ния являются равновероятными с математической точки зрения. Это означает, что при длительном рассмотрении данной физической системы, подчиненной определенным неизменным макроскопическим условиям, вероятность застать 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:

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

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 макросостояний, 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 τ. Промежутки времени, в течение которых будет существовать одно из указанных состояний, обозначим через τ_1, τ_2, τ_3,... 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 τ_1 все промежутки времени, когда она пребывает в состоянии *1*). По предложению Эйнштейна под термодинамической вероятностью можно понимать отношение длительности осуществления данного макросостояния (например, τ_i) к общей длительности наблюдения τ, конечно, при условии, что эта общая длительность наблюдения τ чрезвычайно велика:

$$W_i = \frac{\tau_i}{\tau}. \qquad (5.3)$$

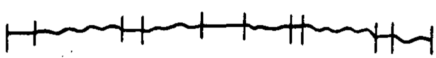
Определение, предложенное Эйнштейном, не получило математического развития, так как оказалось, что без дополнительных гипотез, исходя из обычной механической характеристики системы, невозможно вычислить термодинамическую вероятность по Эйнштейну. Тем не менее определение Эйнштейна имеет принципиальный интерес. Нужно думать, что строгое развитие общепринятых основ статистики должно оправдать эйнштейново понимание термодинамической вероятности.

Воспользуемся эйнштейновым пониманием термодинамической вероятности, чтобы проанализировать важное утверждение, являющееся перефразировкой принципа Больцмана: *эволюция системы имеет тенденцию проходить в определенном направлении — к состоянию, наиболее вероятному.*

Для простоты допустим, что рассматриваемая нами система может пребывать только в двух состояниях. Это, конечно, крайнее упрощение, но, как будет видно из последующего, оно не искажает сути дела. Обозначим эти два возможных состояния символами *1* и *2*. Пусть вероятность первого состояния будет во много раз больше, чем вероятность второго состояния:

$$W_1 \gg W_2.$$

На прямой отсчета времени наблюдения изобразим графическими отрезками те промежутки времени, когда система пребывает то в первом, то во втором состоянии; волнистой линией изображаем промежутки времени, когда система пребывает в первом состоянии, отрезками прямой — промежутки времени, когда система пребывает во втором состоянии.



Можно ли сказать, что система преимущественно переходит из более вероятного состояния в менее вероятное состояние? На первый взгляд кажется, что такого рода утверждение недопустимо, потому что сколько раз система переходит с участка, изображенного волнистой линией, на участок, изображенный прямой линией, столько же раз она переходит с участка, изображенного прямой линией, на участок, изображенный волнистой линией, т. е. сколько переходов она будет делать от состояний, более вероятных, к состояниям, менее вероятным, столько же переходов испытает система обратно от состояний, менее вероятных, к состояниям, более вероятным. Однако к поставленному вопросу следует подходить несколько иначе.

Возьмем не одну систему, а множество тождественных систем, находящихся в начальный момент в различных состояниях. Графически это множество систем на той же прямой изобразится рядом точек. Допустим, что наше множество систем выбрано так, что эти точки, изображающие на линии времен состояния систем, одинаково удалены друг от друга. Тогда при движении всех этих систем вдоль оси времен за время $\Delta\tau$ некоторое число систем ν перейдет из первого состояния во второе и точно такое же число систем ν перейдет из второго состояния в первое. Но следует обратить внимание на отношение этого числа ν систем, испытывающих переход от одного состояния к другому, к общему числу систем, находящихся в состояниях первом и втором. Число систем в каждом из этих состояний пропорционально общей длине участков, изображающих данное состояние на вышеприведенном графике. Очевидно, что число систем, находящихся в первом, более вероятном, состоянии, будет во столько раз больше, чем число систем, находящихся во втором состоянии, во сколько раз термодинамическая вероятность первого состояния больше, чем термодинамическая вероятность второго состояния. Если промежуток времени $\Delta\tau$ невелик, то число ν составит лишь небольшую долю от общего числа систем, находящихся в первом состоянии, и поэтому можно сказать, что только небольшая доля систем, находящихся в более вероятном первом состоянии, переходит в менее вероятное состояние. То же число ν по отношению к числу систем, находящихся в менее вероятном состоянии, уже составит значительную часть. Следовательно, в указанном относительном смысле можно сказать, что действительно преобладает тенденция к переходам из состояний, менее вероятных, в состояния, более вероятные.

Итак, для правильного понимания больцмановской формулировки второго начала существенно, что речь идет об *относительном* числе переходов (по отношению к общему числу систем, пребывающих в данном состоянии).

5.3. Флуктуации

Таким образом, мы видим, что в освещении статистики термодинамические утверждения, носящие абсолютный категорический характер (например, утверждение о неуклонном возрастании энтропии в изолированной системе), приобретают иной смысл, а именно смысл утверждений, определяющих только наиболее вероятный ход процесса, но вовсе не устанавливающих неизбежное развитие системы. Однако нужно сказать, что для обычных систем, состоящих из большого числа молекул, наиболее вероятное направление процесса практически мало отличается от абсолютно неизбежного. Так, например, как показал Смолуховский, вероятность такого самопроизвольного уплотнения газа, чтобы в объеме, где в среднем существует ν частиц, оказалось n частиц, выражается формулой

$$P_n = \frac{\nu^n}{1 \cdot 2 \ldots n \cdot e^{\nu}}. \tag{5.4}$$

В знаменателе этой формулы число частиц в рассматриваемом объеме входит в показатель степени, поэтому вероятность определенной флуктуации крайне быстро убывает с увеличением рассматриваемого объема. Если по приведенной формуле рассчитать повторяемость самопроизвольного уплотнения воздуха и характеризовать эту повторяемость средним временем ожидания, проходящим от одной флуктуации до другой («временем возврата» Θ), то оказывается, что для объема газа в 1 *см*^{3} ничтожная флуктуация плотности в 1% отступления от нормальной плотности имеет время возврата порядка $(10^{10})^{14}$ *сек*, т. е. невероятное количество лет. Однако если по той же формуле произвести подсчет для той же флуктуации в гораздо меньшем объеме, $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ *см*^{3}, то в этом случае время возврата окажется равным 1 *сек*. Если взять еще немного меньший объем того же порядка $1 \cdot 10^{-5}$ *см*^{3}, то время возврата указанной флуктуации (в 1% от нормальной плотности) будет уже составлять ничтожный промежуток, а именно 10^{-11} *сек*.

Таким образом, учитывать флуктуации необходимо лишь в тех случаях, когда число молекул в рассматриваемом объекте весьма мало. Однако для таких количеств вещества одновременно утрачивают свой обычный смысл термодинамические понятия — тепло, температура, энтропия.

Что же касается систем, состоящих из большого числа молекул, то в этом случае мы вправе игнорировать флуктуации. Поэтому является резонным, что в термодинамике для упрощения выводов пользуются *постулатом о самоненарушимости равновесных состояний*. Постулат о самоненарушимости равновесных состояний всеми авторами термодинамики всегда принимался как необходимая предпосылка термодинамических рассуждений, хотя и не был высказан с полной ясностью. Как я уже говорил во введении, под постулатом о самоненарушимости равновесных состояний мы подразумеваем следующее: сколь бы долго мы ни наблюдали систему, находящуюся в термодинамически равновесном состоянии, коль скоро она предоставлена сама себе, никогда не произойдет ни малейшего самопроизвольного отступления от того равновесного состояния, в котором она была взята. В гл. III я уже указывал на внутреннюю связь этого постулата с понятием термодинамического равновесия, которое утрачивает свой смысл, если этот постулат не высказан.