varepsilon_{\text{макс}}^{\left(\frac{3N}{2}-1\right)} e^{-\frac{\left(\frac{3N}{2}-1\right)(\varepsilon-\varepsilon_{\text{макс}})^2}{2\varepsilon_{\text{макс}}^2}}\, d\varepsilon. \qquad (20{,}15)$$

Зависимость распределения вероятностей от расстояния до максимума $(\varepsilon-\varepsilon_{\text{макс}})$ характеризуется вторым экспоненциальным множителем в (20,15). Он представляет собой симметричную функцию типа

$$\exp\left[-\frac{(\varepsilon-\varepsilon_{\text{макс}})^2}{2\delta^2}\right], \quad \text{где} \quad \delta = \frac{\varepsilon_{\text{макс}}}{\sqrt{\frac{3N}{2}-1}}.$$

Величина δ представляет ширину максимума. При значении $(\varepsilon-\varepsilon_{\text{макс}})=\delta$ функция распределения уменьшается в e раз. Относительная ширина максимума равна

$$\frac{\delta}{\varepsilon_{\text{макс}}} \approx \frac{\delta}{\bar{\varepsilon}} \approx \frac{1}{\sqrt{\frac{3N}{2}-1}} \approx \sqrt{\frac{2}{3N}}. \qquad (20{,}16)$$

При значениях N, отвечающих числу молекул в макроскопическом объеме ($N \approx 10^{19}$), ширина максимума распределения Гиббса оказывается чрезвычайно малой. Это означает, что распределение Гиббса имеет весьма резкий максимум в точке $\varepsilon_{\text{макс}}$. С подавляюще большой вероятностью газ находится в состоянии, в котором его энергия равна средней энергии $\bar{\varepsilon}$. Вероятность того, что мы найдем 1 *см*³ газа в состоянии с энергией, отличной от $\bar{\varepsilon}$, например ε, равной 99% $\bar{\varepsilon}$, может быть без труда найдена по формулам (20,15) или (20,16). Она относится к вероятности нахождения в состоянии $\varepsilon = \bar{\varepsilon}$ как

$$1 : e^{\frac{\left(\frac{3N}{2}-1\right)\left(\frac{99}{100}-1\right)^2}{2}} = 1 : e^{10^{15}}.$$

Таким образом, заметное отклонение энергии от среднего значения практически не осуществляется в газе, содержащем большое число частиц. Этот результат находится в полном согласии со сказанным в предыдущем параграфе, а также с общей теоремой § 5. Сравнивая относительную ширину максимума (20,16) с определением относительной флуктуации энергии § 5, мы убеждаемся в их полной тождественности.