

Таблица 8

| Планеты |                      | $\chi_0^2$ | Температура $T$ , К |        |         |         |         |
|---------|----------------------|------------|---------------------|--------|---------|---------|---------|
|         |                      |            | $H_2$               | He     | $H_2O$  | $N_2$   | $O_2$   |
| Земля   | $\tau = 10^{10}$ лет | 38,15      | 396                 | 792    | 3 560   | 5 540   | 6 340   |
|         | $\tau = 10^8$ лет    | 33,34      | 454                 | 908    | 4 090   | 6 360   | 7 260   |
| Луна    | $\tau = 10^{10}$ лет | 37,99      | 18                  | 36     | 162     | 252     | 288     |
|         | $\tau = 10^8$ лет    | 33,11      | 20,6                | 41,2   | 185     | 288     | 330     |
| Марс    | $\tau = 10^{10}$ лет | 37,97      | 81                  | 162    | 729     | 1 130   | 1 300   |
|         | $\tau = 10^8$ лет    | 33,17      | 93                  | 186    | 837     | 1 300   | 1 490   |
| Венера  | $\tau = 10^{10}$ лет | 38,11      | 335                 | 670    | 3 010   | 4 690   | 5 360   |
|         | $\tau = 10^8$ лет    | 33,31      | 384                 | 768    | 3 460   | 5 380   | 6 140   |
| Юпитер  | $\tau = 10^{10}$ лет | 37,42      | 12 000              | 24 000 | 108 000 | 168 000 | 192 000 |
|         | $\tau = 10^8$ лет    | 32,61      | 13 800              | 27 600 | 124 000 | 193 000 | 221 000 |

неты составляет всего 3,8 км/с. Неблагоприятна также крайне высокая температура на освещенной поверхности планеты. Поэтому Меркурий могут покидать даже молекулы тяжелых газов. Наконец, может иметь значение давление электромагнитного и корпускулярного излучения Солнца, которое на Меркурии довольно значительно и способно заметно «сдувать» молекулы газов из атмосферы Меркурия, если бы таковая существовала.

## § 80. Энтропия и вероятность

1. Согласно феноменологической термодинамике все процессы в замкнутой системе происходят в направлении возрастания энтропии. В конце концов система переходит в равновесное состояние, в котором энтропия достигает максимума, и все процессы в системе прекращаются. Этот вывод, если его понимать буквально, находится в противоречии с основными представлениями молекулярно-кинетической теории. Рассмотрим, например, закрытый сосуд, разделенный перегородкой  $AB$  на две одинаковые части  $I$  и  $II$  (рис. 69). Пусть сначала в части сосуда  $I$  находится  $N$  молекул идеального газа, а в части  $II$  — ни одной. В момент времени  $t = 0$  мгновенно удалим перегородку  $AB$ . Газ начнет расширяться. Молекулы из части  $I$  будут переходить в часть  $II$ . Спустя некоторое время возникнет и обратный поток молекул из части  $II$  в часть  $I$ , после чего начнется и будет продолжаться обмен молекулами между обеими частями. Когда числа молекул  $N_1$  и  $N_2$  в обеих частях сосуда, а также их потоки туда и обратно выравняются, наступит состояние равно-

весия. Но это будет динамическое, а не статическое равновесие. В состоянии динамического равновесия равенство  $N_1 = N_2 = N/2$  почти никогда не соблюдается. Равенство относится не к мгновенным значениям  $N_1$  и  $N_2$ , а к их *средним значениям* за длительный промежуток времени:  $\bar{N}_1 = \bar{N}_2 = N/2$ . *Самопроизвольные отклонения чисел  $N_1$  и  $N_2$ , а также любых других физических величин от их средних значений, обусловленные тепловым движением, называются флуктуациями.* Броуновское движение и соответствующее ему статистически равновесное распределение броуновских частиц по высоте, описываемое барометрической формулой (78.2), поскольку они связаны с нарушениями статического равновесия также относятся к классу флуктуационных явлений. В нашем примере принципиально возможна и такая флуктуация, когда все молекулы газа, первоначально распределенные по всему сосуду, самопроизвольно собираются в одной из равных частей  $I$  или  $II$ . Чтобы убедиться в этом, предположим, что молекулы газа являются материальными точками, а стенки сосуда абсолютно гладкие. Если в некоторый момент времени  $t$  изменить на противоположные скорости всех молекул, то молекулы начнут двигаться в противоположных направлениях, проходя в точности через те же положения, через которые они проходили ранее. Отсюда следует, что если в момент времени  $0$  все молекулы находились в части сосуда  $I$ , то они снова соберутся в той же части в момент  $2t$ . Почему же такие процессы никогда не наблюдаются? Ответ, даваемый молекулярно-кинетической теорией, состоит в том, что они, хотя и принципиально возможны, но при колоссальности числа молекул  $N$  крайне маловероятны.

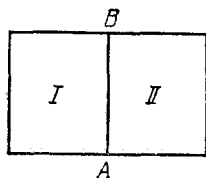


Рис. 69.

2. Рассчитаем вероятность таких процессов. Пусть в сосуде находится всего одна молекула. Тогда, если нет внешних силовых полей, молекула с равной вероятностью может попасть либо в часть  $I$ , либо в часть  $II$ . Вероятности попадания ее в эти одинаковые части  $P_I = P_{II} = 1/2$ . Введем в сосуд вторую молекулу. Так как молекулы идеального газа не взаимодействуют между собой, то их попадания в ту или иную часть сосуда будут независимыми событиями. Вероятность того, что обе они окажутся в части  $I$ , найдется по теореме умножения вероятностей и будет равна  $P_I = 1/2 \cdot 1/2 = 1/4$ . Если в сосуде  $N$  молекул, то, рассуждая аналогично, найдем, что вероятность их попадания в часть  $I$  будет  $P_I = (1/2)^N$ . При  $N = 10$  получаем  $P_I = (1/2)^{10} = 1/1024 \approx 0,001$ . Если в течение длительного (в пределе бесконечно длительного) времени фотографировать распределение молекул в сосуде через равные промежутки времени, то на каждые 1000 кадров в среднем придется приблизительно один кадр, на котором будут зафиксированы все 10 молекул только в части сосуда  $I$ . То же можно сказать

и о части  $II$ . По теореме сложения вероятностей получится в среднем 2 кадра на каждую тысячу с молекулами, сосредоточенными либо в части  $I$ , либо в части  $II$  (безразлично какой). Все это не только принципиально возможно, но и фактически доступно наблюдению. Однако при  $N = 100$  мы получаем  $P_I = (1/2)^{100} \approx 10^{-30}$ , и практически нет никаких шансов наблюдать соответствующую флуктуацию. При  $N = 10^{20}$  для вероятности  $P_I$  получается чудовищно малая величина  $P_I = (1/2)^{10^{20}} \approx 10^{-3 \cdot 10^{19}}$ . С такого рода вероятностями и соответствующими им событиями можно совершенно не считаться.

Обобщим наш расчет, так как это обобщение понадобится нам уже в этом параграфе. Пусть  $V_0$  — объем всего сосуда, а  $V$  — объем какой-либо его части. Вероятность того, что какая-либо молекула попадет в объем  $V$ , равна  $V/V_0$ , а вероятность того, что в объеме  $V$  окажутся все  $N$  молекул идеального газа, представится выражением

$$P = \left(\frac{V}{V_0}\right)^N. \quad (80.1)$$

3. Относительно большие флуктуации встречаются только в системах с малым числом частиц (см. задачу 2 к этому параграфу). Если число частиц в замкнутой системе очень велико, то подавляющее время она проводит в состоянии, в котором все величины лишь незначительно отличаются от их средних значений. В системах с очень большим числом частиц относительно большие флуктуации фактически не встречаются. Все флуктуации малы. Феноменологическая термодинамика не принимает их во внимание. Таким образом, можно сказать, что выводы термодинамики верны, если пренебречь флуктуациями. Вблизи состояний равновесия флуктуации в ту и в другую сторону равновероятны. Но если создать искусственно неравновесное состояние, то в подавляющем большинстве случаев система самопроизвольно будет переходить в состояние с большей вероятностью. С другой стороны, согласно феноменологической термодинамике, все самопроизвольные процессы в замкнутых системах сопровождаются возрастанием энтропии. Поэтому можно ожидать, что между энтропией системы  $S$  в каждом состоянии и вероятностью  $P$  того же состояния должна существовать *однозначная связь*. Такая гипотеза, введенная Больцманом, оправдалась и оказалась весьма плодотворной. Наша задача состоит теперь в том, чтобы установить эту связь.

4. На первый взгляд кажется, что такая задача неразрешима и даже не имеет смысла, пока не установлено в общем виде, как определять вероятность произвольного состояния любой термодинамической системы. В действительности для решения задачи достаточно знать самые общие свойства, которыми должна обладать вероятность  $P$  при любом способе ее определения. Надо только усилить гипотезу о связи между энтропией и вероятностью требо-

ваннем, чтобы эта связь была *универсальной*, т. е. выражалась формулой  $S = f(P)$ , где функция  $f(P)$  — одна и та же для всех тел, в каких бы состояниях они ни находились.

Для нахождения вида функции  $f(P)$  рассмотрим две независимые подсистемы в состояниях с вероятностями  $P_1$  и  $P_2$ . Их энтропии в этих состояниях будут  $S_1 = f(P_1)$  и  $S_2 = f(P_2)$ . Объединим обе подсистемы в одну систему и обозначим вероятность ее состояния через  $P_{12}$ , а энтропию — через  $S_{12}$ . Поскольку подсистемы независимы,  $P_{12} = P_1 P_2$ , а потому  $S_{12} = f(P_{12}) = f(P_1 P_2)$ . С другой стороны, термодинамика требует, чтобы энтропия сложной системы была равна сумме энтропий составляющих ее независимых подсистем. Следовательно, должно быть

$$f(P_1 P_2) = f(P_1) + f(P_2), \quad (80.2)$$

каковы бы ни были значения вероятностей  $P_1$  и  $P_2$ .

Для решения функционального уравнения (80.2) поступаем так же, как мы поступали при решении уравнения (72.2). Предположим, что переменные  $P_1$  и  $P_2$  изменяются так, что их произведение  $P_1 P_2$  остается постоянным, причем значение самой постоянной в допустимой области ее изменения может быть каким угодно. Из уравнения (80.2) следует

$$f(P_1) + f(P_2) = \text{const},$$

если

$$P_1 P_2 = \text{const}.$$

Отсюда дифференцированием находим

$$df(P_1) = -df(P_2)$$

при условии, что

$$\frac{dP_1}{P_1} = -\frac{dP_2}{P_2}.$$

Почленное деление приводит к соотношению

$$P_1 \frac{df(P_1)}{dP_1} = P_2 \frac{df(P_2)}{dP_2}.$$

Слева стоит функция только от аргумента  $P_1$ , а справа — та же функция, но от аргумента  $P_2$ . Значения самих аргументов  $P_1$  и  $P_2$  в допустимых областях изменения их могут быть какими угодно.

Это значит, что функция  $P \frac{df(P)}{dP}$  не меняется при изменении аргумента  $P$ , т. е. является постоянной. Постоянная должна быть универсальной, т. е. одной и той же для всех тел, поскольку сама функция  $f(P)$  универсальна. Обозначая эту постоянную посредством  $k$ , придем к соотношению

$$P \frac{df}{dP} = k,$$

или

$$df = k \frac{dP}{P}.$$

Отсюда

$$f(P) = k \ln P + C.$$

Постоянная интегрирования  $C$  должна равняться нулю. Действительно, подстановка найденного решения в исходное уравнение (80.2) приводит к соотношению

$$k \ln (P_1 P_2) + C = (k \ln P_1 + C) + (k \ln P_2 + C),$$

откуда  $C = 0$ . Итак,

$$S = k \ln P. \quad (80.3)$$

5. Остается определить численное значение постоянной  $k$ . Для этого достаточно найти независимыми способами, а затем сравнить две величины: разность энтропий какой-либо системы в двух произвольных состояниях и логарифм отношения ее вероятностей в тех же состояниях. Проще всего воспользоваться идеальным газом. Пусть  $V_1$  и  $V_2$  — объемы моля газа в начальном и конечном состояниях, температуры которых одни и те же. Отношение вероятностей найдется по формуле (80.1), если в ней положить сначала  $V = V_1$ , а затем  $V = V_2$ . Таким путем находим

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{P_2}{P_1} = kN \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Для той же величины из термодинамической формулы (40.7) получаем

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Сравнение обоих выражений дает

$$k = \frac{R}{N}, \quad (80.4)$$

т. е.  $k$  есть постоянная Больцмана. Фундаментальное соотношение (80.3) между энтропией и вероятностью было установлено Больцманом и называется *формулой Больцмана*. Приведенный вывод формулы (80.3) принадлежит Планку (1858—1947). Планком же была введена и фундаментальная постоянная  $k$ .

6. При термодинамическом определении энтропии мы встретились с трудностью распространения этого понятия на случай *термодинамически неравновесных состояний* (см. § 42). Формула Больцмана (80.3) дает принципиальный способ преодоления указанной трудности. Надо смотреть на нее как на *определение энтропии*. Правда, для того чтобы это определение получило конкретное содержание, надо дополнить его способами вычисления вероятностей состояний во всех требуемых случаях. Но и без этого видно, что *при таком понимании энтропии закон ее возрастания корен-*

ным образом меняет свой характер. Он утрачивает свою абсолютность и превращается в статистический закон. Энтропия замкнутой системы может не только возрастать, но и убывать. И она действительно будет убывать, если только подождать достаточно долго. Однако процесс убывания снова сменится в дальнейшем процессом возрастания. Что же остается в таком случае от второго начала термодинамики? В чем состоит его физическое содержание? А в том, что за каким-либо заданным состоянием системы будут следовать состояния еще более вероятные, если и не с необходимостью, то в подавляющем большинстве случаев. Если система большая, а исходное состояние ее не очень близко к состоянию равновесия, то переходы системы в менее вероятные состояния будут настолько маловероятны, что на практике они совершенно не имеют никакого значения. Тогда закон возрастания энтропии оправдывается практически с абсолютной достоверностью.

В § 42 мы говорили о концепции тепловой смерти Вселенной, выдвинутой Клаузиусом. Здесь следует заметить, что в противоположность этой концепции Больцманом была высказана так называемая *флуктуационная гипотеза*. Больцман не отрицал применимость второго закона термодинамики к Вселенной в целом. Однако второе начало термодинамики есть статистический закон, согласно которому отступления от термодинамического равновесия — флуктуации — не только возможны, но и неизбежны. Больцман считал, что неравновесное состояние Вселенной, в котором она находится сейчас, есть гигантская флуктуация. Эта флуктуация должна исчезнуть. Тогда наступит состояние тепловой смерти Вселенной. Однако это состояние временное. Спустя некоторое время снова возникнет аналогичная гигантская флуктуация, и Вселенная выйдет из состояния тепловой смерти. Затем опять наступит тепловая смерть и так без конца. Если согласно концепции Клаузиуса тепловая смерть есть окончательное состояние Вселенной, из которого она никогда не может выйти, то по гипотезе Больцмана Вселенная периодически приходит в состояние тепловой смерти и самопроизвольно выходит из него. Однако времена между двумя последовательными гигантскими флуктуациями невообразимо велики по сравнению с временем существования каждой из них. Поэтому можно сказать, что по флуктуационной гипотезе Вселенная должна находиться в состоянии тепловой смерти «почти всегда». Мы видим, что флуктуационная гипотеза, радикально отличаясь от концепции Клаузиуса в принципиальном отношении, приводит практически почти к тому же окончательному результату. Нельзя экстраполировать на Вселенную в целом второе начало термодинамики, если даже смотреть на него как на статистический закон.

7. В термодинамике энтропия определена только с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Физический смысл имеют

не сами энтропии, а их разности. Между тем формула Больцмана (80.3) выражает энтропию через вероятность состояния вполне однозначно. Это противоречие является только кажущимся. Оно устранится, если заметить, что вероятность не обязательно определять однозначно. *Однозначно должны определяться не сами вероятности, а их отношения в различных состояниях.* Отсюда следует, что вероятность может быть определена только с точностью до какого-то произвольного численного множителя  $C$ . Об этом уже говорилось при обсуждении условия нормировки (70.3). Наличие численного множителя скажется в том, что в формуле для  $S$  появится произвольная аддитивная постоянная  $\ln C$ .

Если вероятность нормирована условием (70.3), то она называется *математической вероятностью*. При применениях формулы Больцмана обычно более удобна нормировка, предложенная Планком. Ее выбирают так, чтобы все вероятности, если это возможно, выражались целыми положительными числами. Нормированную так вероятность называют *статистическим весом* или *термодинамической вероятностью состояния*. Статистический вес мы будем обозначать  $G$  и записывать формулу Больцмана в виде

$$S = k \ln G. \quad (80.5)$$

8. В качестве примера рассмотрим снова закрытый сосуд объема  $V$ , в котором находится  $N$  тождественных молекул идеального газа. Каждую молекулу будем рассматривать как материальную точку, подчиняющуюся законам классической механики. Для того чтобы отличать одну молекулу от других молекул, занумеруем их числами  $1, 2, \dots$ . Мгновенное состояние газа будет описано полностью, если указать положение и скорость каждой молекулы в рассматриваемый момент времени. Такое описание состояния газа называется *динамическим*. Однако при статистическом изучении газа динамическое описание его является слишком детальным. Действительно, если мгновенное состояние газа характеризовать указанием точного положения и скорости каждой молекулы, то вероятность такого состояния всегда будет равна нулю (см. § 71). Нужна более грубая характеристика, чтобы каждому состоянию можно было приписать определенную вероятность, отличную от нуля. Отвлечемся сначала от движения молекул и разобьем мысленно объем  $V$  на  $m$  достаточно малых ячеек с объемами  $V_1, V_2, \dots, V_m$ . При грубом описании состояния газа будем считать положение молекулы известным, если указано, в какой объемной ячейке она находится. При такой точности определения положения молекулы состояние газа можно характеризовать указанием *чисел молекул и их номеров* в каждой объемной ячейке. Состояние газа, описанное таким образом, называется *микросостоянием*. Очевидно, что при той точности определения положения молекулы, которая принята при описании микросостояния, всякое перемещение ее

в пределах одной и той же объемной ячейки не меняет микросостояния газа. Переход же молекулы из одной ячейки в другую приводит к изменению микросостояния. Пусть  $p_i$  есть математическая вероятность того, что какая-либо определенная молекула попадает в  $i$ -ю объемную ячейку. Очевидно,  $p_1 + p_2 + \dots + p_m = 1$ . Если нет силовых полей, действующих на газ, то  $p_i = V_i/V$ . Найдем математическую вероятность микросостояния, когда в ячейке 1 находится  $N_1$  молекул с определенными номерами, в ячейке 2 —  $N_2$  также определенных молекул и т. д. По теореме умножения вероятностей она равна  $p_1^{N_1} p_2^{N_2} \dots p_m^{N_m}$ .

Если все молекулы газа, как мы предполагаем, тождественны, то с макроскопической точки зрения не имеет значения, какие именно молекулы паходятся в той или иной ячейке. Для полного задания состояния газа надо указать только *общие числа молекул* в каждой объемной ячейке, но не их номера. Состояние газа, описанное таким образом, называется *макросостоянием*. Его можно изобразить следующей схемой:

|               |       |       |     |       |        |
|---------------|-------|-------|-----|-------|--------|
| ячейки        | 1     | 2     | ... | $m$   | (80.6) |
| число молекул | $N_1$ | $N_2$ | ... | $N_m$ |        |

В отличие от микросостояния всякая перестановка молекул без изменения чисел  $N_1, N_2, \dots, N_m$  не меняет макросостояния, независимо от того, производится ли эта перестановка в пределах одной объемной ячейки или в пределах объема всего газа.

9. Определим математическую вероятность макросостояния (80.6) с заданными числами частиц  $N_1, N_2, \dots, N_m$ . Возьмем какое-либо микросостояние с теми же числами частиц в объемных ячейках. Представим себе, что все  $N$  частиц в этом микросостоянии закреплены на своих местах. Произведем затем всевозможные перестановки всех  $N$  частиц. Поскольку места, в которых они могут находиться, фиксированы, при таких перестановках общее число молекул в каждой объемной ячейке останется неизменным. Мы получим всевозможные комбинации частиц с требуемыми числами  $N_1, N_2, \dots$  в ячейках, которым предписано занимать закрепленные места. Число таких комбинаций равно  $N!$ . Однако при таком подсчете мы считали различными и такие комбинации, которые получаются друг из друга перестановкой частиц в пределах одной и той же объемной ячейки. Такие перестановки к новым микросостояниям не приводят. Число перестановок в пределах первой ячейки равно  $N_1!$ , в пределах второй —  $N_2!$  и т. д. Поэтому для получения числа  $G$  всех возможных микросостояний надо  $N!$  разделить на  $N_1! N_2! \dots N_m!$ . Итак,

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!} \quad (80.7)$$



Чтобы получить вероятность  $P$  макросостояния (80.6), надо эти числа умножить на вероятность одного микросостояния. Это дает

$$P = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!} p_1^{N_1} p_2^{N_2} \dots p_m^{N_m}. \quad (80.8)$$

До сих пор на объемы ячеек  $V_1, V_2, \dots, V_m$  мы не накладывали никаких ограничений. Наши рассуждения применимы и в тех случаях, когда газ находится в силовом поле. Вероятности  $p_1, p_2, \dots, p_m$  в этих случаях, вообще говоря, различны. Допустим теперь, что силовых полей нет, а объемы ячеек  $V_1, V_2, \dots$  выбраны одинаковыми. Тогда станут одинаковыми и вероятности  $p_1, p_2, \dots$  и притом равными  $\frac{V_1}{V}$ . Вместо формулы (80.8) получится

$$P = G \left( \frac{V_1}{V} \right)^N.$$

Множитель при  $G$  постоянен, т. е. не зависит от  $N_1, N_2, \dots$ . На него можно сократить и принять за вероятность макросостояния величину  $G$ . Эта величина  $G$  и будет статистическим весом рассматриваемого макросостояния. Таким образом, *статистический вес макросостояния можно определить как число равновероятных микросостояний, каждое из которых реализует это макросостояние.*

### ЗАДАЧИ

1. Выразить средний квадрат флуктуации  $\overline{\Delta f^2} = \overline{(f - \bar{f})^2}$  произвольной физической величины  $f$  через  $\overline{f^2}$  и  $\bar{f}$ .

Решение.  $\overline{\Delta f^2} = \overline{(f - \bar{f})^2} = \overline{f^2} - 2\overline{f\bar{f}} + \bar{f}^2$ . Так как  $\overline{f\bar{f}} = \bar{f}\bar{f} = \bar{f}^2$ , то отсюда получаем

$$\overline{\Delta f^2} = \overline{f^2} - \bar{f}^2. \quad (80.9)$$

2. Пусть  $F$  — какая-либо аддитивная физическая величина, характеризующая систему  $N$  молекул идеального газа, так что  $F = \sum f_i$ , где величина  $f_i$  характеризует  $i$ -ю молекулу того же газа. Выразить средний квадрат флуктуации величины  $F$  через средний квадрат флуктуации величины  $f_i$ .

Решение. На основании определения

$$\bar{F} = \sum \bar{f}_i = N\bar{f}.$$

(Мы опустили индекс  $i$ , предполагая, что все молекулы газа тождественны.)  
Далее,

$$\overline{F^2} = \overline{\left( \sum f_i \right)^2} = \sum \overline{f_i^2} + 2 \sum_{i < j} \overline{f_i f_j} = N\overline{f^2} + N(N-1) \overline{f_i f_j},$$

$$\overline{f_i f_j} = \overline{(f_i + \Delta f_i)(f_j + \Delta f_j)}.$$

Учитывая, что  $\overline{\Delta f_i} = \overline{\Delta f_j} = 0$ , а также  $\overline{f_i^2} = \overline{f_j^2} = \overline{f^2}$ , из последней формулы получаем  $\overline{f_i f_j} = \overline{f^2} + \overline{\Delta f_i \Delta f_j}$ . Но молекулы идеального газа независимы, а потому  $\overline{\Delta f_i \Delta f_j} = 0$ . Следовательно,  $\overline{f_i f_j} = \overline{f^2}$ . Подставляя соответствующие величины в формулу (80.9), получим

$$\overline{\Delta F^2} = N(\overline{f^2} - \bar{f}^2) = N\overline{\Delta f^2}. \quad (80.10)$$

Вычислим также относительную флуктуацию величины  $F$ . По определению она равна

$$\frac{\sqrt{\overline{\Delta F^2}}}{F} = \frac{\sqrt{N} \sqrt{\overline{\Delta f^2}}}{N \bar{f}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sqrt{\overline{\Delta f^2}}}{\bar{f}}.$$

С увеличением  $N$  относительная флуктуация величины  $F$  убывает обратно пропорционально  $\sqrt{N}$ . При больших  $N$  относительные флуктуации ничтожны. С этим связана достоверность термодинамических выводов для больших систем.

**3. В закрытом сосуде объема  $V$  в отсутствие силовых полей находятся  $N$  молекул идеального газа. Определить среднее число молекул и его флуктуации в объеме  $v$ , являющемся малой частью объема  $V$ .**

**Решение** Пусть  $p$  — вероятность нахождения какой-либо определенной молекулы в объеме  $v$ , а  $q = 1 - p$  — в оставшемся объеме  $V - v$ . Очевидно  $p = v/V$ . Полагая в формуле (80.8)  $p_1 = p$ ,  $p_2 = q$ , получим

$$P_n = \frac{N!}{n! (N-n)!} p^n q^{N-n}, \quad (80.11)$$

причем

$$\sum_{n=0}^N P_n = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n! (N-n)!} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1. \quad (80.12)$$

Выражение (80.11) есть математическая вероятность того, что в объеме  $v$  находится  $n$  молекул (безразлично каких). Для получения среднего числа молекул в этом объеме применяем формулу (70.10) и получаем

$$\bar{n} = \sum_{n=1}^N n P_n = N p \sum_{n=1}^N \frac{(N-1)!}{(n-1)! (N-n)!} p^{n-1} q^{N-n}.$$

Введем новый индекс суммирования  $n' = n - 1$  (а затем заменим его снова на  $n$ , так как сумма не может зависеть от того, какой буквой обозначен индекс суммирования). Тогда

$$\bar{n} = N p \sum_{n=0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{n! (N-1-n)!} p^n q^{N-1-n}.$$

Последняя сумма равна единице ввиду соотношения (80.12), а потому

$$\bar{n} = N p. \quad (80.13)$$

Этого и следовало ожидать. Аналогично находим

$$\overline{n(n-1)} = N(N-1)p^2,$$

откуда

$$\overline{n^2} = N(N-1)p^2 + \bar{n}. \quad (80.13a)$$

На основании формулы (80.9)  $\overline{\Delta n^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2$ . Подставляя сюда значения (80.13) и (80.13a), получим

$$\overline{(\Delta n)^2} = N p (1-p) = \bar{n} (1-p). \quad (80.14)$$

Если  $v \ll V$ , то  $p \ll 1$ , а потому

$$\overline{(\Delta n)^2} = \bar{n}. \quad (80.15)$$

Для относительной квадратичной флуктуации находим

$$\frac{\sqrt{\overline{\Delta n^2}}}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}}. \quad (80.16)$$

В соответствии со сказанным видим, что в объемах с большим числом частиц  $\bar{n}$  относительные флуктуации малы и трудно доступны наблюдению. Наоборот, при малом числе частиц  $\bar{n}$  относительные флуктуации велики.

4. Определить асимптотическое выражение, в которое переходит формула (80.11), когда  $N \rightarrow \infty$  при фиксированных  $n$  и  $\bar{n}$ . Такое выражение определяет вероятность того, что число молекул в объеме  $v$  равно  $n$  при условии, что объем  $v$  окружен однородным газом, простирающимся бесконечно во всех направлениях.

Решение. Замечая, что  $p = \frac{v}{V} = \frac{\bar{n}}{N}$ ,  $q = 1 - p$ , перепишем формулу (80.11) в виде

$$P_n = \frac{1 \cdot \left(1 - \frac{1}{N}\right) \dots \left(1 - \frac{n-1}{N}\right)}{n!} (\bar{n})^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n}.$$

Перейдем в этом выражении к пределу  $N \rightarrow \infty$  при фиксированных  $\bar{n}$  и  $n$ . Так как

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{\frac{N}{\bar{n}} \frac{N-n}{N} \bar{n}} = e^{-\bar{n}},$$

то таким путем получим

$$P_n = \frac{(\bar{n})^n}{n!} e^{-\bar{n}} \quad (80.17)$$

(формула Пуассона).

5. Преобразовать выражение (80.17) с помощью асимптотической формулы Стирлинга (31.5).

О т в е т.

$$P_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \left(\frac{\bar{n}}{n}\right)^n e^{(n-\bar{n})}. \quad (80.18)$$

6. Если  $\bar{n}$  велико, то вероятность (80.18) имеет очень резкий максимум при  $n \approx \bar{n}$ . Этим можно воспользоваться для упрощения формулы (80.18), разлагая  $\ln P_n$  в ряд Тейлора по степеням  $(n - \bar{n})$  и обрывая это разложение на члене второй степени. Получить выражение для вероятности  $P_n$  в этом приближении.

Решение. В выражении для производной

$$\frac{d}{dn} (\ln P_n) = \ln \bar{n} - \ln n - \frac{n-1/2}{n} - 1$$

можно пренебречь  $1/2$  по сравнению с  $n$ . Тогда производная обратится в нуль при  $n = \bar{n}$ . В этом случае  $\ln P_n$  максимален. Вычислив вторую производную, найдем в требуемом приближении

$$\ln P_n = \ln \frac{1}{\sqrt{2\pi \bar{n}}} - \frac{1}{2\bar{n}} (n - \bar{n})^2,$$

$$P_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi \bar{n}}} e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\bar{n}}} \quad (80.19)$$

(распределение Гаусса).

7. Получить распределение Гаусса (80.19) из формулы Больцмана (80.3), используя термодинамическое выражение для энтропии идеального газа (40.9).

Решение. До флуктуации, когда состояние всего газа было равновесным, его энтропия определялась выражением

$$S_0 = Nc_v \ln T + Nk \ln \frac{V}{N},$$

где  $c_v$  — теплоемкость, приходящаяся на одну молекулу газа. После флуктуаций, когда в объеме  $v$  стало  $n$  частиц, энтропия газа будет

$$S = Nc_v \ln T + k(N-n) \ln \frac{V-v}{N-n} + kn \ln \frac{v}{n}.$$

Вычтем отсюда предыдущее выражение, пренебрегая при этом членами второй степени по  $v/V$  и  $n/N$ . Получим приращение энтропии газа в результате флуктуации:

$$\Delta S = k \ln \left[ \left( \frac{\bar{n}}{n} \right)^n \cdot e^{n-\bar{n}} \right].$$

По формуле Больцмана (80.3)

$$\Delta S = k \ln \frac{P}{P_0},$$

и для искомой вероятности находим

$$P_n = P_0 \left( \frac{\bar{n}}{n} \right)^n e^{n-\bar{n}}.$$

Переход к распределению Гаусса производится так же, как переход от формулы (80.18) к формуле (80.19). Выполнив этот переход, затем можно определить постоянную  $P_0$  из условия нормировки  $\sum P_n = 1$ . Для этого следует аппроксимировать сумму интегралом.

## § 81. Метод наиболее вероятного распределения в статистике Больцмана

1. Как определять микро- и макросостояния системы, их вероятности и статистические веса — это наиболее фундаментальные и труднейшие вопросы статистической термодинамики, к тому же еще не исследованные до конца. Мы не имеем возможности осветить здесь эти вопросы с исчерпывающей полнотой, так как для этого потребовались бы основательные знания математики, аналитической механики, электродинамики и квантовой механики. Остановимся только на идейной стороне, опуская те вопросы и доказательства, для которых такое знание необходимо.

Рассмотрим сначала систему  $N$  тождественных молекул, помещенных в закрытом сосуде с жесткими теплонепроницаемыми стенками. Система может находиться во внешнем постоянном потенциальном силовом поле. Ее полная энергия остается постоянной. Между молекулами должно происходить взаимодействие. Будем предполагать, что это взаимодействие *слабое*. Это значит, что энергия взаимодействия пренебрежимо мала, и имеет смысл говорить об энергии каждой молекулы в отдельности, а не только об энергии системы в целом. Такое взаимодействие необходимо, так как только благодаря ему в системе и может установиться определенное статистическое распределение.

2. Подойдем к вопросу сначала с классической точки зрения, принимая молекулы за материальные точки, подчиняющиеся законам классической механики. Динамическое состояние системы определяется заданием координат  $x, y, z$  и соответствующих им им-