

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

СТАТИСТИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ВТОРОГО НАЧАЛА

5.1. Термодинамическая вероятность состояния

Как было указано во введении и в гл. III, со времени классических исследований Больцмана установлено, что между энтропией  $S$  и термодинамической вероятностью имеется соотношение (3.24)

$$S = k \ln W,$$

где константа  $k$  является универсальной константой, одинаковой для всех молекулярных систем. Это соотношение позволяет вычислить энтропию, если известно молекулярное строение термодинамической системы. Как известно, задача такого вычисления энтропии разрешается статистической механикой, которая в настоящее время занимает главенствующее место в ряду физических дисциплин.

К определению термодинамической вероятности в статистике подходят следующим образом. Прежде всего устанавливают разграничение макро- и микросостояний. К первой категории относятся понятия о термодинамически равновесных и термодинамически неравновесных состояниях. Под названием *макросостояний* (макроскопических состояний) понимают любое состояние, которое задано указанием плотности, энергии и других параметров для всех термодинамически малых участков системы. В отличие от этого под *микросостояниями* понимают любые состояния системы, которые совершенно точно или почти точно определены указанием для каждой молекулы системы положения в пространстве этой молекулы и ее скорости. Таким образом, понятие микросостояния является более широким в том смысле, что любое микросостояние в то же время можно рассматривать как реализацию некоторого макросостояния; при этом можно отвлечься от точного описания положения и скоростей молекул (что дано при характеристике микросостояния) и ограничиться фиксированием термодинамических параметров (т. е. усредненных значений) для малых участков системы, что только и требуется для характеристики макросостояния. Очевидно, что одно и то же значение термодинамических параметров в элементарном участке системы может получиться при различных положениях и скоростях молекул; следовательно, одному макросостоянию отвечает ряд микросостояний.

Разграничение состояний на микро- и макросостояния является для статистики важнейшим. Мы увидим в проследующем, что определение понятий макро- и микросостояний может быть различным, с чем связаны различные направления в статистической механике.

Коль скоро на одном из этих определений мы остановились, то становится естественным *определить термодинамическую вероятность макросостояния по числу тех микросостояний, которые реализуют данное макросостояние*. Однако если микросостояние задано совершенно точным указанием значения координат и скоростей каждой молекулы, то, очевидно, тогда совокупность микросостояний, отвечающих некоторому макросостоянию, представит собой *нечисленное множество* (континуум) и вследствие этого указанное определение термодинамической вероятности окажется-

ся неприложимым. Следовательно, необходимо в понятие микросостояния ввести такое условие, которое сделало бы число микросостояний *с ч е т н ы м*. т. е. ввести некоторую неопределенность в указание координат и скоростей молекул. Проще всего это может быть достигнуто, если мы условимся состояние отдельной молекулы (состояние — в механическом смысле слова) изображать точкой в шестимерном пространстве, в котором в качестве осей координат мы представили бы себе три оси отсчета пространственных координат  $x$ ,  $y$  и  $z$  и три оси отсчета компонентов скорости  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$ . Это — так называемое *фазовое пространство*. По соображениям математического удобства для характеристики состояния движения молекулы обычно берут не компоненты скорости, а компоненты количества движений, иначе говоря, импульса (произведение массы на компонент скорости):

$$p_x = mv_x, \quad p_y = mv_y, \quad p_z = mv_z.$$

Представим себе, что шестимерное фазовое пространство расчленено на ряд ячеек, про которые можно сказать, что они представляют собой шестимерные параллелепипеды с ребрами  $dx$ ,  $dy$ ,  $dz$ ,  $dp_x$ ,  $dp_y$ ,  $dp_z$ . Чтобы вместо континуума иметь счетность множества микросостояний, мы делаем соглашение ограничиваться при характеристике микросостояния указанием, что данная молекула находится в такой-то ячейке фазового пространства, т. е. что ее координаты заключаются в пределах от  $x$  до  $x + dx$ , от  $y$  до  $y + dy$  и от  $z$  до  $z + dz$ . Обозначим объем фазовой ячейки в шестимерном пространстве через  $H$ :

$$H = dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z.$$

Иначе говоря, мы делаем соглашение: перемещение молекулы внутри фазовой ячейки (т. е. перемещение, которое не выводит данную молекулу за пределы одной фазовой ячейки) не рассматривать как новое микросостояние. Далее, мы тем самым делаем соглашение: перестановку молекул, находящихся внутри какой-нибудь фазовой ячейки (обмен мест между ними), также не считать новым микросостоянием.

Таким образом гарантируется счетность множества микросостояний. Тогда каждое макросостояние (понимаемое как задание плотности и энергии для любого элементарно малого в термодинамическом смысле слова участка системы) может быть реализовано посредством определенного числа микросостояний. Это число микросостояний, которым охватывается данное рассматриваемое нами макросостояние, и носит название *термодинамической вероятности*  $W$ , или же, что то же самое, *статистического веса макросостояния*. Из самого определения мы видим, что термодинамическая вероятность всегда представляет собой число, значительно превосходящее единицу. Термодинамическая вероятность есть, вообще говоря, большое число, всегда целое, тогда как математическая вероятность, обозначаемая обычно через  $P$ , представляет собой дробь, а именно отношение числа случаев, благоприятствующих событию, к общему числу равновозможных случаев.

Сопоставляя термодинамическую вероятность с математической вероятностью, следует термодинамическую вероятность  $W$  считать относительной вероятностью, указывающей, во сколько раз математическая вероятность  $P$  рассматриваемого макросостояния больше, чем математическая вероятность другого стандартного макросостояния, а именно такого макросостояния, которому отвечает только одно микросостояние:

$$W = \frac{P}{P_0}. \quad (5.1)$$

Фундаментальной гипотезой, позволяющей строго обосновать понятие термодинамической вероятности, является положение, что *все микросостоя-*

ния являются равновероятными с математической точки зрения. Это означает, что при длительном рассмотрении данной физической системы, подчиненной определенным неизменным макроскопическим условиям, вероятность заставить эту систему в определенном микросостоянии одинаково велика для всех возможных микросостояний. Стало быть, с течением времени система должна пройти через все микросостояния, отвечающие заданным макроскопическим условиям. Только что сформулированное положение носит название эргодической гипотезы.

На первый взгляд кажется, что эта гипотеза невозможна. Действительно, представим себе некоторый объем газа. Допустим, что в начале рассмотрения он находится в термодинамически равновесном состоянии, следовательно, плотность его одинакова во всех участках объема. Одно из возможных микросостояний газа при заданной энергии и общем объеме его заключалось бы в том, что все молекулы газа собрались в какой-то чрезвычайно малый элемент объема и скорости у всех них оказались параллельными. Представить себе самопроизвольный переход равновесного состояния в такое неравновесное состояние действительно трудно. Однако это кажущееся противоречие эргодической гипотезы с фактами разрешается следующим образом.

Вычисление термодинамических вероятностей показывает, что термодинамическая вероятность равновесного состояния для обычных термодинамических систем оказывается всегда гораздо большей величиной, чем сумма термодинамических вероятностей всех возможных неравновесных состояний:

$$W_{\text{равн. сост}} \gg \sum_{(\text{всех})} W_{\text{неравн. сост}} \quad (5.2)$$

## 5.2. Смысл больцмановской формулировки второго начала

Наряду с только что изложенным общепринятым определением понятия термодинамической вероятности существует другое понимание этой важной величины, предложенное Эйнштейном. Ход рассуждений Эйнштейна таков. Возьмем какую-нибудь систему и будем следить за развитием этой системы во времени, т. е. за теми изменениями, которые самопроизвольно, вследствие молекулярных движений частиц системы, вызываются и приводят к изменению макроскопического состояния. Ряд микросостояний, которые при этом система в своем развитии благодаря молекулярным движениям будет проходить, мы обозначим символами 1, 2, 3, ... Допустим, что наблюдение производится достаточно длительный промежуток времени  $\tau$ . Промежутки времени, в течение которых будет существовать одно из указанных состояний, обозначим через  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$ . Под этими промежутками времени нужно понимать общую длительность пребывания системы в данных состояниях (система может возвращаться к данному состоянию, например к состоянию 1; мы учитываем все эти возвраты, складывая при вычислении  $\tau_1$  все промежутки времени, когда она пребывает в состоянии 1). По предложению Эйнштейна под термодинамической вероятностью можно понимать отношение длительности осуществления данного микросостояния (например,  $\tau_1$ ) к общей длительности наблюдения  $\tau$ , конечно, при условии, что эта общая длительность наблюдения  $\tau$  чрезвычайно велика:

$$W_1 = \frac{\tau_1}{\tau} \quad (5.3)$$

Определение, предложенное Эйнштейном, не получило математического развития, так как оказалось, что без дополнительных гипотез, исходя