

термодинамической системы делается невозможным. Таким образом, по статистике Ферми — Дирака при понижении температуры до абсолютного нуля энергия термодинамической системы, в частности и идеального газа, не стремится к нулю, но убывает до некоторого, вполне определенного для каждого вещества предела E_0 , называемого *нулевой энергией*. Эта нулевая энергия равна сумме энергий такого числа «низших энергетических» ячеек фазового пространства, каково число частиц в системе. В противоположность этому по статистике Бозе — Эйнштейна энергия термодинамической системы, в частности и идеального газа, делается равной нулю несколько раньше, чем температура упадет до абсолютного нуля.

Чтобы получить выражение термодинамической вероятности по Ферми — Дираку, рассуждаем так. Пусть некоторый участок фазового пространства состоит из Y ячеек и содержит при заданном макросостоянии N частиц. В пределах этого участка какое-либо микрораспределение можно символизировать рядом цифр 0 и 1, причем цифра 0 будет означать пустую ячейку, а цифра 1 — заполненную ячейку, т. е. ячейку, содержащую одну частицу; следовательно, этот ряд будет содержать N единиц и $(Y - N)$ нулей. Любая перестановка единиц и нулей даст символическое изображение нового микрораспределения. По теории соединений число таких перестановок из Y элементов, когда имеется N одинаковых элементов одного сорта и $(Y - N)$ одинаковых элементов другого сорта, равно

$$\frac{Y!}{N!(Y-N)!}.$$

Каждое из этих распределений в i -м участке фазового пространства ($N=N_i$ и $Y=Y_i$) может иметь место при любом возможном распределении N_1 частиц по Y_1 ячейкам первого участка, N_2 частиц по Y_2 ячейкам второго участка и т. д., причем перестановки частиц между какими-либо двумя ячейками разных участков уже не приходится принимать во внимание, поскольку частицы считаются неразличимыми. Таким образом, общее число микрораспределений, реализующих макросостояние, заданное числами частиц N_1, N_2, \dots, N_i в фазовых участках, т. е. термодинамическая вероятность выражается формулой

$$W = \prod \frac{Y_i!}{N_i!(Y_i - N_i)!}. \quad (5.10)$$

Статистике Ферми — Дирака, в частности, подчинен «электронный газ», в связи с чем эта статистика получила широкое применение в теории металлического состояния.

5.5. Метод Гиббса

В настоящее время главное место в статистике занимает не комбинаторный метод, а метод ансамблей, установленный Гиббсом. В этом случае пользуются не шестимерным фазовым пространством, а пространством $6N$ измерений, где N — число молекул в системе, причем $3N$ осей фазового пространства служат для изображения координат молекул и столько же осей служит для изображения импульсов молекул. Мгновенное механическое состояние термодинамической системы изобразится точкой в таком $6N$ -мерном пространстве. Зная положение фазовой точки, можно судить о пространственном расположении всех N частиц системы и об их мгновенных скоростях. Любое изменение состояния системы изображается в гиббсовском фазовом пространстве *движением фазовой точки* по некоторой траектории, которая может быть предугадана по законам механики.

Сущность метода заключается в том, что вместо изучения одной системы рассматривают одновременно весьма большое число тождественных термо-

динамических систем. Скажем, если нас интересует статистическое изучение моля водорода, надлежит взять ансамбль очень большого числа разобщенных молей водорода. Состояние каждого из них изобразится в гиббсовском фазовом пространстве точкой, а процесс его спонтанного развития, связанного с молекулярным движением, будет передан перемещением фазовой точки по траектории, которая по законам механики может быть точно установлена, если известны начальные положения всех частиц газа и начальные значения их скоростей.

Весь ансамбль систем изобразится множеством таких точек, движущихся в фазовом пространстве по мере развития системы. Так же как и в комбинаторном методе, $6N$ -мерное гиббсовское пространство расчленяется на ячейки. Решающую роль здесь играет *выбор ансамбля* тождественных, подлежащих изучению систем.

Спрашивается, чем вообще мотивируется то, что вместо одной системы, нас интересующей, следует рассматривать множество ее копий? Казалось бы, это должно только дать осложнение. В действительности же оказывается, что этот метод дает упрощение. Идея заключается в том, чтобы *единовременно отобразить во взятом ансамбле историю* интересующей нас системы в различные этапы ее развития. Согласно эргодической гипотезе, система рано или поздно пройдет через все возможные состояния, поэтому при должном выборе ансамбля мы одновременно имеем как бы фотографии одной системы в различные моменты ее истории.

Существуют три ветви статистической механики, основанные на методе Гиббса, или, вернее, три способа выбора ансамбля. Аналитически они тесно связаны друг с другом.

В первом случае по предложению Гиббса ансамбль может быть выбран так, чтобы в него входили системы со всеми возможными значениями энергии. Точки, изображающие такой ансамбль, будут заполнять различные участки определенного объема фазового пространства. Однако для продуктивного использования такого ансамбля нужно, как показал Гиббс, сделать некоторое соглашение о распределении систем по значениям энергии. Гиббс показал, что наиболее простым в смысле вывода следствий является так называемый *канонический ансамбль*, когда плотность распределения систем ρ по значениям энергии U задается формулой

$$\rho = N \exp\left(\frac{F - U}{kT}\right), \quad (5.11)$$

где F — свободная энергия. Эта формула является определением канонического ансамбля, или, что то же, *канонического множества*; произведение плотности распределения ρ на элемент объема $6N$ -мерного фазового пространства определяет число систем в ансамбле с энергией, близкой к U , состояние которых изображается точками, расположенными в этом объеме. Указанное распределение Гиббса обладает тем свойством, что, с одной стороны, в каноническом ансамбле представлены системы с самыми разнообразными значениями энергии, от самых малых значений энергии до весьма больших. Но, с другой стороны, *подавляющее большинство систем канонического ансамбля имеет энергии, весьма близко лежащие друг к другу*, причем в чрезвычайной мере преобладают системы, которые в фазовом пространстве изображаются точками, лежащими в тонком слое между двумя поверхностями энергии U и $U + dU$. Это значение энергии, около которого находится большинство систем канонического ансамбля, зависит от постоянной F , входящей в определение канонического ансамбля, а также от температуры.

При втором способе рассмотрения берут так называемый *микрканонический ансамбль*. Под микрканоническим ансамблем, который также был введен Гиббсом, понимают собрание тождественных систем с энергиями, строго лежащими в заданных пределах U и $U + dU$. В этом случае все фа-

зовые точки, изображающие микроканонический ансамбль, лежат в бесконечно тонком слое $6N$ -мерного пространства.

Наконец, при третьем способе рассмотрения берут системы с совершенно одинаковыми значениями энергии. Такой ансамбль называется *ансамблем Эренфеста*, который первый провел его изучение. В этом случае все фазовые точки лежат на некоторой гиперповерхности $6N$ -мерного пространства и при развитии систем двигаются, не покидая этой поверхности.

Представление об ансамбле систем связывается с понятием термодинамической вероятности следующим образом: объем элемента фазового пространства, выделенный между двумя поверхностями энергии U и $U + dU$, для случая канонического ансамбля Гиббса равен произведению термодинамической вероятности («плотности вероятности» Π) на дифференциал энергии dU . Таким образом, *термодинамическая вероятность какого-либо состояния измеряется величиной того объема фазового пространства, в котором расположены точки, изображающие интересующее нас состояние системы.*

Такое определение термодинамической вероятности становится возможным благодаря одной весьма важной теореме, лежащей в основе этого метода, а именно благодаря теореме Лиувилля, заключающейся в следующем. Если представить себе некоторый элемент объема в фазовом пространстве, содержащий столько изображающих точек, сколько систем находилось в данный момент времени в смежных состояниях, и следить за перемещением со временем этих точек по траекториям, изображающим развитие систем, то по законам механики оказывается, что объем, занятый этими точками в процессе движения, будет оставаться неизменным (несмотря на то, что системы, ранее находившиеся в смежных состояниях, со временем могут прийти в состояния, более или менее различные).

5.6.5 Опровержение ложной концепции тепловой смерти мира

Нередко можно наблюдать, что выводы точных наук, вполне достоверные в той области, для которой эти выводы предназначены, проникая в философию, дают почву для смелых, но необоснованных обобщений. Примером может служить проблема так называемой *тепловой смерти мира*. Этой проблеме было уделено немало внимания и философами и физиками, несмотря на то, что сама постановка этой проблемы в корне ошибочна.

Из термодинамической теоремы о возрастании энтропии изолированной системы при необратимых процессах неосмотрительно было сделано заключение (в этом повинен Клаузиус), что энтропия мира стремится к некоторому максимуму. Когда этот максимум будет достигнут, дальнейшее возрастание энтропии делается невозможным, все процессы прекратятся и мир погрузится в состояние «тепловой смерти». Мы постоянно наблюдаем, что самопроизвольные процессы протекают в направлении выравнивания температур или часто в направлении выравнивания давлений, химических потенциалов и других факторов интенсивности. Под состоянием «тепловой смерти» подразумевают такое состояние мира, когда во всех областях мира температура делается одинаковой и когда распределение других факторов интенсивности окажется таким, что больше не будет уже существовать причин, способных вызвать возникновение каких бы то ни было процессов.

Понятно, что концепция такого рода может служить основой для разных теологических спекуляций. Действительно, если когда-либо мир придет к состоянию тепловой смерти, то спрашивается, почему же он к нему не пришел раньше? На этот вопрос, казалось бы, напрашивается ответ, что, следовательно, мир не существовал вечно. Но если мир не существовал вечно, то он когда-то возник, а если он когда-то возник, то встает вопрос: кто был его творцом? Вот какие пути ведут от утверждения о возрастании энтропии мира к религиозным измышлениям.