

5. Фазовое пространство. Функция распределения.

5.1. Фазовое пространство.

В статистической физике для описания поведения макроскопических систем вводят, так называемое, *фазовое пространство*.

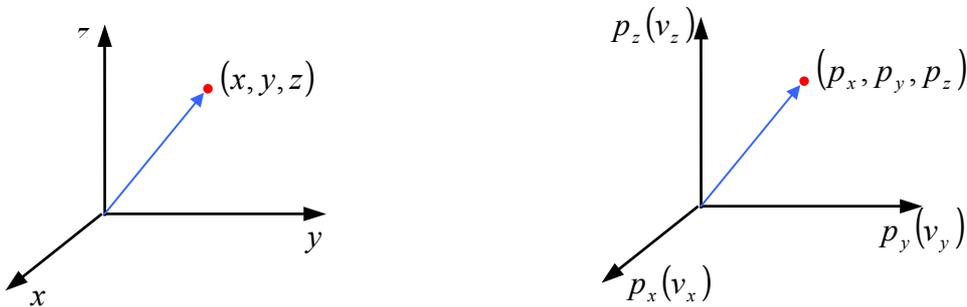
Пусть состояние некоторой макроскопической механической системы в данный момент определяется значениями S координат q_i и S соответствующих им импульсов p_i (выбор импульсов, а не скоростей дает ряд весьма существенных преимуществ), где индекс i пробегает значения $1, 2, \dots, S$. Говорят, что такая система обладает S степенями свободы.

Числом степеней свободы механической системы называется количество независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы.

Многомерное пространство, осями которого служат все координаты (обобщенные координаты) q_i и импульсы p_i ($i = 1, 2, \dots, S$) механической системы с S степенями свободы, называется фазовым пространством.

Различные состояния системы можно представить точками в фазовом пространстве, являющемся, конечно, чисто математической абстракцией. При этом каждая система имеет свое собственное фазовое пространство, число измерений которого равно удвоенному числу её степеней свободы. Всякая точка фазового пространства, соответствующая определенным значениям координат системы q_i и её импульсов p_i , представляет определенное состояние этой системы. С течением времени состояние системы изменяется, и, соответственно, изображающая состояние системы точка фазового пространства (фазовая точка системы) будет описывать в нем некоторую линию, называемую фазовой траекторией.

Например, для описания подсистемы, состоящей из одной частицы (молекулы) вводят 6-ти мерное пространство её координат и импульсов: x, y, z, p_x, p_y, p_z . Таким образом, эти шесть величин задают положение частицы и ее состояние.



Если система состоит из 2-х молекул, то их состояние задается $6 + 6 = 12$ величинами, т.е. для такой подсистемы мы уже имеем 12-ти мерное фазовое пространство.

Итак, каждая система имеет свое фазовое пространство.

Вероятность реализации различных состояний системы есть функция координат и импульсов этой системы. Поскольку координаты и импульсы частиц системы меняются непрерывным образом, то фазовые точки, соответствующие изменению координат от q_i до $q_i + dq_i$ и импульсов в пределах от p_i до $p_i + dp_i$, лежат в бесконечно малом элементе фазового пространства (фазовом объеме) $d\Gamma = d\Gamma_q \cdot d\Gamma_p$ (произведение координатной и импульсной частей объема).

Например, для одной частицы элемент фазового объема равен $d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$.

Для системы, состоящей из n частиц соответствующий элементарный фазовый объем:

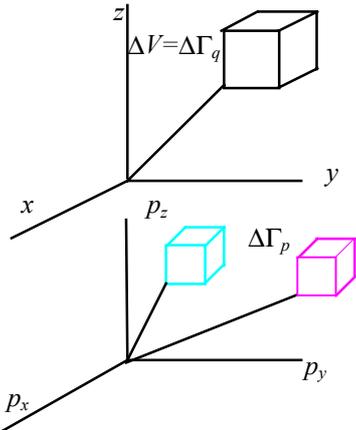
$$d\Gamma = d\Gamma_q \cdot d\Gamma_p = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dp_{2x} dp_{2y} dp_{2z} \dots dp_{nx} dp_{ny} dp_{nz}. \quad (5.1)$$

Найдем вероятность dP реализации состояний, изображаемых фазовыми точками этого элемента фазового пространства, т.е. вероятность того, что координаты и импульсы частиц системы имеют значения, лежащие в заданных бесконечно малых интервалах $q_i \div q_i + dq_i$ и $p_i \div p_i + dp_i$, соответственно.

Рассмотрим эту задачу применительно к идеальному газу.

Если пространство, в занимаемом газом объеме V однородно и изотропно, то вероятность нахождения частицы в малом объеме $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$, принадлежащем объему V , в силу равновероятности нахождения

частицы в любой точке пространства, определяется как $P \sim \frac{\Delta V}{V}$, где ΔV - координатная часть элемента фазового пространства, V - весь объем.



В идеальном газе можно следить за состоянием одной частицы в течение длительного времени (и определить Δt_i в каждом i – состоянии) или следить сразу за всем коллективом и считать, сколько частиц попало в заданный элемент фазового объема в данный момент времени. Итак, для координатной части вероятность: $dP \sim dxdydz$ (если нет внешнего поля).

При определении фазового объема необходимо помнить, что энергия замкнутой системы постоянна

$$W = const = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}, \quad (5.2)$$

и это условие накладывает ограничения на импульсную часть элемента фазового объема.

Искомую вероятность можно записать как

$$dP = \rho(q_1, q_2, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) d\Gamma, \quad (5.3)$$

где функцию $\rho(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) = \rho(q, p) = \rho$, имеющую смысл плотности вероятности в фазовом пространстве, называют *функцией статистического распределения* (или функцией распределения) данной системы.

Такое определение вероятности справедливо для любой квазизамкнутой системы.

Таким образом, наша задача теперь сводится к нахождению функции распределения $\rho(q, p)$.

5.2. Свойства функции распределения.

Рассмотрим основные свойства функции распределения.

1) Функция распределения должна удовлетворять условию нормировки:

$$\int_{\Gamma} \rho(p, q) d\Gamma = 1, \quad (5.4)$$

где интегрирование ведется по всему фазовому объему.

2) Средние значения определяются: если теперь имеем некоторую физическую величину

$f(p, q) = f(x_1, y_1, z_1, \dots, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots)$, то для среднего значения этой величины получаем:

$$\langle f \rangle = \int_{\Gamma} f(p, q) \rho(p, q) d\Gamma. \quad (5.5)$$

3) Свойство стационарности.

Предположим, что мы наблюдаем некоторую подсистему в течение весьма длительного промежутка времени. Разобьем этот промежуток времени на очень большое (в пределе бесконечное) количество одинаковых малых интервалов, разделенных моментами времени t_1, t_2, \dots . В каждый из этих моментов рассматриваемая подсистема изображается в её фазовом пространстве точками, скажем A_1, A_2, \dots . Совокупность полученных точек распределится в фазовом пространстве с плотностью (количество фазовых точек в каждой единице объема этого пространства), пропорциональной значению функции распределения $\rho(p, q)$, определяющей вероятности различных состояний подсистемы.

Однако вместо того, чтобы рассматривать точки, изображающие состояние одной подсистемы в различные моменты времени t_1, t_2, \dots , можно формально ввести в рассмотрение очень большое число (в пределе бесконечное – столько подсистем, сколько моментов времени t_1, t_2, \dots) совершенно одинаковых подсистем, находящихся в некоторый момент времени в состояниях A_1, A_2, \dots .

Т.е., вместо того, чтобы рассматривать состояние одной и той же подсистемы в разные моменты времени, можно рассматривать совокупность одинаковых подсистем (статистический ансамбль), находящихся одновременно в разных состояниях, фазовые точки которых распределены в фазовом пространстве согласно с функцией распределения $\rho(p, q)$.

Будем теперь следить за дальнейшим передвижением фазовых точек, изображающих состояния этих подсистем, в течение не слишком большого промежутка времени – такого, чтобы квазизамкнутую подсистему можно было с достаточной точностью рассматривать как замкнутую.

Передвижение фазовых точек будет происходить согласно уравнениям механики, содержащим координаты и импульсы частиц подсистемы.

По истечении времени Δt состояния всех одновременно рассматриваемых подсистем изменятся в соответствии с законами механики, совпав при этом с состояниями исходной подсистемы в моменты $t_1 + \Delta t$, $t_2 + \Delta t$..., и поэтому будут изображены в фазовом пространстве точками, распределенными с той же плотностью $\rho(p, q)$. Т.е. обе совокупности точек подчиняются одной и той же функции распределения. Это свойство квазизамкнутых систем называется свойством стационарности статистического распределения.

Чисто формально это передвижение фазовых точек можно рассматривать как стационарное течение несжимаемой жидкости в $2s$ – мерном фазовом пространстве и применить к нему уравнение непрерывности, выражающее неизменность общего числа частиц (здесь – фазовых точек) жидкости.

Обычное уравнение непрерывности имеет вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0. \quad (5.6)$$

Уравнение (5.6) определяет баланс вещества внутри кубика объемом $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$ в окрестности точки x, y, z в момент времени t , т.е. рассматривается приход и уход вещества через каждую пару параллельных граней кубика.

Если рассматривать таким же образом движущиеся фазовые точки в $2s$ – мерном пространстве, то можно аналогично записать

$$\frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial t} + \text{Div}(\rho \vec{v}) = 0, \quad (5.7)$$

$$\frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial t} + \vec{v} \text{Div}(\rho) + \rho \text{Div}(\vec{v}) = 0, \quad \frac{d\rho(q, p, t)}{dt} = \frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial t} + \vec{v} \text{Div}(\rho)$$

или

$$\frac{d\rho(q, p, t)}{dt} + \rho \text{Div}(\vec{v}) = 0, \quad (5.8)$$

где $\frac{d\rho}{dt}$ – скорость изменения плотности $\rho(q, p, t)$ вблизи движущейся фазовой точки, а Div – символ $2s$ – мерной дивергенции.

С помощью несложных формальных преобразований (оставим их для курса теоретической физики) доказывается, что в нашем случае

$$\text{Div} \vec{v} = 0, \quad (5.9)$$

т.е. изображающие точки в фазовом пространстве движутся в фазовом пространстве как *несжимаемая жидкость*. Совместно из уравнений (5.8) и (5.9) следует, что плотность $\rho(q, p, t)$ в изображающей точке, движущейся вдоль фазовой траектории, остается *постоянной*. Отсюда следует, что объем $d\Gamma$, содержащий заданное число членов ансамбля dN , при их движении остается постоянным, хотя его форма, вообще говоря, меняется. Последнее утверждение остается справедливым и для конечного объема фазового пространства, содержащего заданное число членов ансамбля.

Сформулированные выше эквивалентные утверждения составляют содержание теоремы Лиувилля.

Теорема Лиувилля (J.Liouville, 1838): **всякий объем фазового пространства при своем движении соответственно изменению состояния системы остается по величине неизменным.**

Т.о.,

$$\int_{\Gamma} d\Gamma = \text{const}, \quad (5.10)$$

и здесь интегрирование относится к той движущейся области фазового пространства, которую занимают точки первоначально выбранной области. Другими словами, если в начальный момент времени фазовые точки q_i, p_i непрерывно заполняли некоторую область Γ в фазовом пространстве, а с течением времени перешли в другую область Γ_t этого пространства, то, согласно теореме Лиувилля, соответствующие фазовые объемы ($2s$ – мерные интегралы, где s – число степеней свободы системы) равны между собой:

$$\int_{\Gamma} dq dp = \int_{\Gamma_t} dq dp = \int_{\Gamma} d\Gamma = \text{const}. \quad (5.11)$$

Из теоремы Лиувилля непосредственно следует, что функция распределения должна выражаться лишь через такие комбинации переменных p, q , которые при движении замкнутой подсистемы остаются постоянными. Этому условию удовлетворяют механические инварианты, т.е. величины, не зависящие от времени, или интегралы движения. Тогда можно сказать, что функция распределения $\rho(q, p)$, являясь функцией механических инвариантов, сама есть интеграл движения.

Если учесть, что распределение ρ для совокупности двух подсистем согласно теореме об умножении вероятностей равно произведению функций распределения ρ_1 и ρ_2 этих подсистем в отдельности:

$\rho = \rho_1 \rho_2$, то аддитивным интегралом движения должен быть логарифм функции распределения

$$\ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2,$$

который выражается через, опять-таки, аддитивные механические инварианты.

Такие интегралы движения хорошо известны – это энергия, три компоненты вектора импульса и три компоненты момента импульса.

Т.о., значения аддитивных интегралов движения – энергии, импульса и момента импульса – полностью определяют статистические свойства замкнутой системы, т.е. статистические распределения любых её подсистем и средние значения физических величин.

Заметим, что импульс и момент импульса замкнутой системы связаны с её движением как целого: равномерным поступательным движением и равномерным вращением. Если представить систему, заключенной в твердый «ящик» (газ в сосуде) и использовать систему координат, в которой «ящик» покоится, то импульс и момент импульса системы можно вообще исключить из рассмотрения. Тогда единственным аддитивным интегралом движения остается энергия, причем наличие «ящика» на статистических свойствах подсистем не скажется. Поэтому можно сказать, что статистическое состояние системы, совершающей заданное движение, зависит только от её энергии. Благодаря этому энергия приобретает в статистике совершенно исключительное значение.

Т.о., для любой квазизамкнутой системы функция распределения $\rho(q, p)$, описывающая статистическое состояние системы, зависит только от энергии.

Для одной молекулы можно записать:

$$\rho(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \rho\{W(x, y, z, p_x, p_y, p_z)\}. \quad (5.12)$$

Для идеального газа энергия 1 молекулы: $W(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$.

В общем случае W – это полная энергия квазизамкнутой системы, включающая поступательную, вращательную и колебательные энергии, а также потенциальную энергию.

Функция распределения по энергиям.

Учитывая определяющую роль энергии, естественно перейти от определения вероятности попадания молекулы в объем $d\Gamma = d\Gamma_q d\Gamma_p = d\Gamma_r d\Gamma_p$ к нахождению вероятности для молекулы рассматриваемой системы иметь энергию W .

Начнем, как мы обычно поступаем, с решения задачи для системы, представляющей собой идеальный газ, т.е. совокупность молекул, взаимодействиями между которыми можно пренебречь.

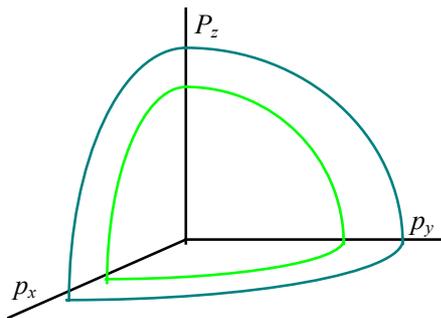
5.3. Идеальный газ.

В этом случае нет необходимости рассматривать пространственную часть объема фазового пространства $d\Gamma_r$, т.к. энергия системы не является функцией координат.

Будем искать вероятность состояния молекулы с энергией, лежащей в интервале от W до $W + dW$.

Энергия частицы может быть представлена как $W = \frac{p^2}{2m} = \frac{mv^2}{2}$.

Для определенных значений скорости v , или импульса p , область фазового пространства, соответствующая диапазону энергий $W \div W + dW$, имеет вид тонкого шарового слоя, радиусом $p = \sqrt{2mW}$.



Вероятность того, что энергия молекулы принадлежит диапазону значений $W \div W + dW$, определяется по теореме сложения вероятностей как

$$dP(W) = \int_{p \rightarrow p+dp} \rho\{W(p_x, p_y, p_z)\} dp_x dp_y dp_z, \quad (5.13)$$

где интегрирование ведется по шаровому слою от p до $p + dp$. Поскольку рассматриваемый шаровой слой очень тонкий (в его пределах W практически не меняется), то значение функции распределения ρ внутри него можно считать постоянным, и вынести ρ из-под знака интеграла:

$$dP(W) = \rho(W) \cdot \int_{p \rightarrow p+dp} d\Gamma_p = \rho(W) \cdot d\Gamma_W \quad (5.14)$$

Здесь $d\Gamma_p = dp_x dp_y dp_z$, а $d\Gamma_W = \int_{p \rightarrow p+dp} d\Gamma_p$ - объем шарового слоя с радиусом p . Вычислим его.

Объем шара радиусом p находится по хорошо известной формуле

$$\Gamma_{\text{шар}} = \frac{4}{3} \pi p^3 = \frac{4}{3} \pi (2mW)^{3/2}.$$

Отсюда объем соответствующего шарового слоя:

$$d\Gamma_{\text{шар}} = 4\pi p^2 dp.$$

Выразим этот объем через энергию:

$$d\Gamma_W = \frac{d\Gamma_{\text{шар}}}{dW} dW = 4\pi p^2 \frac{dp}{dW} dW, \quad (5.15)$$

где $d\Gamma_W$ - число состояний (единичных элементов фазового объема) с энергией между W и $W + dW$.

Учитывая, что $p = \sqrt{2mW}$, находим из (5.14) и (5.15) для молекулы идеального газа вероятность иметь энергию в интервале значений от W до $W + dW$:

$$dP(W) = 4\pi m^{3/2} \sqrt{2W} \cdot \rho(W) dW = \rho_W(W) dW, \quad (5.16)$$

где $\rho_W(W)$ - новая функция распределения молекул по энергиям:

$$\rho_W(W) = 4\pi m^{3/2} \rho(W) \sqrt{2W}. \quad (5.17)$$

Примечание 1. Важно отличать друг от друга функции распределения, обозначенные $\rho(W)$ и $\rho_W(W)$:

1) функция $\rho(W) = \rho\{W(q, p)\}$ определяет плотность вероятности микросостояния (обнаружить систему с заданной энергией W в единице фазового объема с координатами q и импульсами p), это есть *микрораспределение*;

2) функция $\rho_W(W)$ представляет собой плотность вероятности обнаружить систему в состоянии с заданной энергией W при всех возможных значениях координат q и импульсов p , соответствующих этой энергии (шаровой слой в фазовом пространстве), иначе, это есть *макрораспределение*.

Примечание 2. Если функция микрораспределения $\rho(W) = \rho\{W(q, p)\}$ определена в пространстве скоростей

(т.е. $W = \frac{mv^2}{2}$), то вероятность иметь энергию в интервале от W до $W + dW$ для молекулы идеального газа равна

$$dP(W) = 4\pi m^{-3/2} \sqrt{2W} \cdot \rho(W) dW = \rho_W(W) dW.$$

5.4. Зависимость функции микрораспределения $\rho(W)$ от энергии.

Используя вероятностные соображения, можно найти явный вид зависимости функции $\rho(W)$ от энергии. Выделим в рассматриваемой системе (снова обратимся к идеальному газу) подсистему из двух молекул (невзаимодействующих). Энергия такой подсистемы - аддитивная величина:

$$W = W_1 + W_2. \quad (5.18)$$

Функция распределения подсистемы по теореме умножения вероятностей равна

$$\rho(W) = \rho(W_1) \cdot \rho(W_2), \quad (5.19)$$

т.е. функция распределения выделенной подсистемы есть не аддитивная величина. Поскольку всегда удобнее работать с аддитивными величинами, можно ввести в рассмотрение логарифм функции распределения по энергиям от энергии:

$$\ln \rho(W) = \ln \rho(W_1) + \ln \rho(W_2), \quad (5.20)$$

который есть уже величина аддитивная.

Т.о., при описании сложной системы, состоящей из слабовзаимодействующих подсистем должны суммироваться их энергии и логарифмы функций распределения, являющиеся аддитивными величинами. Однако выражения (5.18) и (5.20), описывающие свойства одной и той же системы можно совместить только в том случае, когда логарифм функции распределения $\ln \rho(W)$ является линейной функцией энергии W :

$$\ln \rho(W) = \alpha + \beta W, \quad (5.21)$$

где α и β - неизвестные пока постоянные.

Итак, общий вид функции распределения $\rho(W)$ имеет вид:

$$\rho(W) = \text{const} \cdot e^{\beta W}. \quad (5.22)$$

5.5. Произвольная макроскопическая квазизамкнутая подсистема.

Проведем рассуждения, аналогичные приведенным выше, применительно к произвольному макроскопическому телу (неидеальные газы, твердое тело).

Мысленно разбивая систему на квазизамкнутые макроскопические подсистемы, представим полную энергию любой подсистемы как сумму энергий образующих её отдельных частиц (молекул):

$$W = \sum_i W_i, \quad (5.23)$$

где теперь под W_i мы понимаем как кинетическую, так и потенциальную энергии частиц.

При этом энергия подсистемы есть функция координат и импульсов всех образующих её частиц $W = W(q, p)$, где $q = x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots$ и $p = p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, p_{2x}, p_{2y}, p_{2z}, \dots$

Мы знаем, что вероятность нахождения подсистемы в элементе объема $d\Gamma$ многомерного фазового пространства определяется как

$$dP(q, p) = \rho(q, p) d\Gamma \quad (5.24)$$

Здесь

$$d\Gamma = d\Gamma_q d\Gamma_p = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \dots dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dp_{2x} \dots -$$

дифференциал $2s$ (или $6N$) порядка, где s – число степеней свободы (N – число частиц).

Из стационарности функции распределения $\rho(q, p)$ следует, что она зависит лишь от интегралов движения, а именно от энергии. Поэтому

$$\rho\{W(q, p)\} = \rho\{W(x_1, y_1, z_1, \dots, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots)\} \quad (5.25)$$

Функция $\rho\{W(q, p)\} \equiv \rho(W)$ – микрораспределение, определяющее нахождение системы в состоянии с заданной энергией при определенных значениях компонент координаты и импульса.

Найдем теперь, как мы это делали для одной молекулы идеального газа, вероятность состояния системы, которое определяется только заданием энергетического интервала $W \div W + dW$ при всех возможных значениях компонент координаты и импульса, т.е. перейдем к макрораспределению $\rho_W(W)$.

Вероятность состояния системы с энергией от W до $W + dW$ определяется как

$$dP(W) = \int_{W \div W + dW} \rho\{W(x_1, y_1, z_1, \dots, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots)\} d\Gamma. \quad (5.26)$$

Значениям энергии, заключенным в интервале $W \div W + dW$, в многомерном фазовом пространстве $\{q, p\}$ соответствует “шаровой слой”, содержащий все множество фазовых (изображающих) точек всех возможных значений компонент обобщенных координат и импульсов, при которых рассматриваемая подсистема обладает энергией от W до $W + dW$.

Поскольку рассматривается тонкий “шаровой слой”, то внутри его можно считать функцию $\rho\{W(q, p)\}$ постоянной и вынести из-под знака интеграла.

Далее, вводя объем многомерного шарового слоя $d\Gamma_W$ как

$$d\Gamma_W = \int_{W \div W + dW} d\Gamma, \quad (5.27)$$

можем записать

$$dP(W) = \rho(W) \cdot \int_{W \rightarrow W+dW} d\Gamma = \rho(W) d\Gamma_W.$$

Заметим, интеграл (7.27) берется по $2s - 1$ (или по $6N - 1$) переменным, поэтому $d\Gamma_W$ - уже дифференциал первого порядка.

Как и в предыдущем параграфе (при рассмотрении идеального газа), свяжем дифференциал $d\Gamma_W$ с соответствующим приращением энергии dW и введём функцию макрораспределения $\rho_W(W)$ подсистемы по энергиям:

$$d\Gamma_W = \frac{\partial \Gamma_W}{\partial W} dW. \quad (5.28)$$

Тогда

$$dP(W) = \rho(W) \frac{\partial \Gamma_W}{\partial W} dW = \rho_W(W) dW, \quad (5.29)$$

Или

$$\rho_W(W) = \rho(W) \frac{\partial \Gamma_W}{\partial W}. \quad (5.30)$$

Условие нормировки записывается как

$$\int_{\text{по всем } W} dP(W) = \int_{\text{по всем } W} \rho_W(W) dW = \int_{\text{по всем } W} \rho(W) \frac{\partial \Gamma_W}{\partial W} dW = 1. \quad (5.31)$$

Еще раз отметим существо различия между используемыми функциями микрораспределения $\rho(W)$ и макрораспределения $\rho_W(W)$.

Можно сказать, что

$\rho(W) = \rho\{W(q, p)\}$ - плотность вероятности иметь энергию в интервале от W до $W + dW$ системе, находящейся в единице фазового объема,

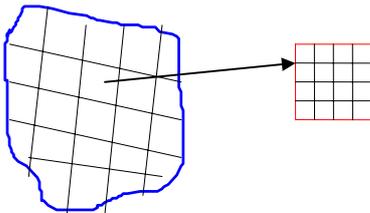
$$\rho_W(W) = \rho(W) \frac{\partial \Gamma_W}{\partial W} - \text{плотность вероятности иметь энергию в}$$

интервале от W до $W + dW$ системе, находящейся в любой точке всего объема фазового пространства. (Пример с мишенью).

Прежде, чем приступить к нахождению явного вида функции распределения $\rho(W)$ для произвольной квазизамкнутой равновесной макроскопической системы, как мы это сделали для идеального газа, определим параметры, используемые при статистическом подходе к описанию таких систем.

5.6. Флуктуации энергии.

Ранее мы установили, важное свойство аддитивных величин, характеризующих поведение макроскопических квазизамкнутых подсистем: их флуктуации в состоянии равновесия малы $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$, где N - число маленьких подсистем (или число частиц). Поэтому средние значения таких величин позволяют описывать состояния системы.



Поскольку статистическое поведение и свойства замкнутой (квазизамкнутой) системы определяются *аддитивным интегралом движения - энергией*, покажем теперь, что аналогично состояние замкнутой (квазизамкнутой) системы в состоянии равновесия может быть охарактеризовано средним значением $\langle W \rangle$ её энергии W .

Разобьем квазизамкнутую подсистему на множество более мелких одинаковых квазизамкнутых подсистем (каждая из них слабо взаимодействует с окружением). Пусть число таких подсистем N . Тогда энергия подсистемы равна сумме энергий более мелких подсистем:

$$W = \sum_{i=1}^N \epsilon_i. \quad (5.32)$$

Для оценки средней энергии подсистемы можем принять, что средние энергии $\langle \mathcal{E} \rangle$ малых подсистем одинаковы, поскольку мы разбивали систему на *одинаковые* малые подсистемы. Тогда

$$\langle W \rangle = N \cdot \langle \mathcal{E} \rangle. \quad (5.33)$$

Сосчитаем теперь среднюю квадратичную флуктуацию рассматриваемой подсистемы, воспользовавшись соотношениями (5.32) и (5.33)

$$\langle (\Delta W)^2 \rangle = \langle (W - \langle W \rangle)^2 \rangle$$

Для упрощения процедуры расчета рассмотрим сначала совокупность двух малых подсистем с энергиями \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 , а затем используем полученный результат, распространив его на произвольное число малых подсистем.

$$\begin{aligned} \langle (\Delta W)^2 \rangle &= \langle (W - \langle W \rangle)^2 \rangle = \langle [(\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2) - (\langle \mathcal{E}_1 \rangle + \langle \mathcal{E}_2 \rangle)]^2 \rangle = \langle (\Delta \mathcal{E}_1 + \Delta \mathcal{E}_2)^2 \rangle = \\ &= \langle (\Delta \mathcal{E}_1)^2 + 2\Delta \mathcal{E}_1 \Delta \mathcal{E}_2 + (\Delta \mathcal{E}_2)^2 \rangle = \langle (\Delta \mathcal{E}_1)^2 \rangle + \langle (\Delta \mathcal{E}_2)^2 \rangle + 2\langle \Delta \mathcal{E}_1 \Delta \mathcal{E}_2 \rangle. \end{aligned}$$

В силу квазинеzáвисимости малых подсистем

$$\langle \Delta \mathcal{E}_1 \Delta \mathcal{E}_2 \rangle = \langle \Delta \mathcal{E}_1 \rangle \langle \Delta \mathcal{E}_2 \rangle = 0.$$

$\langle \Delta \mathcal{E}_i \rangle = 0$, поскольку отклонения энергии малой подсистемы от среднего в стороны меньших и больших значений равновероятны. Тогда получаем

$$\langle (\Delta W)^2 \rangle = \langle (\Delta \mathcal{E}_1)^2 \rangle + \langle (\Delta \mathcal{E}_2)^2 \rangle.$$

Аналогично запишем теперь среднюю квадратичную флуктуацию для разбиения на N малых подсистем.

$$\langle (\Delta W)^2 \rangle = \langle (W - \langle W \rangle)^2 \rangle = \left\langle \left(\Delta \sum_{i=1}^N \mathcal{E}_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta \mathcal{E}_i)^2 \rangle. \quad (5.34)$$

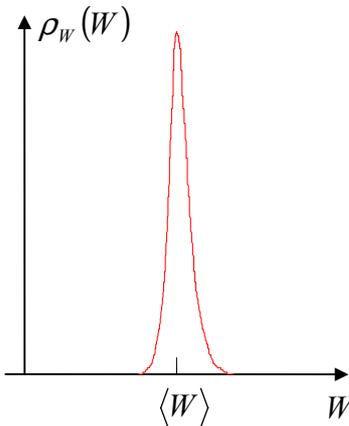
Воспользуемся еще раз тем, что малые подсистемы примерно одинаковы, положив, что флуктуации в них в среднем также имеют одинаковые величины:

$$\langle (\Delta W)^2 \rangle \approx N \langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle \quad (5.35)$$

Тогда для относительной квадратичной флуктуации получаем:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta W)^2 \rangle}}{\langle W \rangle} = \frac{\sqrt{N \langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle}}{N \langle \mathcal{E} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sqrt{\langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle}}{\langle \mathcal{E} \rangle}. \quad (5.36)$$

Как видно из этого соотношения, при больших N относительные флуктуации ничтожно малы. Т.е. как и для распределения молекул по объему квазизамкнутая система живет подавляющую часть времени в состоянии с энергией, близкой к средней. Иначе, энергия равновесной подсистемы W практически постоянна во времени и равна своему среднему значению: $W = \langle W \rangle$.



Это означает, что функция распределения имеет резкий пик при $W = \langle W \rangle$ и качественную зависимость, изображенную на рисунке.

Заметную величину $\rho_W(W)$ имеет только при ничтожно малых отклонениях W от $W = \langle W \rangle$; при заметных отклонениях W от $\langle W \rangle$ плотность вероятности становится практически равной нулю:

$$\rho_W \approx 0.$$

Это означает, что любая квазизамкнутая система почти все время проводит в очень небольшой части фазового пространства, соответствующей энергии W вблизи $\langle W \rangle$. Эту область можно оценить, исходя из того, что площадь под кривой равна единице (площадь прямоугольника высотой, равной значению $\rho_W(\langle W \rangle)$ в точке максимума, и шириной ΔW на его полувысоте):

$$\rho_W(\langle W \rangle) \cdot \Delta W \approx 1, \quad (5.37)$$

8.2. Фазовый объем и статистический вес.

По порядку величины интервал энергий ΔW , в котором лежат малые допустимые отклонения энергии подсистемы от своего среднего значения, совпадает со средней квадратичной флуктуацией $\sqrt{\langle(\Delta W)^2\rangle}$, т.е. мал.

Поэтому для оценки объема фазового пространства, в котором рассматриваемая подсистема проводит подавляющую часть времени, можно в функцию распределения по энергиям поставить среднее значение энергии:

$$\begin{aligned}\rho_W(\langle W \rangle) &= \rho(\langle W \rangle) \frac{\int_{W+\langle W \rangle}^{W+\langle W \rangle+dW} d\Gamma}{dW} = \rho(\langle W \rangle) \frac{d\Gamma_W}{dW}, \\ \rho(\langle W \rangle) \frac{d\Gamma_W}{dW} \Delta W &\equiv \rho(\langle W \rangle) \cdot \Delta\Gamma_W = 1,\end{aligned}\quad (5.38)$$

где $\Delta\Gamma_W = \frac{d\Gamma_W}{dW} \Delta W$.

Значение $\frac{d\Gamma_W}{dW}$ характеризует число состояний, приходящихся на единичный энергетический интервал, а $\Delta\Gamma_W$ — та часть фазового пространства, в которой интересующая нас подсистема с энергией $\langle W \rangle$ проводит почти все время.

Т.о., мы вернулись к фазовому объему “шарового” слоя $\Delta\Gamma_W$ (но более толстого — здесь стоит ΔW).

Объем $\Delta\Gamma_W$ несет информацию о полном числе микроскопических состояний подсистемы, которые реализуют макроскопическое состояние равновесной подсистемы с энергией $\langle W \rangle$.

Ранее мы ввели понятие статистического веса и определили его как число микросостояний реализующих данное макросостояние. При статистическом описании тепловых свойств тел в фазовом пространстве роль *статистического веса* играет *фазовый объем* $\Delta\Gamma_W$. Этот объем тем больше, чем больше число микроскопических реализаций макроскопического состояния подсистемы с энергией $\langle W \rangle$.

Естественно попытаться установить связь между статистическим весом, характеризующим макросостояние подсистемы, и объемом $\Delta\Gamma_W$ фазового пространства.

Статистический вес — величина безразмерная, а фазовый объем $\Delta\Gamma_W$ — размерная величина (имеет размерность действия — \hbar). Поэтому определим статистический вес макроскопического состояния $\Delta\Omega(\langle W \rangle)$ как величину, пропорциональную фазовому объему $\Delta\Gamma_W$:

$$\Delta\Omega(\langle W \rangle) = \alpha \Delta\Gamma_W \quad (5.39)$$

где α — размерный коэффициент пропорциональности.

Если теперь подсистему с энергией $\langle W \rangle$ разбить на подсистемы меньшего размера, то состояние каждой малой подсистемы будет определяться ее средней энергией $\langle \varepsilon_i \rangle$. В свою очередь, для каждой малой подсистемы можно определить статистический вес $\Delta\Omega_i(\langle \varepsilon_i \rangle)$ ее макросостояния, характеризуемого энергией $\langle \varepsilon_i \rangle$.

Так как малые подсистемы статистически независимы, то энергия рассматриваемой подсистемы определяется как

$$\langle W \rangle = \sum_i \langle \varepsilon_i \rangle,$$

а её статистический вес находится по теореме об умножении вероятностей (мультипликативная величина) как

$$\Delta\Omega(\langle W \rangle) = \Delta\Omega_1(\langle \varepsilon_1 \rangle) \Delta\Omega_2(\langle \varepsilon_2 \rangle) \cdot \dots \cdot \Delta\Omega_i(\langle \varepsilon_i \rangle) \cdot \dots, \quad (5.40)$$

поскольку состояние с энергией $\langle W \rangle$ рассматриваемой подсистемы реализуется в том случае, когда состояния всех малых подсистем одновременно определяются своими средними значениями энергии.

8.3. Энтропия.

Очевидно, что и в этом случае для характеристики макроскопического состояния подсистемы нам следует воспользоваться аддитивной величиной, а именно: $\ln \Delta\Omega(\langle W \rangle)$.

Таким способом в статистической физике вводится *энтропия подсистемы*:

$$S(\langle W \rangle) = \ln \Delta\Omega(\langle W \rangle). \quad (5.41)$$

Поскольку число микросостояний, реализующих данное макросостояние, всегда не меньше единицы, то *энтропия* любой системы (подсистемы) *не может быть отрицательной*.

Термин *энтропия*, как мы уже знаем, был введен Клаузиусом и на греческом языке он означает “превращение”.

Дадим следующее статистическое толкование понятию энтропия.

Энтропия, как и фазовый объем $\Delta\Gamma_W$, характеризует число микроскопических реализаций термодинамического состояния (макросостояния) подсистемы. Очевидно, что чем большим числом равновероятных способов реализуется термодинамическое состояние, тем чаще подсистема попадает в это макросостояние. Поэтому, согласно принципу Больцмана, вероятность системе оказаться в каком-либо макросостоянии тем больше, чем больше энтропия (статвес) этого состояния.

Число микроскопических реализаций термодинамического состояния растет с увеличением степени беспорядка в подсистеме. Поэтому говорят, что *энтропия является мерой степени беспорядка в подсистеме*.

Подставляя в уравнение (5.41) выражение (5.39), находим связь между энтропией подсистемы S и её фазовым объемом $\Delta\Gamma_W$:

$$S(\langle W \rangle) = \ln(\alpha \Delta\Gamma_W). \quad (5.42)$$

Примечание 1. Поскольку $\Delta\Gamma_W$ – размерная величина, в выражение для энтропии входит постоянная $N \ln \alpha$ (N – число частей подсистемы), т.е. произвольная постоянная. Поэтому энтропия, как в термодинамике, так и в статистике определяется с точностью до произвольной постоянной.

Для любой i -ой подсистемы фазовый объем может быть выражен через её энтропию:

$$\Delta\Gamma_i(\langle \varepsilon_i \rangle) = \frac{1}{\alpha} \exp[S_i(\langle \varepsilon_i \rangle)]. \quad (5.43)$$

Тогда вероятность нахождения малой подсистемы в макроскопическом состоянии с энергией в интервале $\Delta\varepsilon_i$ вблизи $\langle \varepsilon_i \rangle$ пропорциональна

$$\Delta P_i \sim \exp[S_i(\langle \varepsilon_i \rangle)].$$

Энтропия большой подсистемы, статвес которой равен произведению статистических весов малых подсистем

$$\Delta\Omega(\langle W \rangle) = \Delta\Omega_1(\langle \varepsilon_1 \rangle) \Delta\Omega_2(\langle \varepsilon_2 \rangle) \cdot \dots, \quad (5.44)$$

может быть найдена как сумма энтропий малых подсистем:

$$\ln \Delta\Omega(\langle W \rangle) = \ln \Delta\Omega_1(\langle \varepsilon_1 \rangle) + \ln \Delta\Omega_2(\langle \varepsilon_2 \rangle) + \dots, \quad (5.45)$$

или

$$S(\langle W \rangle) = S_1(\langle \varepsilon_1 \rangle) + S_2(\langle \varepsilon_2 \rangle) + \dots \quad (5.46)$$

Итак, энтропия равновесного тела равна сумме энтропий его малых равновесных частей.

Энтропия - *аддитивная величина*. А мы знаем, что флуктуации аддитивных величин малы $\sim \frac{1}{N^{1/2}}$, где N – число малых равновесных подсистем, составляющих большую подсистему. Следовательно, для энтропии флуктуации также малы $\sim \frac{1}{N^{1/2}}$.

Из свойства аддитивности следует, что энтропия, помимо энергии W , зависит от объема тела V , но не зависит от формы тела, т.к. изменение формы тела – это только перестановка его частей, соответствующая перестановке слагаемых в сумме энтропий отдельных малых подсистем. Т.о., получаем для энтропии ту же функциональную зависимость, что и в термодинамике:

$$S = S(W, V), \quad (5.47)$$

т.е. макроскопическое состояние тела определяется всего двумя параметрами: его энергией W и объемом V .

Малое изменение макроскопического состояния тела сопровождается малым изменением энтропии dS , которое определяется суммой:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial W} \right)_V dW + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_W dV, \quad (5.48)$$

где первое слагаемое – приращение энтропии за счет изменения энергии тела, второе – за счет изменения объема тела.

Примечание 2. Энтропия, определяемая соотношением (5.41)

$$S = \ln \Delta \Omega$$

безразмерна. Поэтому абсолютная температура будет иметь размерность энергии

$$[T] = \frac{[W]}{[S]} = [W].$$

Как отмечалось, энергетические (кинетические) единицы температуры являются наиболее естественными, вытекающими из современных представлений о теплоте. Однако в современной физике широко пользуются искусственно построенными шкалами температур. Связь между кинетической и абсолютной термодинамической температурами имеет вид

$$\theta = kT,$$

где k – постоянная Больцмана.

Чтобы сохранить вид термодинамических соотношений и избежать появления в них постоянной k , можно, используя произвол в определении энтропии, одновременно с заменой единиц измерения температуры

произвести замену $S = \frac{S}{k}$.

Тогда энтропия определяется выражением

$$S(\langle W \rangle) = k \ln \Delta \Omega(\langle W \rangle)$$

и приобретает размерность постоянной Больцмана.

1.9. Закон возрастания энтропии. Обратимые и необратимые процессы.

9.1. Возрастание энтропии - II начало термодинамики.

Пусть неравновесная замкнутая система обладает энергией W . Разобьем эту систему на квазизамкнутые макроскопические подсистемы с энергиями \mathcal{E}_i . Тогда

$$W = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \dots + \mathcal{E}_i + \dots = const. \quad (5.49)$$

Малые подсистемы достигают равновесия быстрее, чем большие. Поэтому возможна ситуация, когда каждая из малых подсистем достигла своего равновесия, но между подсистемами равновесия еще нет. Большая система при этом не равновесна.

Макроскопическое состояние каждой квазизамкнутой равновесной подсистемы описывается вероятностью ΔP_i и может быть выражено через энтропию этой подсистемы $S_i(\langle \mathcal{E}_i \rangle)$.

Рассматриваемое состояние всей неравновесной системы описывается вероятностью ΔP_W , которая находится по теореме об умножении вероятностей как произведению всех ΔP_i :

$$\Delta P_W \sim \Delta P_1 \cdot \Delta P_2 \cdot \dots \cdot \Delta P_i \cdot \dots \quad (5.50)$$

$$\Delta P_W \sim \exp[S_1(\langle \mathcal{E}_1 \rangle) + S_2(\langle \mathcal{E}_2 \rangle) + \dots + S_i(\langle \mathcal{E}_i \rangle) + \dots]. \quad (5.51)$$

Здесь $\exp[S_i(\langle \mathcal{E}_i \rangle)]$ – быстро меняющаяся функция энергии $\langle \mathcal{E}_i \rangle$, а все остальные опущенные множители меняются слабо с энергией, и на фоне резкой экспоненциальной зависимости их можно считать постоянными.

Нас интересует процесс установления равновесия между подсистемами, приводящий замкнутую систему в равновесие. Поэтому средние энергии подсистем $\langle \mathcal{E}_i \rangle$ мы рассматриваем как переменные энергии, по которым устанавливается равновесие между подсистемами. Из выражения (5.51) следует, что наиболее вероятное равновесное состояние системы достигается при максимальном значении суммы энтропий подсистем, стоящих в показателе экспоненты. Т.е. если суммарная энтропия растет, то соответствующая вероятность ΔP_W растет очень быстро.

В рамках классической термодинамики нельзя получить информацию о скорости достижения равновесия (т.е. нельзя найти время релаксации). Однако можно установить общее направление процессов, которое

приводит к росту вероятности. Процессы, связанные с уменьшением энтропии, маловероятны, т.к. ΔP_W резко (по экспоненте) убывает.

Вывод: если замкнутая макроскопическая система находится в неравновесном состоянии, то наиболее вероятным следствием для нее будет монотонное возрастание энтропии.

Закон возрастания энтропии для замкнутых систем – это второе начало термодинамики:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0. \quad (5.52)$$

Второе начало было введено сначала Клаузиусом, а затем вероятностное толкование закона возрастания энтропии было дано Больцманом (1870).

Здесь уместно процитировать Больцмана: *всегда имеются флуктуационные состояния, соответствующие уменьшению энтропии, и поэтому чрезвычайно маловероятные. Вероятность их настолько мала, что для макроскопических тел эти флуктуации не наблюдаются.*

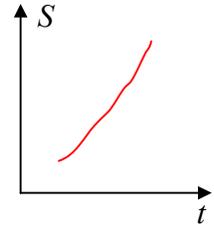
Во всех имеющихся в природе замкнутых системах энтропия никогда самопроизвольно не убывает, она увеличивается или остается постоянной $\frac{dS}{dt} \geq 0$. Закон возрастания энтропии (5.52) устанавливает определенное направление течения процессов в природе.

9.2. Обратимые и необратимые процессы.

Основываясь на законе возрастания энтропии все процессы, протекающие в макроскопических телах можно разделить на две группы.

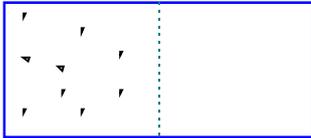
1) **Процессы, сопровождающиеся возрастанием энтропии замкнутой неравновесной системы, называются необратимыми.**

Для таких процессов $\frac{dS}{dt} > 0$. Текущие в обратном направлении процессы оказываются практически невозможными, т.к. они связаны с уменьшением энтропии.



Пример. Расширение газа в пустоту.

Пусть в одной половине сосуда, разделенного перегородкой, находится газ, а вторая половина сосуда вакууммирована. Если убрать перегородку, газ распространится на весь объем. В результате увеличения объема, занимаемого газом, увеличится число микроскопических состояний, реализующих любое из макроскопических состояний газа, т.е. энтропия возрастет. Самопроизвольный обратный процесс, при котором все молекулы газа соберутся в одной половине сосуда, практически невозможен, т.к. ему соответствует упорядоченное движение молекул газа в одну сторону, т.е.



уменьшение беспорядка, ведущее к уменьшению энтропии.

Необратимыми являются все процессы в телах, сопровождающиеся потерями энергии на теплообмен с окружающей средой.

Примеры: процессы с трением, выделением джоулева тепла (ток идет через сопротивление), передача тепла от более горячего к более холодному.

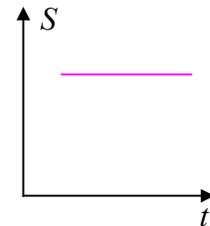
2) **Процессы, в которых энтропия замкнутой системы остается постоянной во времени, называются обратимыми.**

$$\frac{dS}{dt} = 0. \quad (5.53)$$

Квазистатические процессы – процессы бесконечно медленно протекающие во времени, так что в каждый момент времени система находится в равновесии. Поскольку в равновесном состоянии энтропия системы максимальна, то она и не изменяется в ходе процесса.

Поэтому возможен квазистатический процесс, текущий в обратном направлении.

Пример квазистатического процесса: медленное движение поршня в цилиндре с газом. Можно вернуть систему в исходное состояние, проходя ту же последовательность равновесных состояний.



Идеальные квазистатические процессы, естественно невозможно реализовать, поскольку всегда имеются потери, связанные, например, с трением или другими причинами. Тем не менее, представление об идеализированных квазистатических процессах очень важно, т.к. дает возможность правильного качественного, а зачастую и с хорошим приближением количественного описания состояния газа, используя малое число параметров – P, V, T .

Если замкнутая система образована телом и окружающей его средой, то энтропия системы определяется как

$$S = S_{\text{тела}} + S_{\text{среды}}.$$

В ходе квазистатического процесса энтропия тела может убывать, но при этом энтропия среды должна возрастать так, чтобы суммарная энтропия S системы была постоянной:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_{\text{тела}}}{dt} + \frac{dS_{\text{среды}}}{dt} = 0. \quad (5.54)$$

Квазистатический процесс можно реализовать и в теплоизолированном теле, в котором изменение состояния тела происходит под действием внешних сил. Такие процессы называются *адиабатическими*. Для адиабатических процессов

$$S_{\text{тела}} = \text{const} \text{ или } \frac{dS_{\text{тела}}}{dt} = 0.$$

Поскольку нет теплообмена, не происходит и изменения энтропии. Реализация адиабатического процесса трудна, т.к. он должен быть достаточно медленным, чтобы удовлетворять условию квазистатичности, а с другой стороны - достаточно быстрым, чтобы исключить теплообмен с окружающей средой.