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.

Мы видим, что хотя термодинамика в основу своих рассуждений кладет постулат, устраняющий возможность учета флуктуаций, постулат, заведомо неверный с точки зрения статистики, тем не менее все выводы термодинамики практически сохраняют свою полную применимость и важность, так как они относятся к объектам, построенным из большого числа молекул, для которых, при теоретической возможности флуктуаций, практически с этими флуктуациями можно не считаться.

5.4. Определение термодинамической вероятности по методам Больцмана, Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака

Обратимся к обзору способов вычисления термодинамической вероятности, т. е. способов подсчета микросостояний, посредством которых данное макросостояние может быть реализовано. Здесь нет единства в трудах различных авторов. В зависимости от принятой методики подсчета микросостояний, охватываемых данным макросостоянием, статистика разветвляется на статистику *классическую* и на статистику *квантовую*. Другое деление статистики, также по методам подсчета термодинамической вероятности, заключается в следующем: мы имеем, с одной стороны, *комбинаторную статистику* — метод Больцмана, с другой стороны, — *метод ансамблей*, предложенный и развитый Гиббсом.

В комбинаторной статистике для подсчета микросостояний пользуются непосредственно законами теории вероятности. Здесь существует разный подход *к пониманию возможных и различимых микросостояний* и в связи с этим имеются три выражения для термодинамической вероятности: 1) Больцмана, 2) Бозе — Эйнштейна и 3) Ферми — Дирака. Для пояснения различия в подсчете микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние, прибегнем к наглядной аналогии.

Удобнее всего, как обычно и делают в комбинаторной статистике, представлять состояние отдельной молекулы положением ее в той или иной ячейке в шестимерном пространстве координат и импульсов. Представим, что аналогом такого фазового пространства является аудитория, аналогом ячеек — отдельные ряды этой аудитории, аналогом частиц — слушатели. По Больцману, макросостояние задается указанием числа частиц N_1, N_2, N_3, ..., находящихся в первой, во второй, в третьей и т. д. фазовых ячейках, при этом, что важно, перестановки молекул из одной ячейки в другую ячейку отвечают одному и тому же макросостоянию, но представляют собой различные микросостояния. Стало быть, если ячейками являются ряды, а слушатели символизируют частицы, то какое-либо макросостояние будет задано указанием, что, например, в первом ряду слушателей имеется 10, во втором ряду 15, в третьем 20 и т. д. Очевидно, что 10 человек в первом ряду могут рассесться по-разному, но такие перемены мест не учитываются как новое микросостояние, потому что это — аналог перемещения частиц внутри одной фазовой ячейки. Но если какой-либо слушатель из первого ряда пересядет в другой ряд, с тем чтобы один из слушателей этого ряда занял его место, то такое перемещение, не нарушая заданного макросостояния, должно учитываться как отдельное микросостояние.

Для большей ясности возьмем меньшее число объектов, скажем, шесть частиц в двух ячейках (табл. 4). Каково может быть здесь число макросостояний и сколько микростояний отвечает каждому макросостоянию? В первом столбце расположим число частиц, имеющихся в первой ячейке, во втором — число частиц, находящихся во второй ячейке.

Таким образом, если имеются шесть частиц и они распределяются между двумя ячейками, то в понимании Больцмана можно иметь семь макросостояний. Каждому из них отвечает некоторое число микросостояний. Первому и второму макросостояниям может отвечать только одно микро-